



**I
N
A
O
E**

**CARACTERIZACIÓN FOTOELÉCTRICA DE COMPUESTOS
POLIMÉRICOS BASADOS EN POLIVINIL CARBAZOL MEDIANTE
REJILLAS DINÁMICAS.**

por:

M.C. Virginia Monserrat Camacho Pernas

Tesis sometida como requisito parcial
para obtener el grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS EN LA
ESPECIALIDAD DE ÓPTICA**

en el

**Instituto Nacional de Astrofísica,
Óptica y Electrónica
Marzo 2009
Tonantzintla, Puebla.**

Supervisada por:

Dr. Svetlana Mansurova
Investigador Titular del INAOE

Dr. Rubén Ramos García
Investigador Titular del INAOE

INAOE 2009

Derechos Reservados

El autor otorga al INAOE el permiso de reproducir y
distribuir copias de esta tesis en su totalidad o en partes



RESUMEN

Se desarrolló un modelo teórico que describe el proceso de formación de la rejilla de campo de carga espacial y de la corriente de la P-EMF en fotoconductores orgánicos monopolares, donde los principales parámetros de generación y transporte de carga (eficiencia cuántica de generación de portadores ϕ , movilidad μ y el coeficiente de difusión D) dependen del campo externo DC. El modelo se usó para explicar los resultados experimentales obtenidos en polímeros fotoconductores basados en polivinilcarbazole (PVK). Los datos experimentales en mezcla de dos ondas transitoria demuestran que la componente no desplazada de la rejilla de campo de carga espacial crece linealmente con el campo externo y tiene la amplitud cercana al campo eterno aplicado. Esto permite atribuirle a la rejilla de inducida por el mecanismo de deriva y descartar la saturación de impurezas. La componente desplazada de la rejilla a su vez también muestra el crecimiento aproximadamente lineal, pero en ausencia de saturación de impurezas su valor absoluto es inusualmente grande y se acerca a la amplitud de la componente no desplazada para $E_0 \approx 50 \text{ kV}/\mu\text{m}$. En cuanto al efecto P-EMF, encontramos que el efecto de la difusión anómala suprime las resonancias relacionadas con el fenómeno de las “rejillas corrientes” debido al aumento de la componente de la rejilla desplazada en fase $\pi/2$. Se propuso un método para la evaluación de la relación de Einstein entre el coeficiente de difusión D y la movilidad μ utilizando la corriente P-EMF. La razón de Einstein evaluada en nuestra muestra resultó ser aproximadamente 3 veces mayor que su valor convencional observado en cristales.

ABSTRACT

A theoretical model that describes the space charge formation and the photocurrent P-EMF in organic polymers, where the main parameters of generation and charge transport (quantum efficiency of generation ϕ , mobility μ and diffusion coefficient D) are field-dependent was developed. This model was used to explain most of the experimental features measured in PVK-based photorefractive polymers. Experimental results obtained in transient two-wave mixing shown that the non-shifted component of the space charge field grows linearly with the DC applied field and with magnitude almost equal to the external DC field. This indicates that in-phase component is attributed to drift charge transport and not the impurity saturation as it is the case of inorganic materials. The shifted component of the space charge field also grows linearly with the field but in absence of saturation impurities, its value is unusually large and comparable to the non-shifted component for $E_0 \approx 50$ kV/ μm . Regarding P-EMF, we found that anomalous diffusion suppress the resonances related with the running currents due to the large value of the shifted component of the space-charge field. A method was proposed to measure the Einstein relation and mobility using the field dependence of P-EMF. The Einstein relation in our polymer sample was approximately 3 times larger than its value in inorganic crystals.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente, por su apoyo incondicional, su paciencia y dedicación, que tuvieron en toda mi trayectoria como estudiante en el doctorado a mis asesores la Dra. Svetrana Mansurova y el Dr. Rubén Ramos García, mil gracias por todo y principalmente gracias por su amistad.

De la misma manera agradezco a los doctores que aceptaron ayudarme para que este trabajo tenga la calidad de ser un trabajo doctoral: Dr. Julio Cesar Ramírez San Juan, Dr. Arturo Olivares Pérez, Dr. Alexander Shcherbakov, y en especial a los doctores David Marcelo Iturbe Castillos y René Domínguez Cruz, porque su calidez humana y por su gran amistad.

Al Dr. Arturo Olivares por prestarme su laboratorio y a Israel por ayudarme a entender algunos procesos químicos, su paciencia y amistad.

A todo el INAOE, por su apoyo y su ayuda en mi estancia como estudiante y a todo el personal que elabora como apoyo en las coordinaciones: Landy, Rita, Lupita, Ceci, Esther, Paty, Lili, Ale, Roció, Evita, Don Memo, y perdón a las personas que omito. Gracias por su apoyo.

También de manera especial a todas las personas que conocí durante esta estancia que al paso del tiempo se volvió una gran amistad: Juanito, Ginis, El que pues, Marbe y su pichita, Melma, Toño, Arlenne, y demás compañeros que pasamos por todas las épocas de alegrías y de angustias.

A Gustavo, Juan Carlos, Vale, Lore y sus familias con mucho amor, a mis compañeros y amigos de trabajo, a mis alumnos que siempre me preguntaban para cuando.

GRACIAS DIOS POR PONERLOS EN MI CAMINO

DEDICATORIAS

A mis papas: José e Irene:

Aunque no estén en presencia pero si en esencia

Pa y Ma los amo y extraño

Dios no me pudo elegir a nada mejor que a ello.
Gracias por habérmelos prestado.

A mis hermanos con mucho cariño:

Pepe, Chucho, Javier, Vecas, Miguel, Pita, Mario

A mis sobrinos:

Adrian, Karla, Karina, Edith, Chuchín, Mary, Javiercito, Linda, Huesos,
Zaira, Tania, Karen, Alma, Carlitos y Mario.

Y a los motores que le dan vida a mi vida:

Indihui, Izamal y Raúl.

LOS AMO

GRACIAS DIOS POR TENERLOS.

Contenido

CAPITULO 1	1
INTRODUCCIÓN.....	1
REFERENCIAS	10
CAPITULO 2.....	13
2.1 EFECTO FOTORREFRACTIVO Y MEZCLA DE DOS ONDAS	13
2.2 MEZCLA DE DOS ONDAS TRANSITORIA	19
2.3 EFECTO DE FUERZA FOTO-ELECTROMOTRIZ DE ESTADO NO ESTACIONARIO (P-EMF).....	22
2.4 REFERENCIAS	32
CAPITULO 3.....	35
3.1 PROPIEDADES FOTOELÉCTRICAS EN POLÍMEROS	35
3.2 FOTOGENERACION Y TRANSPORTE DE CARGA EN POLÍMEROS FOTORREFRACTIVOS.....	37
3.2.1 GENERACIÓN DE CARGA.....	37
3.2.2 TRANSPORTE DE CARGA EN POLÍMEROS	39
3.2.3 FORMALISMO DE BAESSLER.....	41
3.2.4 TRANSPORTE DE CARGA DISPERSIVO.....	44
3.2.5 RELACIÓN DE EINSTEIN.....	46
3.3 EFECTO ELECTRO-ÓPTICO EN POLÍMEROS.....	47
3.4 EFECTO DE REALCE DE LA REORIENTACIÓN MOLECULAR.....	52
3.5 COMPONENTES DE LOS POLÍMETROS FOTORREFRACTIVOS	55
3.5.1 MATRIZ POLIMÉRICA	56

3.5.2 EL CROMÓFORO NO LINEAL	56
3.5.3 SENSITIZADOR.....	58
3.5.4 PLASTIFICANTE.....	59
3.6 REFERENCIAS	59
CAPITULO 4.....	62
TECNICAS EXPERIMENTALES Y MUESTRAS	62
4.1 MEDICIONES DE FOTOCONDUCTIVIDAD.....	62
4.2 MEZCLA DE DOS ONDAS (TWM).....	63
4.3 MEDICIONES DEL LA CORRIENTE PRODUCIDA POR EL EFECTO DE LA FUERZA FOTO-ELECTROMOTRIZ DE ESTADO NO ESTACIONARIO (P-EMF).....	65
4. 4 FABRICACIÓN DE LA MUESTRA	66
4.5 DESCRIPCIÓN DE LOS DISPOSITIVOS ÓPTICOS Y ELECTRÓNICOS UTILIZADOS EN LOS ARREGLOS EXPERIMENTALES.....	69
4.6 REFERENCIAS	70
CAPITULO 5.....	72
ANÁLISIS DEL MODELO DE FORMACIÓN DE LA REJILLA DEL CAMPO DE CARGA ESPACIAL Y DE LA CORRIENTE DE LA FUERZA FOTOELECTROMOTRIZ NO ESTACIONARIA (P-EMF) EN FOTOCONDUCTORES ORGÁNICOS	72
5.1. ECUACIONES PRINCIPALES:	73
5.2 ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LA REJILLA DEL CAMPO DE CARGA ESPACIAL E_{sc}	76
5.2.1 NO HAY DIFUSIÓN ANÓMALA ($D(E_0) = \text{CONST.}$), PERO LA MOVILIDAD Y LA RAZÓN DE GENERACIÓN DEPENDEN DEL CAMPO ($\phi(E_0), \mu(E_0) \neq \text{CONST}$).....	79
5.2.2 HAY DIFUSIÓN ANÓMALA ($D(E_0) \neq \text{CONST}$), LA MOVILIDAD Y LA RAZÓN DE GENERACIÓN NO DEPENDEN DEL CAMPO ($\phi(E_0), \mu(E_0) = \text{CONST}$).....	82

5.3. EFECTO DE P-EMF	84
5.3.1 CAMPO ELÉCTRICO EXTERNO DC BAJO $(D(E_0), G(E_0))$ Y $\mu(E_0)=CONST)$	85
5.3.2 EVALUACIÓN DE LA RAZÓN D/μ UTILIZANDO EL EFECTO DE P-EMF	86
5.3.3 ALTO CAMPO DC.....	90
5.3.3.1 DEPENDENCIA EN EL CAMPO DC E_0	91
5.3.3.2 DEPENDENCIA EN LA FRECUENCIA DE MODULACIÓN Ω	94
5.4 REFERENCIAS.....	97
CAPITULO 6.....	99
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACION DE LAS PROPIEDADES FOTOELECTRICAS DE LOS COMPUESTOS POLIMERICOS UTILIZANDO LAS TECNICAS DE FOTOCORRIENTE Y DE LAS REJILLAS DINAMICAS	99
6.1 MEDICIONES DE LA FOTOCORRIENTE	100
6.1.1. FOTOCORRIENTE MODULADA EN FUNCIÓN DEL CAMPO EXTERNO APLICADO $J_{PH}^{\Omega}(E_0)$	100
6.1.2 FOTOCORRIENTE MODULADA EN FUNCIÓN DE FRECUENCIA DE MODULACIÓN $J_{PH}^{\Omega}(\Omega)$	102
6.2 RESULTADOS DE EXPERIMENTOS DE MEZCLA DE DOS ONDAS TRANSITORIAS (AUTODIFRACCION).....	106
6.2.1 SEÑAL DE AUTODIFRACCIÓN EN FUNCIÓN DEL CAMPO EXTERNO APLICADO E_0	107
6.2.2 DISCUSIÓN. LA INFLUENCIA DEL EFECTO DE LA DIFUSIÓN ANÓMALA SOBRE LA REJILLA DEL CAMPO DE CARGA ESPACIAL	109
6.3 RESULTADOS DE LAS MEDICIONES DE LA CORRIENTE P-EMF j_{EMF}^{Ω}	115

6.3.1 NO HAY CAMPO EXTERNO DC ($E_0=0$). SEÑAL DE LA P-EMF EN FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA DE MODULACIÓN $J_{EMF}^{\Omega}(\Omega)$	117
6.3.2 NO HAY CAMPO EXTERNO DC ($E_0=0$). EVALUACIÓN DEL VALOR ABSOLUTO DE LA SEÑAL DE P-EMF J_{EMF}^{Ω}	119
6.3.3 CAMPO APLICADO EXTERNO DC $E_0 \neq 0$. SEÑAL DE LA P-EMF EN FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA DE MODULACIÓN $J_{EMF}^{\Omega}(\Omega)$	119
6.3.4.- PRIMER ARMÓNICO DE LA SEÑAL DE LA CORRIENTE P-EMF EN FUNCIÓN DEL CAMPO EXTERNO APLICADO $J_{EMF}^{\Omega}(E_0)$	123
6.3.5 SEGUNDO ARMÓNICO DE LA SEÑAL DE LA CORRIENTE P-EMF EN FUNCIÓN DEL CAMPO EXTERNO APLICADO $J_{EMF}^{2\Omega}(E_0)$	125
6.3.6 -EVALUACIÓN DE LA RELACIÓN DE EINSTEIN	131
6.4 REFERENCIAS	135
CAPITULO 7	138
CONCLUSIONES GENERALES:	138
LISTA DE FIGURAS	142

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas las tecnologías de la informática son las que definen en muchos aspectos el desarrollo de la sociedad. Toda una nueva infraestructura conocida como internet se ha desarrollado para poder transportar, procesar y almacenar la información. La cantidad de información que se necesita procesar se ha estimado recientemente [1] en 10^{20} bites y esta cantidad se espera incrementar exponencialmente en el futuro. Es por este que se requiere un esfuerzo en investigación básica y aplicada para proveer tecnologías lo suficientemente poderosas para poder manejar estas cantidades de información.

Una tecnología altamente prometedora para una nueva clase de almacenamiento de datos es utilizada en la holografía óptica [2,4]. En holografía óptica la información esta codificada en el haz de luz coherente utilizando moduladores espaciales de luz, y esta información se almacena en forma de interferogramas en un medio holográfico. Así que la información se guarda en tres dimensiones en lugar de dos. El límite teórico para la densidad de almacenamiento es λ^3 [5], donde λ es la longitud de onda lo cual corresponde a 1024 Bit/cm³ para la luz visible. La información almacenada se lee iluminando el holograma con una onda plana, que corresponde al haz de referencia. Ya que en el momento de leer la información se extrae la página entera, es decir el método de leer los datos es paralelo intrínsecamente, esto permite grandes velocidades de manejo de datos.

Si en lugar de una onda plana se usa un haz de referencia modificado de alguna manera, el procesamiento de datos en paralelo también puede realizarse. Además de la informática existen numerosas aplicaciones donde la gran capacidad y la gran velocidad de grabado holográfico pueden ser utilizadas. Entre los que cabe mencionar

memorias holográficas, conjugación de fase, interferometría adaptiva, reconocimiento de patrones de interferometría adaptiva [6-7], etc.

Para todas estas aplicaciones el uso de medios holográficos reversibles es altamente deseable, ya que permite realizar el procesamiento y almacenamiento en el tiempo real. Actualmente los materiales más prometedores para el grabado holográfico reversible son los materiales fotorrefractivos. En estos materiales los hologramas se almacenan en forma de la distribución espacialmente no uniforme de campo de carga espacial E_{sc} , y este campo a su vez produce las variaciones espaciales del índice de refracción [4]. El efecto fotorrefractivo se conoce desde el año 1969, cuando fue observado por primera vez en niobato de litio (LiNbO_3) [8] y desde entonces fue intensamente investigado en materiales inorgánicos [4,6]. A pesar de numerosas aplicaciones potenciales propuestas para materiales fotorrefractivos, ninguna de estas propuestas han sido realizadas comercialmente. La razón de esto, es parcialmente la complejidad del efecto fotorrefractivo, pero en general es debido a la ausencia de materiales baratos y con propiedades que pueden ser fácilmente modificadas, ya que es costoso producir cristales con propiedades electroópticas y sus propiedades son definidas por la estructura y no pueden ser modificadas.

La búsqueda de los materiales alternativos resultó en el descubrimiento del efecto fotorrefractivo en materiales orgánicos. La ventaja importante de estos materiales es que son una alternativa mucho más barata que los materiales inorgánicos. Además, son fácilmente procesados y fabricados, y sus propiedades fotoeléctricas pueden ser modificadas utilizando distintos componentes químicos. La motivación adicional del uso de materiales orgánicos proviene de la consideración de la figura de merito de materiales fotorrefractivos [4] que compara las variaciones del índice de refracción en distintos materiales, asumiendo la misma concentración de cargas atrapadas. Esta figura demerito puede

ser definida como $Q = n^3 r_e / \epsilon_r$ donde n es el índice de refracción, r_e es el coeficiente electroóptico, ϵ_r es la constante dieléctrica efectiva, Q mide aproximadamente la razón entre la no linealidad óptica del material y el apantallamiento del campo de carga espacial en el material debido a la polarización no lineal. Se sabe muy bien [3,4] que para los materiales inorgánicos Q no varía significativamente de un material a otro, debido a que la interacción entre los átomos es de naturaleza iónica por lo tanto un gran coeficiente electroóptico es acompañado siempre de una gran constante dieléctrica. En materiales orgánicos, sin embargo, la interacción es molecular por naturaleza [9], y es el resultado de la asimetría de la distribución de carga en el estado base y estado excitado, así que los cambios grandes en el coeficiente electroóptica no necesariamente son acompañados por una constante dieléctrica grande. De esta manera la figura de merito puede superar los valores de Q en inorgánicos [6] por un factor de 10 o más.

En el año 1990 se observó el efecto fotorrefractivo en un material orgánico que consistió en el cristal orgánico COANP dopado con TCNQ [10,11]. El crecimiento del cristal orgánico, sin embargo es un proceso complicado, porque los dopantes normalmente son rechazados durante el crecimiento de los cristales. En los materiales amorfos, en cambio, los componentes pueden mezclarse con relativa facilidad. Más aun los materiales amorfos pueden ser arreglados en forma de películas delgadas o en configuración de guía de onda. Es por esto que surgieron los materiales fotorrefractivos amorfos. Entre los orgánicos amorfos se distinguen tres grupos de materiales [12]: a) materiales basados en vidrio orgánico, b) en cristales líquidos y c) polímeros. El grupo basado en polímeros se subdivide a su vez en dos grupos [12]: i) polímeros multifuncionales, donde todos los componentes responsables por el efecto fotorrefractivo están añadidos en forma de cadena laterales a la cadena polimérica principal, y ii) los compuestos poliméricos donde la matriz polimérica es relativamente inerte o es responsable por solamente

una función (usualmente el transporte de carga) y los demás componentes funcionales están añadidos en forma de moléculas relativamente pequeñas. Esta tesis está enfocada a la investigación de esta última clase de materiales: compuestos poliméricos.

En compuestos, la matriz polimérica pueden ser inerte (i.e. servir solamente de soporte mecánico a los demás componentes) o desempeñar el papel de medio de transporte de carga (usualmente son huecos). La mayoría de los compuestos poliméricos eficientes utilizan carbazol como cadena lateral donde se transportan los huecos. Entre estos compuestos existen aquellos basados en polivinilcarbasol (PVK) son los más numerosos [13-16]. Las propiedades fotoconductoras del PVK han sido descubierta hace 30 años y por lo tanto es un material bien caracterizado [17]. La movilidad de los huecos en este material en su estado puro es alrededor de 10^{-6} cm²/V [18]. PVK tiene excelentes características para moldearlo en cualquier arquitectura en forma de películas delgadas, es fácilmente procesable y se produce en la escala comercial, ya que es ampliamente utilizado en xerografía. Los compuestos poliméricos basados en PVK son ampliamente estudiados en [19-24] y son el objeto de estudio de esta tesis.

La mayoría de los polímeros usados para la matriz polimérica, incluyendo PVK, tiene el máximo de absorción en la región de la luz ultravioleta ($\lambda < 400$ nm). Sin embargo para poder generar carga en la región de luz visible necesitamos absorción en esta región del espectro- esta función desempeña las moléculas de sensibilizador. Hasta la fecha se conocen dos tipos de sensibilizadores: basados en las moléculas de trinitrofluoren (TNF) [25] y su derivado TNFM, y los sensibilizadores basados en buckminsterfulereno C₆₀ [26, 27] y su derivado PCBM [27, 28]. Se sabe [18] que las moléculas de TNF forman el sistema de transferencia de carga con los grupos de carbazol en PVK. Es por esto

que el TNF es la opción para sensitizar la matriz polimérica basado en TNF. En esta tesis utilizaremos el TNF como sensitizador.

Otro componente necesario de fotorrefractividad [4] es el efecto electroóptico, mediante el cual las variaciones del campo de carga espacial se reducen a las variaciones del índice de refracción. Debido a su estructura amorfa de los polímeros, que son materiales que no poseen la no linealidad del segundo orden intrínsecamente. La asimetría necesaria para este tipo de no linealidades se logre dopando los polímeros con moléculas anisotrópicas – los cromóforos – y después polarizando el material en el campo externo DC [29]. Si las moléculas poseen cierta movilidad se orientan en campo externos y el material adquiere anisotropía necesaria para el efecto electroóptico. En algunos casos, en partículas en materiales con la temperatura de transición vítrea T_g más alta que la temperatura ambiente el poling es permanente y el efecto electroóptico se observa aun sin campo externo aplicado. De interés particular, sin embargo, los compuestos con la T_g relativamente baja (más abajo que la temperatura ambiental), donde el poling se realiza aplicando campo externo DC al momento del grabado holográfico sin necesidad de calentar la muestra. En este caso, además del campo externo DC las moléculas se orientan con el campo de carga espacial E_{sc} . Debido a esto, además, el efecto electroóptico convencional existen las variaciones locales a) del coeficiente electroóptico debido a las variaciones de E_{sc} y b) de birrefringencia debido a las variaciones locales de orientación de moléculas. Este ultimo efecto, llamado “orientational enhancement effect” [29] es de enorme importancia, ya que conduce a variaciones muy grandes del índice de refracción. Las moléculas DMNPAA y sus derivados son los cromóforos mas comúnmente usadas para los compuestos poliméricos fotorrefractivos [30], son los que muestran las características de desempeño superiores [16] y solo los que forman parte del compuesto polimérico estudiado en esta tesis.

Como se había mencionado anteriormente es importante que algunos componentes, en particular los cromóforos, tengan cierto grado de movilidad dentro del compuesto polimérico. Para este propósito otra componente necesaria es el plastificante. La elección del plastificante está determinada por dos factores: primero, este último tiene que ser compatible con la matriz polimérica y segundo, no debe contribuir negativamente en las demás funciones del compuesto, por ejemplo, no debe disminuir la movilidad de los portadores en la matriz polimérica. Partiendo de estos criterios el material de elección es el monómero de PVK_ECZ:

El primer polímero fotorrefractivo [31] fue obtenido en el año 1991 y consistió en polímero epóxido bis – A-NDPA que adquirió fotoconductividad mediante dopaje con el agente transportador de huecos DEH. En este material se comprobó por primera vez que el requerimiento simultáneo de generación y transporte de carga así como la no linealidad óptica, puede ser combinado en un solo material para producir la fotorrefractividad. Sin embargo, este polímero exhibió una eficiencia de difracción extremadamente baja ($\eta \approx 10^{-4}\%$). El primer compuesto polimérico altamente eficiente fue desarrollado por K. Meerholz et. al [16]. El compuesto consistió en la mezcla PVK:TNF:ECZ:DMNAPAA (33:16:1:60 % wt) y exhibió la $T_g \approx 5^\circ\text{C}$. en el experimento de mezcla de dos ondas (TWM) a $\lambda=675$ nm de longitud de onda y $1\text{W}/\text{cm}^2$ de intensidad promedio, la ganancia Γ de 220 cm^{-1} y -40 cm^{-1} fueron obtenidos para la luz polarizada s y p respectivamente. En los experimento de mezcla de cuatro ondas degeneradas (DFWM) las eficiencias de difracción $\eta \approx 60\%$ fueron observadas con los campos externos DC $90\text{V}/\mu\text{m}$. Los tiempos de respuestas de la rejilla fotorrefractiva fueron unos segundos. La revisión exhaustiva de los compuestos poliméricos existentes hasta el momento puede encontrarse en [12], donde se demuestra que la mayoría de los compuestos sobrepasa a los materiales fotorrefractivos inorgánicos en todos los

parámetros de desempeño a excepción del tiempo de respuesta de la rejilla fotorrefractiva τ_{sc} .

Sin embargo, en contraste con el rápido avance tecnológico el entendimiento de los mecanismos básicos responsables por el grabado holográfico en particular, los procesos de generación y transporte de carga en materiales orgánicos, aun se encuentran en el estado de controversia.

En materiales cristalinos semiconductores, la excitación banda a banda da lugar a la formación de portadores de carga libre. En contraste, en materiales orgánicos, la foto generación de carga es generalmente obtenida a través de varios pasos: la absorción de la luz es seguida por reducción (ganancia de un electrón) de la molécula e oxidación (perdida del electrón) de otra. Los portadores son creados en pares ligados de electrón-hueco (excitones) [17]. Eventualmente, el excitón puede disociarse resultando en un electrón y hueco libres o bien sufre recombinación geminativa, i.e. el electrón se recombina con el mismo catión del que fue excitado. Cabe mencionar que la recombinación geminativa origina que la eficiencia cuántica de generación de portadores libres en materiales orgánicos es muy baja. Esto se debe a la fuerte recombinación inicial entre el electrón fotoionizado y el catión debido a la baja constante dieléctrica del polímero. Este mismo proceso es responsable por el hecho de que la razón de generación depende fuertemente del campo externo DC [17]. La influencia de la dependencia de la razón de generación en el campo fue estudiada en los trabajos de Schildkraut. Sin embargo, aun no queda claro como este proceso afecta la dinámica de la rejilla del campo de carga espacial.

El transporte de carga en polímeros no puede ser descrito por el modelo de transporte de carga por bandas usado para describir las propiedades eléctricas de estructuras periódicas (por ejemplo, metales y

cristales). En sistemas amorfos, la periodicidad o cualquier orden de rango largo desaparece, como resultado los átomos o moléculas ven diferentes potenciales en distancias cortas. Como consecuencia, el traslape de los orbitales moleculares es minimizado y por lo tanto la formación de bandas de energía es inhibido. Es comúnmente aceptado [32], que el transporte de carga en materiales amorfos se da por un proceso de saltos de portadores entre sitios discretos localizados de transporte de carga. Debido a esto el transporte es altamente dispersivo, es decir, un paquete de portadores de carga divergen considerablemente más rápido que el predicho por la difusión normal. Esto resulta en un ensanchamiento anómalo del paquete de portadores. Como consecuencia la relación de Einstein entre movilidad de portadores y el coeficiente de difusión no se cumple. La influencia del transporte dispersivo en la formación de la rejilla del campo espacial aun no ha sido estudiada.

Como podemos ver el conocimiento (tanto al nivel teórico, como experimental) del proceso de formación de la rejilla del campo de carga espacial, en la matriz amorfa está lejos del nivel necesario para el diseño y optimización de materiales novedosos “a conciencia”. Es por eso que este proyecto pretende contribuir en la investigación detallada teórica y experimental de los procesos de generación y del transporte de carga en polímeros conductores mediante la técnica de las rejillas dinámicas: mezcla de dos ondas transitorias y la técnica de fuerza foto-electromotriz no estacionaria.

Para lograr este propósito los siguientes objetivos específicos deben lograrse:

- a) Desarrollo del modelo teórico que describe el proceso de la formación de la rejilla del campo de carga espacial tomando en cuenta la dependencia de los parámetros de fotoconductividad, en particular de la razón de generación de portadores g , el coeficiente

- b) Investigación experimental detallada de los mecanismos de formación de la rejilla del campo de carga espacial en materiales fotorrefractivos orgánicos mediante la aplicación de las técnicas de caracterización basada en las rejillas dinámicas: mezcla de dos ondas transitorias (TWM) y el efecto de fuerza foto-electromotriz no estacionaria.
- c) Desarrollo de las técnicas de las rejillas dinámicas para la caracterización de los procesos de generación y transporte de carga en materiales fotoconductores orgánicos.

Esta tesis está organizada de la siguiente manera:

En el capítulo 2 se presenta una breve revisión de los conceptos básicos de los dos efectos que se utilizan en este trabajo, el efecto fotorrefractivo y el efecto de fuerza foto-electromotriz no estacionaria en materiales inorgánicos. En el capítulo 3 se discuten los detalles de los procesos de la generación y transporte de carga, así como el efecto electro-óptico en polímeros basados en polivinilcarbazol (PVK). En el capítulo 4 se describe el desarrollo experimental así como las técnicas de medición y el proceso de fabricación de los polímeros basados en el fotoconductor PVK. En el capítulo 5 se presentan los resultados del análisis teórico del proceso de formación del campo de la rejilla espacial y de la corriente inducida por la fuerza foto-electromotriz no estacionaria en materiales, con parámetros de fotoconductividad dependiente del campo externo. En el capítulo 6 se presentan los resultados experimentales de la investigación de las propiedades fotoeléctricas del compuesto polimérico PVK:TNF:ECZ:DMNPAA mediante las técnicas de fotocorriente modulada

y de las rejillas dinámicas descritas en el capítulo 2. Finalmente en el capítulo 7 se presentan las conclusiones generales.

REFERENCIAS

- [1]. Erick J. Lerner, Laser Focus World (August, 1999). Vol 35. pag. 89-92
- [2]. H. J. Coufal D. Psaltis, G. T. Sincerbox (Eds.) "Holographic data storage", Springer -Verlag, Germany, 2000
- [3]. Peter Günter, Electro-optic and Photorefractive Materials, Springer-Verlag, Germany, 1987.
- [4]. P. Günter and J. P. Huignard, Photorefractive materials and their applications I and II, Topics in Applied Physics vol. 61 and 62, Springer- Verlag, (1988) .
- [5]. P. J. Van Heerden, Appl. Opt. 2(4),393, 1963.
- [6]. S.I. Stepanov. (H. S. Nalwa, Ed) "Applications of Photorefractive Crystals". Rep. Prog. Phys., (1994).
- [7]. D. Benaron, D. K. Stevenson, Science 259, 1443, (1993).
- [8]. G.D. Ashkin. Boyd. J.M. Dziedzic, R.G. Smith, A.A. Ballmann, H.J. Levinstein and K. Nassau, Appl. Phys. Lett., 9, 72 (1966).
- [9]. D. S. Chemla, J. Zyss, , Eds Non/inear Optica/ Properties of Organic Molecules and Crysta/s; Academic Press: Orlando, 1987;
- [10]. K.Sutter; P. Gunter, J. Opt. Soc. Am. B.,7,2274. 1990
- [11]. K. Sutter; Hulliger, J.; P. Gunter, Solid State Commun. 74,867. 1990,
- [12]. O. Ostroverkhova and W. E. Moerner, Organic Photorefractives: Mechanisms, Materials, and Applications Chem. Rev. 104,3267-3314, 2004
- [13]. D.Wright, M. A. Diaz-Garcia; J. D. Casperson, M. DeClue, Moerner, W. E.; Twieg, R. J. Appl. Phys. Lett. 1998,73,1490.

- [14]. Bai, Y.; Chen, X.; Wan, X.; Zhou, Q. F.; Liu, H.; Zhang, B.; Gong, Q. Appl. Phys. Lett. 2002, 80, 10.
- [15]. Z. J. Chen, F. Wang, Z. W. Huang, Q. H. Gong, Y. W. Chen, Z. J. Zhang, H. Y. Chen, J. Phys. D 31,2245. 1998
- [16]. K. Meerholz, B. Volodin, Sandalphon, B. Kippelen, N. Peyghambarian. Nature 371,497 (1994).
- [17] .P. M. Borsenberger, Photoreceptors: Organic Photoconductors, Handbook of Imaging Materials, New York, NY, Chap. 9, p. 379 (1991)
- [18] .W. D. Gill, J. Appl. Phys. 43, 5033 (1972).
- [19].G. G. Malliarias, H. Angermann, V. V. Krasnikov, G. ten Brinke, G. Hadziioannou, J. Phys. D 29, 2045 (1996).
- [20]. G. G. Malliarias, V. V. Krasnikov, H. J. Bolink, G. Hadziioannou, Appl. Phys. Lett 66(9), 1038, (1996)
- [21].B. L. Volodin, Sandalphon, K. Merholz, B. Kippelen, N.V. Kukhtarev, N. Pengambarian, Opt. Eng. 34(8),2213, (1995)
- [22]. E. Mecher, P. Gallego, K. Meerholz, Proc. SPIE, Int. Soc Opt. Eng. 3799, 4 (1999).
- [23]. E. Hendrix, Y. Zhang. K. B. Ferrio, J. A. Herlocker, J. Andersen, N. R. Armstrong, E.A.Mash, A. P. Persoon, N. Pengambarian, B. Kippelen, J. Mater. Chem 9,2251 (1999)
- [24]. P. N. Prasad, Y. Gui, N. Cheng, J. Zieba, J. Winiarz, K. S. Kim, Proc. SPIE- Int. Soc. Opt. Eng 2850, 89, (1996)
- [25]. B. Kippelen, S. R. Marder, E.Hendrickx, J. L. Maldonado, G. Guillemet, B. L. Volodin, D. D. Steele, Y. Enami, Sandalphon, Y. J. Yao, J. F. Wang, H. Rockel, L. Erskine, N. Peyghambarian, Science 279, 54 1998.
- [26]. D. Wright, M. A. Diaz-Garcia, J. D. Casperson, M. DeClue, W. E. Moerner,, R. Twieg, J. Appl. Phys. Lett. 1998,73,1490.
- [27]. D. Wright, U. Gubler, Y. Roh, W. E. Moerner, M. He, R. Twieg, J. Appl. Phys. Lett. 79, 4274, 2001.

- [28]. E. H Mecher, C. Brauchle, H. H. Horhold, J. C. Hummelen, K. Meerholz, PCCP Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 1749. 1999.
- [29]. W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache, G. C. Bjorklund, J. Opt Soc. Am. B, 11, 320. 1994
- [30]. F. Wurthner, R. Wortmann, K. Meerholz. Chem. Phys. 3, 17 2002
- [31]. S. Ducharme, J. C. Scott, R. Twieg, W. E. Moerner. Phys. Rev. Lett. 66, 1846, 1991
- [32] H. Baessler, Phys Stat. Sol. B. 175, 15, 1993

CAPITULO 2

En este capítulo, se presenta una introducción a los dos efectos mas importantes para el desarrollo de presente trabajo: el efecto fotorrefractivo y el efecto de la fuerza foto-electromotriz de estado no estacionario (P-EMF, por siglas en inglés) en materiales inorgánicos. Ambos efectos se basan en el fenómeno de formación de las rejillas del campo de carga espaciales en materiales fotoconductores iluminados por un patrón de interferencia. La descripción teórica del proceso de formación de la rejilla del campo de carga espacial se basa en el modelo de Kukhtarev. Si bien este modelo no es del todo aplicable a los materiales orgánicos, sin embargo, proporciona una muy buena descripción de la formación de campo de carga espacial y generación de corrientes eléctricas en los polímeros fotorrefractivos.

2.1 EFECTO FOTORREFRACTIVO Y MEZCLA DE DOS ONDAS

El efecto fotorrefractivo (EFR) fue descubierto accidentalmente en 1966 por Ashkin *et. al.* [1] cuando estudiaba la propagación de haces intensos en materiales ferroeléctricos (LiNbO_3 y LiTaO_3). Este efecto originalmente descrito como “daño óptico” inducía variaciones espaciales en el índice de refracción las cuáles distorsionaban el frente de onda del haz láser transmitido. Dos años más tarde, utilizando este nuevo descubrimiento, la holografía óptica fue demostrada en LiNbO_3 [2,3]. En 1969, Chen propuso un modelo basado en la migración de electrones fotoexcitados y fundó las bases para futuros experimentos y trabajos teóricos [4,5]. En 1976, Kukhtarev *et. al.* [4,5,6] propuso un sistema de ecuaciones para describir completamente el efecto fotorrefractivo en términos de la intensidad de luz y los parámetros del material. Esto hizo posible la descripción del fenómeno de acoplamiento de dos haces por medio de rejillas fotorrefractivas [4]. El efecto fotorrefractivo se ha observado en materiales inorgánicos [7,8,9,10], cerámicos [11] y

recientemente en nuevas clases de materiales orgánicos como polímeros [12,13, 14,15,16] y cristales líquidos [17].

El EFR es observado en materiales que son a la vez fotoconductores y electro-ópticos [4,10,18]. Este efecto se puede describir como una variación en el índice de refracción del material, inducido por un campo de carga espacial a través del efecto electro-óptico cuando la muestra se ilumina con una distribución de la luz espacialmente inhomogénea (Fig. 2.1) producida por ejemplo, por la interferencia de dos ondas planas coherentes. En este caso la distribución de intensidad puede ser descrita por la siguiente expresión:

$$I(x) = I_0 [1 + m \cos(Kx)], \quad (2.1)$$

Donde $I_0 = I_1 + I_2$ es la intensidad incidente total, I_1 e I_2 intensidades de los dos haces, $m = 2(I_1 I_2)^{1/2} / (I_1 + I_2)$ es el contraste del patrón de interferencia, $K = 2\pi/\Lambda$ es el vector de la rejilla y Λ es el periodo de la rejilla.

La distribución de intensidad (Fig. 2.1a) consiste en franjas oscuras y brillantes. Los portadores de carga son excitados a la banda de conducción en las regiones iluminadas (Fig. 2.1b). De aquí en adelante supondremos que los portadores de carga son electrones, pero las mismas conclusiones se alcanzan si los portadores son huecos. Los electrones libres se redistribuyen por difusión dejando iones cargados positivamente en las franjas brillantes y eventualmente se recombinan en impurezas en las zonas oscuras generando iones cargados negativamente (Fig. 2.1c). La densidad de cargas redistribuidas produce un campo de carga espacial, desfasado $\pi/2$ respecto al patrón de intensidad (Fig. 2.1c) y finalmente debido al efecto Pockels, se produce una rejilla de índice de refracción (Fig. 2.1d). La magnitud de la rejilla está limitada fundamentalmente por la densidad de trampas (impurezas) presentes en el material. Cada uno de estos procesos está descrito por las ecuaciones de Kukhtarev [4]:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = (sI + \beta)(N_s - N_s^-) - \gamma p N_s - \frac{\partial(j/e)}{\partial x} \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial N_s^-}{\partial t} = sI(N_s - N_s^-) - \gamma p N_s^- \quad (2.3)$$

$$j = e\mu p E - eD \frac{\partial p}{\partial x} \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (p - N_s^-) \quad (2.5)$$

Donde s es la sección transversal de fotoionización, β es la razón de generación térmica, γ es el coeficiente de recombinación de portadores, p la densidad de huecos, μ es la movilidad de los electrones, ϵ_0 es la permitividad del vacío, ϵ es la constante dieléctrica, j es la densidad de corriente, D es el coeficiente de difusión de portadores, N_s es la densidad total de impurezas y N_s^- es la densidad de impurezas ionizadas.

En general, las ecuaciones de Kukhtarev, son ecuaciones no lineales acopladas, sin embargo suponiendo que la modulación del patrón de interferencia es pequeño ($m \ll 1$) y usando un método perturbativo pueden ser desacopladas. En particular, el campo de carga espacial E_{sc} en estado estacionario en presencia de un campo eléctrico aplicado E_0 y un solo portador de carga se puede escribir como [20]:

$$E_{sc} = -m \frac{E_q(E_0 + iE_D)}{E_D + E_q - iE_0} = -m \left(\frac{E_0 E_q^2}{(E_q + E_D)^2 + E_0^2} \right) - im \left(\frac{E_D E_q (E_q + E_D) + E_q E_0^2}{(E_q + E_D)^2 + E_0^2} \right) \quad (2.6)$$

Donde E_D es el campo de difusión

$$E_D = K \frac{k_B T}{e} \quad (2.7)$$

y E_q es el campo de saturación dado por

$$E_q = \frac{e N_T}{K \epsilon \epsilon_0} \quad (2.8)$$

Donde, N_T la densidad efectiva de trampas fotorrefractivas. De la ec. (2.6) podemos observar que E_{sc} tiene dos componentes: una que está en fase con el patrón de interferencia (que corresponde a la parte real de E_{sc}), y otra que esta desplazada un cuarto de periodo (que se refiere a una parte imaginaria).

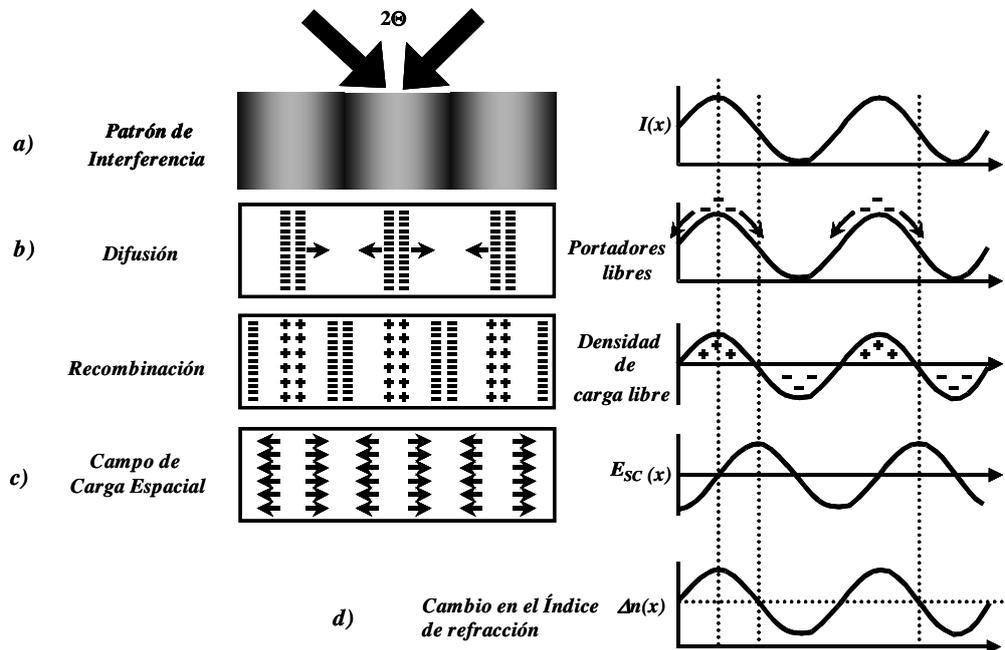


Figura 2.1.- Formación de la rejilla de índice de refracción a través de difusión de portadores en un material fotorrefractivo en ausencia de campo eléctrico aplicado.

La Fig. 2.2 muestra el comportamiento del campo de carga espacial E_{sc} normalizado con respecto a m (esto es $|E_{sc}/m|$), de la parte real de E_{sc}/m y la parte imaginaria de E_{sc}/m en función del campo eléctrico aplicado.

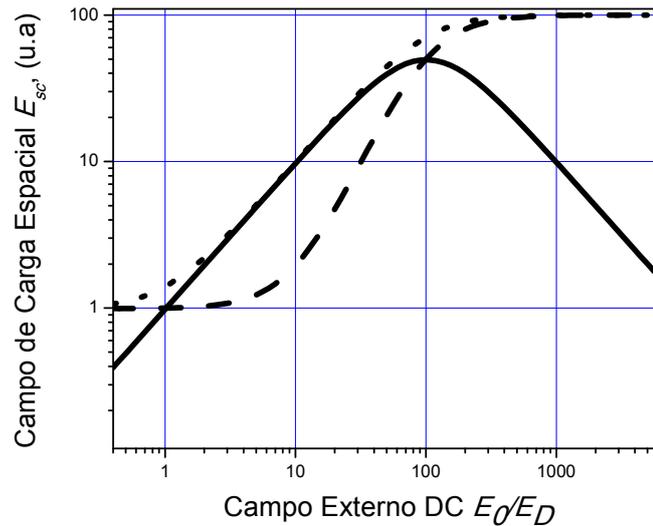


Figura 2.2.- Magnitud (línea punteada), parte real (línea continua) e imaginaria (línea segmentada) del campo de carga espacial en función del campo aplicado $E_D=1$, $E_q=100$.

1) Se puede notar que en ausencia del campo externo aplicado, $\text{Real}(E_{sc}/m)=0$ por lo que el campo de carga espacial está siempre 90° fuera de fase respecto al patrón de interferencia. La amplitud de la rejilla desplazada es igual al campo de difusión E_D ($\text{Im}(E_{sc}/m)=E_D$), si la saturación de las impurezas es despreciable ($E_q \gg E_D$), o al campo de saturación E_q ($\text{Im}(E_{sc}/m)=E_q$) en el caso contrario ($E_q \ll E_D$).

2) Al aplicar el campo externo la componente no desplazada $\text{Real}(E_{sc}/m) \neq 0$ y la fase no es necesariamente 90° . a) En el caso particular en que la saturación de impurezas es despreciable ($E_D \ll E_q$) y

campos externos son pequeños ($E_0 \ll E_q$) se observa que la parte real de E_{sc}/m se escala linealmente mientras que la parte imaginaria de E_{sc}/m es constante, i.e. el desfaseamiento se aproxima a cero. b) Cuando la saturación de impurezas es grande ($E_D, E_0 \gg E_q$) la componente desplazada es constante mientras que la componente que está en fase disminuye con el campo.

3) Cuando el campo aplicado es tan grande que ocurre la saturación de impurezas ($E_0 \gg E_q, E_D$) entonces $\text{Real}(E_{sc}/m) \rightarrow 0$ mientras que $\text{Imag}(E_{sc}/m) \rightarrow E_q$ y el campo de carga espacial esta nuevamente 90° fuera de fase.

Hemos visto que la fase del campo de carga espacial depende del E_0, E_D y E_q . De la ec. (2.6) se puede mostrar que en general, la diferencia de fase $\Delta\phi$ entre la rejilla del índice de refracción y el patrón de intensidad está dado por:

$$\Delta\phi = \arctg \left[\frac{\text{Im}(E_{sc})}{\text{Re}(E_{sc})} \right] = \arctg \left[\frac{E_D E_q + E_0^2}{E_0 E_q} \right] \quad (2.9)$$

La dependencia del desfaseamiento en función del campo eléctrico aplicado se muestra en la Fig. 2.3, cuando $E_q = 5E_D$ (línea discontinua) y $E_q = 1000E_D$ (línea continua). Se puede ver que si $E_q \gg E_D$, entonces el campo de carga espacial puede estar en fase con el patrón de interferencia. En particular, la fase del campo de carga espacial es mínima cuando $E_0^{\text{min}} = (E_D E_q)^{1/2}$.

El campo de carga espacial modula el índice de refracción $\Delta n(x)$ a través del efecto Pockels [21] de la siguiente forma:

$$\Delta n(x) = -\frac{1}{2} n^3 r_{\text{eff}} E_{sc}(x) \quad (2.10)$$

Donde n es el índice refractivo promedio del material, r_{eff} es el coeficiente electro-óptico efectivo, E_{sc} está dado por la ec. (2.6). De la ec. (2.10) se puede ver que el cambio en el índice de refracción es una copia de la distribución del campo de carga espacial, de esta manera es posible grabar hologramas de fase dinámicos en materiales fotorrefractivos.

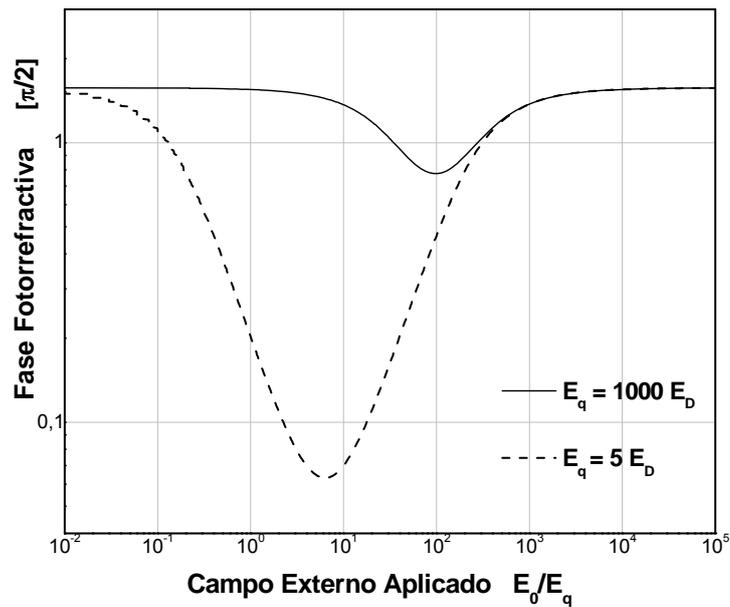


Figura 2.3.- Fase del campo de carga espacial en función del campo cuando $E_q = 5E_D$ (línea discontinua) y $E_q = 1000E_D$ (línea continua)

2.2 MEZCLA DE DOS ONDAS TRANSITORIA

Es claro entonces que la luz modifica el índice de fracción del material (y por lo tanto se escribe un holograma) pero también es cierto que este holograma afectará la trayectoria de la luz al difractarla. Este efecto se conoce como autodifracción. La escritura de una rejilla en un medio no lineal es, por lo tanto no trivial y la dinámica de autodifracción es complicada. Una importante aplicación de la auto-difracción en materiales fotorrefractivos es la transferencia de energía entre los dos haces que interfieren, en donde la intensidad de uno de los haces puede ser amplificado a expensas de la intensidad del otro. En condiciones

estacionarias, la transferencia de energía es solo permitida en un material con una respuesta no local, es decir, donde el campo de índice de refracción está desfasado respecto al patrón de interferencia, como el caso de transporte puramente difusivo ó con campos eléctricos muy grandes, como mostramos arriba.

Llamemos a los dos haces de escritura S y R (haz de señal y de referencia, respectivamente), cuya interferencia resulta en una distribución cosenoidal de intensidad de luz (ec. 2.1), la cual da origen a la rejilla fotorrefractiva como se muestra en la Fig. 2.1. El haz S es difractado en la dirección del haz R (ver Fig. 2.4) debido a la interacción con la rejilla fotorrefractiva. La amplitud del haz difractado está dado por $E_{dif} = \xi L'_S$, donde L'_S es la amplitud del haz S y ξ es la amplitud de difracción, la cual en su forma general está dada por:

$$\xi = (\xi_{real} + i\xi_{img}) \quad (2.11)$$

ξ_{real} y ξ_{img} son las partes real e imaginaria de la amplitud de difracción de la rejilla fotorrefractiva (ver ec. 2.6). Supongamos que uno de los haces es modulado en fase, por ejemplo el haz S . Por lo que la amplitud del campo eléctrico del haz S , L'_S es:

$$L'_S = E_s e^{i\varphi(t)} \quad (2.12)$$

Donde $\varphi(t)$ es el cambio de fase generado por el modulador de fase a la frecuencia Ω . Es importante señalar la frecuencia de modulación debe ser mucho mayor que el inverso del tiempo de respuesta del campo de carga espacial. De lo contrario la respuesta de las señales difractadas dependerían ser el mismo. Mas detalles de la dinámica temporal serán brevemente discutidas más adelante.

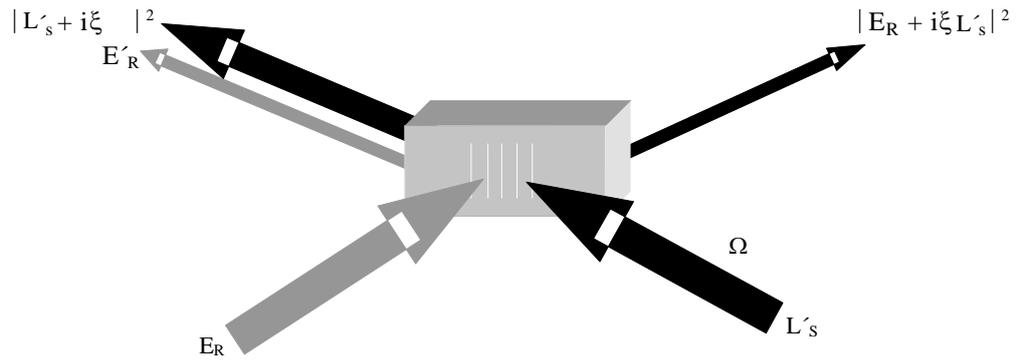


Figura 2.4.- Difracción de los haces R y S en un material fotorrefractivo.

El haz R y el haz difractado E_{dif} viajan co-linealmente después de difractarse y su interferencia es medida por el fotodetector (ver Fig. 2.4) y por lo tanto la señal $U(t)$ en el fotodetector, es proporcional a la intensidad de luz detectada:

$$U(t) \propto |E_R + i\xi L'_S|^2 \quad (2.13)$$

Obteniéndose para $U(t)$ una suma de tres términos $U(t) = U_{DC} + U^\Omega(t) + U^{2\Omega}(t)$ donde [22].

$$U_{DC} \propto |I_R|^2 + |I_S|^2 \eta + 2\xi_{img} I_R I_S J_0(\Delta) \quad (2.14a)$$

$$U^\Omega(t) \propto \xi_{real} I_R I_S J_1(\Delta) \text{sen}(\Omega t) \quad (2.14b)$$

$$U^{2\Omega}(t) \propto \xi_{img} I_R I_S J_2(\Delta) \text{cos}(2\Omega t) \quad (2.14c)$$

Aquí, U_{DC} es un término de DC, $U^\Omega(t)$ es un término homodino, el cual está en sincronía con la frecuencia de modulación (Ω), es decir se trata del primer armónico y $U^{2\Omega}(t)$ es el término del segundo armónico de la señal eléctrica. $J_0(\Delta)$, $J_1(\Delta)$ y $J_2(\Delta)$ son las funciones de Bessel del orden respectivo. En detección lock-in, señales DC no son detectadas pero si las señales al primer y segundo armónico dadas por las ec. (2.14b)-(2.14c). Es claro también que usando modulación de fase es

posible medir independientemente la parte real (en fase) e imaginaria (fuera de fase) del campo de carga espacial. Importantes parámetros del material pueden deducirse de la dependencia de E_{sc} (E_0) en el campo eléctrico aplicado, como por ejemplo la magnitud del campo de difusión, el campo de saturación (y por lo tanto la densidad efectiva de trampas fotorrefractivas), y la fase de la rejilla fotorrefractiva.

2.3 EFECTO DE FUERZA FOTO-ELECTROMOTRIZ DE ESTADO NO ESTACIONARIO (P-EMF)

El efecto P-EMF consiste en la generación de una corriente eléctrica alterna producida por un patrón de interferencia vibrante incidente en una muestra fotoconductor. [23-25]. Dicho efecto ha sido ampliamente estudiado y aquí solo se presentaran los resultados más relevantes. El lector más interesado en P-EMF puede consultar la referencia [25].

La Fig. 2.5 ilustra el mecanismo de generación de P-EMF. Considere un patrón de interferencia estacionario incidiendo sobre la muestra cortocircuitada. Recordemos que la conductividad $\sigma(x) = e\mu n(x) \propto I(x)$, está en fase con el patrón de intensidad. Recordemos también que el campo de carga espacial está desfasado $\pi/2$ respecto a $\sigma(x)$, en ausencia de campo eléctrico aplicado ($E_0=0$). En tales condiciones, la corriente que fluye a través de la muestra es cero. Si ahora de alguna manera, desplazamos el patrón de interferencia por ejemplo, hacia la derecha por $\pi/2$ más rápido que el tiempo de respuesta del E_{sc} , entonces habrá un instante en que circule una corriente a través de la resistencia de carga ya $\sigma(x)$ estará en fase con $E_{sc}(x)$. Posteriormente, la distribución del campo de carga se pone fuera de fase y entonces la corriente $j(t) = 0$, lo que implica la aparición de un pulso de corriente debido a difusión de portadores. Ahora si el patrón de intensidad se desplaza en sentido contrario, otro pico de corriente se generará pero de signo opuesto (Fig. 2.5). De esta manera aparecerá una corriente alterna a la misma

frecuencia que la frecuencia de modulación de fase. Esta corriente usualmente se mide como una caída de voltaje en una resistencia de carga [23].

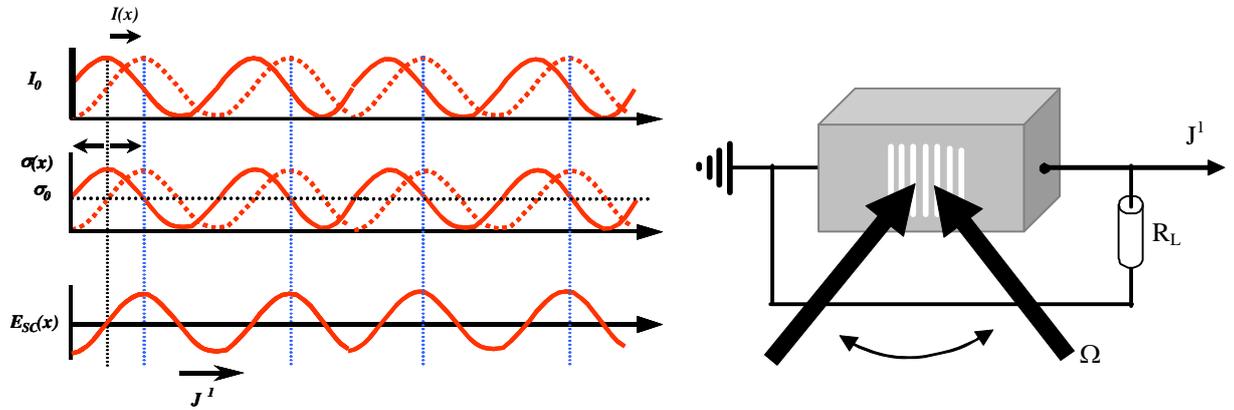


Figura 2.5.- En condiciones estacionarias, las distribuciones del patrón de intensidad $I(x)$ y el patrón de fotoconductividad $\sigma(x)$ están en fase, mientras que el campo de carga espacial E_{sc} se encuentra desfasado $\pi/2$ respecto a $I(x)$ y $\sigma(x)$. Al desplazarse instantáneamente, el patrón $I(x)$ (línea continua) ya no estará $\pi/2$ fuera de fase, dando lugar a un traslape finito de $\sigma(x)$ con E_{sc} , lo que origina un pulso de corriente j .

La densidad total de corriente $j(t)$, que fluye en una sección particular en un fotoconductor iluminado por un patrón de interferencia oscilante es:

$$J(x,t) = \int_0^L e\mu n(x)E_{sc}(x,t) + eD \frac{\partial}{\partial x} n(x,t) + \epsilon\epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} E_{sc}(x,t) \quad (2.15)$$

Donde $n(x)$ es la densidad de portadores. Si se considera que la muestra está cortocircuitada, entonces la concentración de portadores de carga permanece constante cerca de los electrodos, $n(L_x,t) = n(0,t)$, por lo que el segundo término de la ec. (2.15) es igual a cero. De igual modo, el tercer término de la ec. (2.15) es también igual a cero debido a la naturaleza potencial del campo carga espacial E_{sc} . Finalmente, la densidad de corriente total a través de la muestra está dada por la corriente promedio de corriente de deriva producido por E_{sc} :

$$j(t) = \frac{1}{L} \int_0^L \sigma(x,t) E_{sc}(x,t) dx \quad (2.16)$$

Donde $\sigma(x,t) = \mu en(x,t)$ es la fotoconductividad local de la muestra.

La densidad de los portadores en la banda de conducción asume también una distribución cuasi-estacionaria, la cual es una réplica del patrón de iluminación, ec. (2.1):

$$n(x,t) = n_0(1 + m \cos(kx + \Delta \cos \Omega t)) \quad (2.17)$$

Donde Δ es la amplitud de modulación y Ω la frecuencia de modulación. Ahora si tomamos en cuenta que la condición de baja amplitud de modulación ($\Delta \ll 1$) esta ecuación se reescribe como:

$$n(x,t) = n_0 + \frac{n}{2} \exp(iKx) + \frac{i\Delta n}{4} \exp(iKx + \Omega t) + \frac{i\Delta n}{4} \exp(iKx - i\Omega t) + cc. \quad (2.18)$$

$n_0 = g_0 \tau$ Es la concentración de portadores promedio, g_0 es la razón de generación de portadores dada por $g_0 = \Phi \alpha \frac{I(x)}{\hbar \omega}$, donde α es el coeficiente de absorción de la muestra, Φ la eficiencia cuántica, $\hbar \omega$ la energía del fotón y τ es el tiempo de vida de los portadores. Suponiendo que no hay saturación de portadores ($E_d, E_0 \ll E_q$) entonces [23]:

$$n(x,t) = n_0(t) \frac{m(x,t) + iK \mu \tau E_{sc}(x,t)}{1 + K^2 L_D^2 - iK L_0} \quad (2.19)$$

Ahora solo necesitamos encontrar el campo de carga espacial dependiente del tiempo para resolver la ec. (2.16). Las ecuaciones de Kukhtarev se pueden resolver para el campo de carga espacial dependiente del campo si la aproximación de bajo contraste del patrón de intensidad ($m < 1$) es usada. Para el caso de un solo tipo de portadores de carga, la ecuación que describe la evolución temporal de la distribución

de campo eléctrico (con periodo espacial ($\Lambda=2\pi K$) sin saturación de impurezas es [26,27];

$$\frac{\partial E_{SC}}{\partial t} = \frac{-1}{\tau_{di} \left(1 + K^2 L_D^2 - iKL_0\right)} \left[m(iE_D + E_0) \right] \quad (2.20)$$

Donde $L_D = \sqrt{D\tau} = \sqrt{(K_B T / e) \mu \tau}$ es la longitud de difusión, $L_0 = \mu \tau E_0$ es la longitud de deriva de los portadores fotoinducidos, $\tau_{di} = \epsilon \epsilon_0 / \sigma_0$ el tiempo de relajación dieléctrica y τ es el tiempo de vida de los portadores. La solución de la ec. (2.20) puede escribirse como:

$$E_{SC}(t) = m \left[\frac{1}{iE_q} \left(1 + \frac{E_q}{E_D + iE_0} \right) \right] \left[1 - \exp(-pt / \tau_{di}) \right] \quad (2.21)$$

Donde $p = \frac{E_q}{E_M} \frac{E_q + E_D + iE_0}{E_M + E_D + iE_0}$ y $E_D = \Lambda / (2\pi \mu \tau)$ es el campo eléctrico

necesario para mover un electrón una distancia $\Lambda/2\pi$ durante su tiempo de vida.

La Fig. 2.6 muestra la evolución temporal del campo de carga espacial para varios valores del campo eléctrico aplicado comparado con el campo de difusión. Puede verse que en ausencia de campo eléctrico aplicado ($E_0=0$), p es real y por lo tanto E se incrementa monótonicamente hasta su valor estacionario (Fig.2.6). Sin embargo, para $E_0 \neq 0$, la parte imaginaria de p es diferente de cero y por lo tanto da lugar a comportamiento oscilatorio. El primer pico puede ser considerablemente más grande que el valor estacionario para valores moderados del campo eléctrico aplicado.

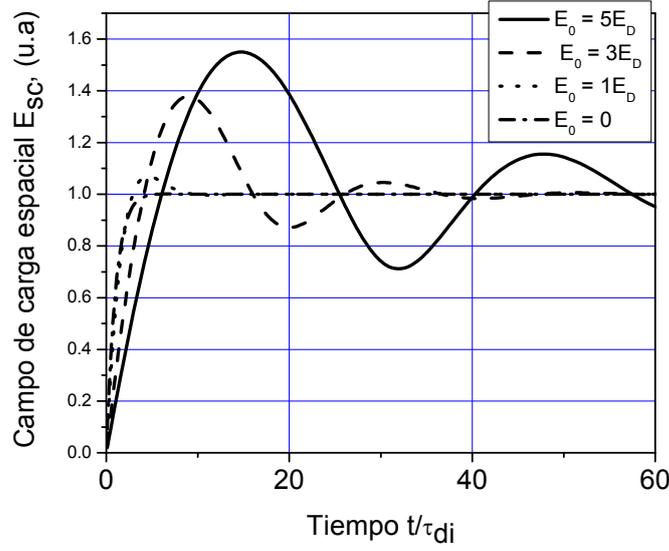


Figura 2.6.- Evolución temporal del campo de carga espacial para varios valores del campo eléctrico aplicado. E_D está dado por la ec.(2.7).

Para el caso simplificado en que no hay campo externo aplicado ($E_0=0$, $L_0=0$) la corriente P-EMF puede ser calculada si sustituimos las ecs. (2.19) y (2.20) en ec. (2.16), se obtiene la señal de la corriente total a través de la muestra cortocircuitada:

$$j_{EMF}^{\Omega} = \frac{m^2 J_0(\Delta) J_1(\Delta) \sigma_0}{2} \left[\frac{2iE_o - \Omega\tau_d (iE_D + E_o)}{1 + i\Omega\tau_{di} (1 + K^2 L_D^2 - iKL_o)} - \frac{-2iE_o - \Omega\tau_d (iE_D - E_o)}{1 + i\Omega\tau_{di} (1 + K^2 L_D^2 + iKL_o)} \right] \quad (2.22)$$

Cuando el tiempo de vida de los portadores τ es comparado con otros tiempos característicos el denominador en la ec. (2.22) se modifica tomando ahora en cuenta la influencia de τ en la dinámica de proceso de formación de la P-EMF:

$$j_{EMF}^{\Omega} = \frac{m^2 J_0(\Delta) J_1(\Delta) \sigma_0}{2} \left[\frac{2iE_o - \Omega\tau_d (iE_D + E_o)}{1 + i\Omega(\tau + \tau_{di} (1 + K^2 L_D^2 - iKL_o))} - \frac{-2iE_o - \Omega\tau_d (iE_D - E_o)}{1 + i\Omega(\tau + \tau_{di} (1 + K^2 L_D^2 + iKL_o))} \right] \quad (2.23)$$

En el fotoconductor donde la dinámica está dominada por el tiempo de vida ($\tau \gg \tau_{di}$) se le llama el fotoconductor del tipo “tiempo de vida”. En cambio, fotoconductor cuya dinámica está dominada por el

tiempo de relajación dieléctrica ($\tau \ll \tau_{di}$) se le llama el fotoconductor del tipo de “relajación dieléctrica”. En el curso de esta tesis nos enfocaremos a este último tipo de fotoconductor.

Para el caso simplificado en que no hay campo externo aplicado ($E_0=0, L_0=0$) y $\Omega \ll \tau^{-1}$ entonces J^Ω está dada por la expresión:

$$j_{EMF}^\Omega = m^2 J_0(\Delta) J_1(\Delta) \sigma_0 \frac{1}{1 + K^2 L_D^2} E_D \frac{-i\Omega / \Omega_0}{1 + i\Omega / \Omega_0} \quad (2.24)$$

Donde Ω_0 es la frecuencia característica de corte dada por;

$$\Omega_0 = \frac{1}{\tau_{di} (1 + K^2 L_D^2)} = \tau_{sc}^{-1} \quad (2.25)$$

De la ec. (2.24) se puede observar que la corriente generada en la muestra depende linealmente con la amplitud de modulación Δ si $\Delta \ll 1$ y cuadráticamente con el índice de modulación m . La dependencia lineal con Δ tiene importantes aplicaciones en la detección de vibraciones ultrasónicas y la dependencia en m en aplicaciones para perfilometría y tomografía óptica coherente. Hay que notar que la importancia de la fotocorriente (J^Ω) está en la función de transferencia, la cual es similar a la función de transferencia de un filtro pasa altas y en particular a un circuito diferenciador RC, cuya frecuencia de corte es determinada por $\Omega_0 = (RC)^{-1} = (\tau_\Omega)^{-1}$.

En la Fig. 2.7, se muestra la dependencia de la señal P-EMF en caso general (ec. 2.23), en función de $\Omega \tau_{di}$ en ausencia del campo eléctrico aplicado, donde se pueden observar dos frecuencias de corte: la primera nos determina el tiempo de relajación dieléctrica (τ_{di}) o el tiempo de respuesta del material, mientras que la segunda nos proporciona el tiempo de vida de los portadores (τ^{-1}).

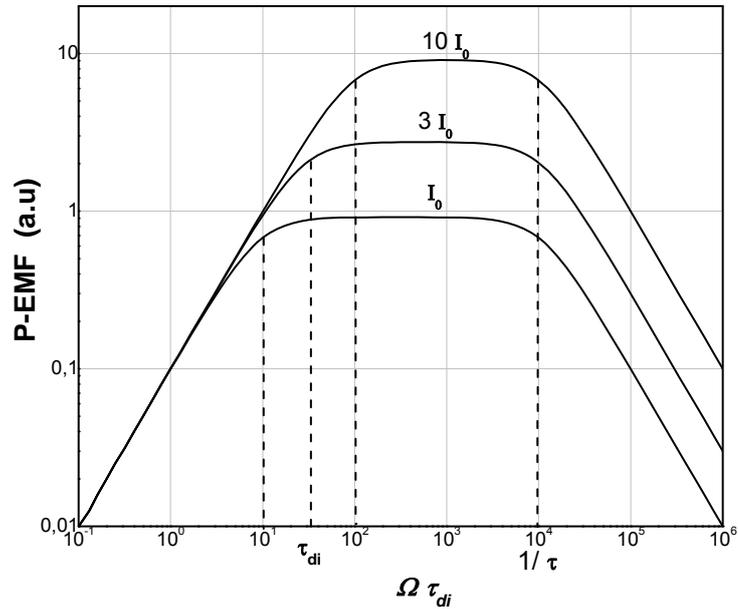


Figura 2.7.- Dependencia de la amplitud de la corriente de P-EMF respecto al producto de la frecuencia de modulación y el tiempo de relajación dieléctrica.

Para frecuencias bajas $\Omega \ll \Omega_0$, la amplitud J^Ω crece linealmente con Ω y para frecuencias altas $\Omega \gg \Omega_0$ la señal J^Ω alcanza un valor constante. La dependencia de la amplitud J^Ω en función de la frecuencia se muestra en la Fig. 2.7 para el caso general sin campo eléctrico aplicado. La función de transferencia de la fotocorriente J^Ω generada por P-EMF, elimina los efectos de fluctuaciones en las bajas frecuencias lo que lo hace atractivo para aplicaciones industriales. Debido a esta característica, los detectores basados en el efecto P-EMF se conocen como fotodetectores adaptivos.

Como era de esperarse, en la región de saturación, J^Ω se escala linealmente con la intensidad de iluminación debido a su dependencia lineal con σ_0 y también se observa que τ_{di} varía inversamente con la intensidad, sin embargo τ^{-1} es independiente de la intensidad.

Más parámetros del material pueden obtenerse si uno observa la dependencia de J^Ω con la frecuencia espacial K (Fig.2.8). De la ec. (2.24), se puede observar que para valores $K \ll L_D^{-1}$, la señal de P-EMF crece linealmente con K , en $K=L_D^{-1}$, alcanza su máximo y finalmente decae como K^{-1} para valores $K \gg L_D^{-1}$. De este modo, el perfil que describe $J^\Omega(K)$ es similar al que posee el campo de carga espacial E_{sc} en función del periodo espacial de la rejilla.

Finalmente, el máximo valor de J^Ω que se puede obtener en condiciones óptimas ($\Omega_0 \ll \Omega \ll \tau^{-1}$, $K=L_D^{-1}$, $\Delta=1$ y $m=1$):

$$J_{\max}^\omega = -\frac{1}{4} \sigma E_D \quad (2.26)$$

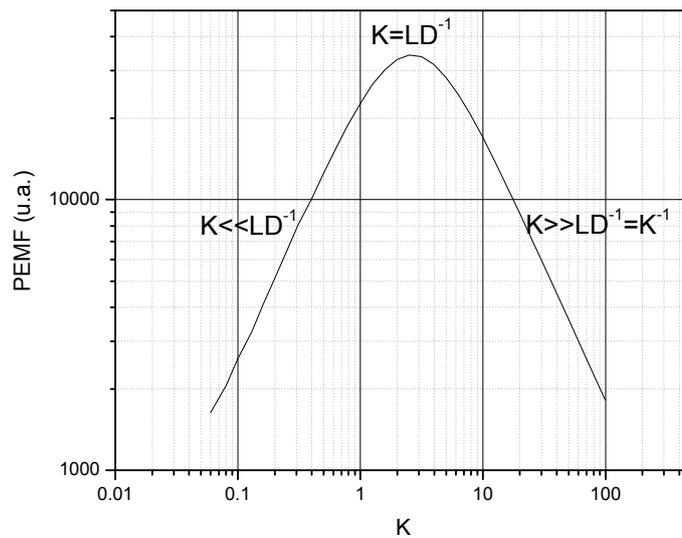


Figura 2.8.- Dependencia de la amplitud de la corriente de P-EMF respecto a la frecuencia de espacial.

La señal de P-EMF en presencia de un campo externo a sido ampliamente estudiada [27,28,29]. El campo aplicado no solo cambia la amplitud de la señal del primer armónico (fundamental) sino que, se genera una componente de segundo armónico (con frecuencia 2Ω). Para altas frecuencias de modulación ($\Omega \gg \Omega_0$) y sin saturación de impurezas

($\Omega \ll \tau^{-1}$), la amplitud de las señales generadas de P-EMF, quedan expresadas como [23]

$$j^{\Omega} = \frac{m^2 J_0(\Delta) J_1(\Delta)}{2} \sigma_0 \left[\frac{(1 + K^2 L_D^2) E_D - K L_0 E_o}{1 + (K^2 L_D^2)^2 + K^2 L_0^2} \right] \quad (2.27)$$

$$j^{2\Omega} = \frac{m^2 J_0(\Delta) J_1(\Delta)}{4} \sigma_0 \left[\frac{(1 + K^2 L_D^2) E_D + K L_0 E_o}{1 + (K^2 L_D^2)^2 + K^2 L_0^2} \right] \quad (2.28)$$

La dependencia teórica de la señal del primero y segundo [30, 31, 32] armónico en función del campo se pueden observar en la Fig. 2.9 para varios valores de E_q/E_D . Note que dependiendo de la razón E_q/E_D , J^{Ω} cambia de signo a un valor especial del campo eléctrico para el cual se cumple $(1 + K^2 L_D^2) E_D = K L_0 E_o$. En principio, usando ésta relación es posible obtener la distancia de difusión o equivalentemente el producto de la movilidad de portadores y el tiempo de recombinación, como se muestra en el capítulo 3.

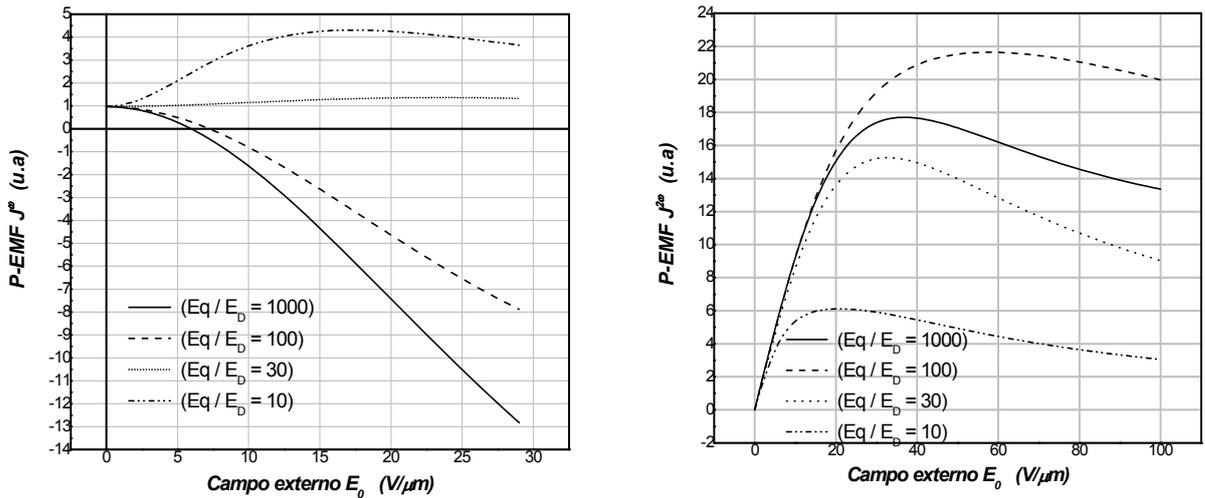


Figura 2.9.- Dependencia de P-EMF en función del campo externo a) señal del Primer armónico b) señal del segundo armónico.

Otro de los comportamientos de la señal P-EMF con campo eléctrico aplicado, se puede apreciar en la Fig. 2.10, donde J^Ω en función de la frecuencia de modulación para varios campos aplicados es mostrada. El pico de resonancia está localizado en la región de la frecuencia $\Omega < \tau_{di}^{-1}$ y aparece solo cuando $KL_0 \geq 1$. Como se puede observar en esta figura, se tiene un crecimiento lineal para bajas frecuencias de modulación después, se observa el pico de resonancia seguido por un decaimiento lineal, hasta tener una señal estable. Conforme el campo eléctrico se incrementa, el pico de resonancia se corre a frecuencias más bajas [28].

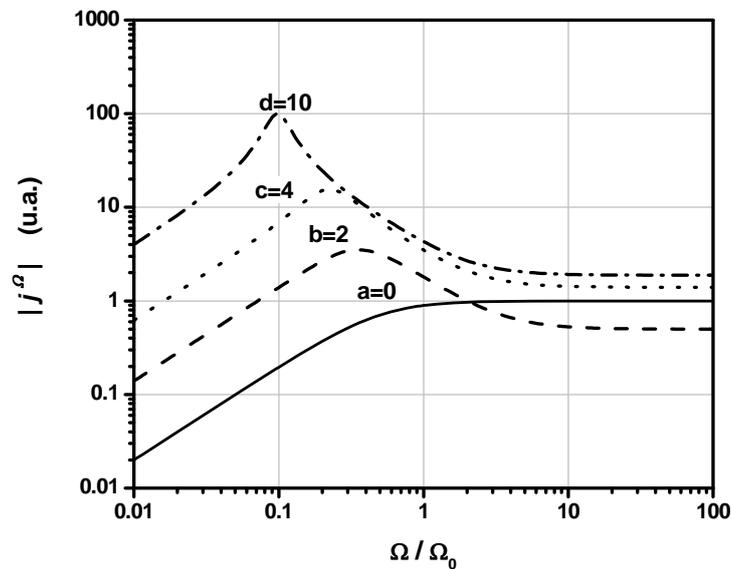


Figura 2.10.- Dependencia de la amplitud de la señal P-EMF en función de la frecuencia de modulación para E_0 / E_D : a) 0, b) 2, c) 4 y d) 10.

La estructura del denominador en la parte derecha de la ec. (2.22) se supone que este es alguna resonancia cuando la parte real se va a cero. Esto ocurre, claramente, para la frecuencia de modulación $\Omega = \Omega_0 = (\tau_{di}KL_0)^{-1}$, la cual corresponde a la frecuencia característica de compensación necesaria para la excitación resonante de la rejilla de carga espacial en la técnica de rejilla móvil de grabado fotorrefractivo. Si la resonancia es muy pronunciada ($|KL_d| \gg 1$), la amplitud de la señal de

P-EMF es dominada por la componente resonante en la ec. (2.22) y se expresa como [23]:

$$|J_r^\Omega| \cong \frac{\Delta m^2}{2} \sigma_0 E_0 \frac{KL_0}{1 + K^2 L_D^2} \quad (2.29)$$

Note que este valor de resonancia puede ser significativamente más grande que el valor máximo obtenido previamente por la modulación de alta frecuencia ec. (2.24). El valor absoluto máximo de la amplitud de resonancia:

$$|J_{r,\max}^\Omega| \approx \frac{\sigma_0 E_0 L_0}{4 L_D} \quad (2.30)$$

Es alcanzado para una frecuencia espacial óptima $K=L_D^{-1}$ y la frecuencia resonante de modulación $\Omega = (\tau_{dj} L_0 / L_D)^{-1}$. Si bien podemos obtener señales mucho más grandes que en P-EMF sin campo aplicado, la señal se vuelve más sensible a bajas frecuencias perdiendo su adaptabilidad.

En resumen hemos hecho una breve revisión del efecto fotorrefractivo y del efecto P-EMF de estado no estacionario.

2.4 REFERENCIAS

[1] Ashkin. G.D. Boyd. J.M. Dziedzic, R.G. Smith, A.A. Ballmann, H.J. LeVinstein and K. Nassau, Appl. Phys. Lett., 9, 72 (1966).

[2]. P. Yeh, C. Gu, Landmark papers on photorefractive nonlinear optics, World cientific.

[3] F.S Chen, JT. LaMacchia and D. B. Fraser, App. Phys. Lett, 9,7, (1966).

[4] N.V. Kukhtarev, V.B. Markov, S.G. Odulov, M.S. Soskin and V.L. Vinetskii, Ferroelectrics, 22, 949, (1979). Ferroelectrics 22, 961 (1979).

- [5] N.V. Kukhtarev, V.B. Markov, S.G. Odulov, M.S. Soskin and V.L. Vinetskii, *Ferroelectrics* 22, 961 (1979)
- [6] N.V. Kukhtarev, V.B. Markov and S.G. Odulov, *Opt. Commun.*, 23, 388 (1977).
- [7]. Peter Günter, *Electro-optic and Photorefractive Materials*, Springer-Verlag, Germany, 1987.
- [8] L.H. Lin, *Procc. IEEE*, 57, 252, (1968).
- [9] S. Erdei and R.G. Schlecht, *Procc. Of the IEEE*, 87, 2121 (1999).
- [10] P. Günter and J. P. Huignard, *Photorefractive materials and their applications I and II*, *Topics in Applied Physics* vol. 61 and 62, Springer-Verlag, (1988) .
- [11] F. Micheron, A. Hermosin, G.B. Smith and J. Nicolas, *C.R. Acad. Sci.* 8, (Dec. 1971).
- [12] W.E. Moerner and S.M. Silence, *Chem. Rev.*, 94,127 (1994).
- [13] K. Sutter, J. Hulliger and P. Günte, *Solid State Commun.* 74, 867 (1990)
- [14] Y.R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (New York, Wiley, 1984).
- [15] S. Ducharme, J.C. Scott, R.J. Twieg and W.E. Moerner, *Postdeadline paper OSA annual meeting, Boston, Novermber 5-9, 1990.*
- [16] W. E. Moerner and S. M. Silence, *Chem. Rev.* 94, 127 (1994)
- [17] I. C. Khoo, H. Li anf Y. Liang, *Opt. Lett.* 19, 1723 (1994)
- [18]. David D. Nolte, *Photorefractive effects and materials*, Kluwer academic publishers, USA, 1995.
- [19] Günter, P., *Phys. Rep.*, 93, 199, 1982.
- [20] H. S. Nalwa. *Handbook of Electronic and Photonic Material an Devices.* Vol 2,221
- [21] Bahaa E. A. Saleh and Malvin Carl Teich, Chap.18 in “*Fundamental of Photonics*”, Wiley Interscience, 1991
- [22] M. Gehrtz, J. Pinski and C. Bräuchle *Appl. Phys. B* 43, 61-77 (1987)

- [23] M.P. Petrov, I.A. Sokolov, S.I. Stepanov, and G.S. Trofimov. "Non-steady state photoelectro-motive-force induced by dynamic gratings in partially compensated photoconductors". J. App. Phys., 68, 2216-2225 (1990).
- [24] S.I. Stepanov. (H. S. Nalwa, Ed) "applications of photorefractive crystals". Rep. Prog. Phys., (1994) 36-116
- [25] S.I. Stepanov. "Photo-Electro Motive-Force effect in semiconductors", (H. S. Nalwa, Ed.) Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices. Academic Press. 2001.
- [26] J. J. Braphy., "Electroónica fundamental para científicos" (versión en español) Reverté, S. A. España (1979).
- [27] I.A. Sokolov and S. I. Stepanov, J. Opt. Soc. Am. B 10,1483 (1993)
- [28] S. Mansurova, Tesis de doctorado, INAOE, Puebla, 1998
- [29] S. I. Stepanov and M. P. Petrov, in Photorefractive Material and their applications I, (P. Gunter and J. P. Huignard, Eds.), pp. 263-289, springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [30] C. C. Wang, F. Davidson, and S. Trivedi, J. Opt. Soc. Am. B 14, 21, (1997)
- [31] G. S. Trofimov, A. I. Kosarev, A. G. Kovrov, P.G. LeComber, J. Non-Cryst. Solids 137&138, 483-486 (1991)
- [32] R. Bittner, S. Stepanov, and K. Meerholz SPIE Vo. 3799 (1999)

CAPITULO 3

3.1 PROPIEDADES FOTOELECTRICAS EN POLIMEROS

Como se ha visto en el capítulo anterior, el efecto fotorrefractivo consiste fundamentalmente de tres procesos básicos: *i*) generación y transporte de carga; *ii*) atrapamiento de las mismas en centro de impurezas, dando lugar a la formación de un campo de carga espacial, y *iii*) consecuentemente la formación de una rejilla de índice de refracción a través del efecto electro-óptico. Como se mencionó anteriormente estos efectos han sido ampliamente estudiados en cristales, pero en materiales orgánicos y en particular en polímeros no son del todo entendidos, ya que presentan características muy particulares pues los procesos *i*)-*iii*) son dependientes del campo eléctrico. Antes de analizar las propiedades fotorrefractivas de un polímero hay que comprender muy bien las particularidades de generación, transporte de carga y del efecto electro-óptico.

Muchas aplicaciones importantes han sido propuestas y demostradas usando cristales fotorrefractivos inorgánicos incluyendo: alta densidad de almacenamiento de datos, transferencia de energía por medio de acoplamiento de haces, procesado de imágenes (correlación y reconocimiento de patrones), conjugación de fase, limitadores ópticos, simulaciones de redes neuronales y memorias asociativas, e interconexión óptica reprogramable [1]. Sin embargo, la dificultad y el costo para crecer cristales inorgánicos de calidad ha limitado seriamente su uso en las aplicaciones antes mencionados. Por lo que el surgimiento de materiales orgánicos ha abierto la puerta para aplicaciones comerciales debido a su bajo costo y flexibilidad.

Una de las muchas razones por las cuales desarrollar y estudiar materiales fotorrefractivos orgánicos y en particular polímeros fotorrefractivos es la figura de mérito que compara el desempeño entre los

diferentes materiales fotorrefractivos (suponiendo igual densidad de cargas atrapadas). Esta figura de mérito puede definirse como $Q=n^3r_e/\epsilon_r$, donde n es el índice de refracción, r_e es el coeficiente electro-óptico efectivo y ϵ_r es la constante dieléctrica relativa. Q mide aproximadamente la razón entre la no-linealidad óptica y el apantallamiento de la distribución de carga espacial por la polarización del medio. Para materiales inorgánicos es bien conocido que Q no cambia mucho de material a material, como resultado del hecho de que la no linealidad óptica es debida principalmente por una polarizabilidad iónica muy grande. Sin embargo, para materiales orgánicos la no linealidad es debida a la distribución asimétrica de carga electrónica en los niveles moleculares base y excitado [2]. Por tal razón, coeficientes electro-ópticos grandes en materiales orgánicos no están acompañados de constantes dieléctricas grandes; por lo tanto, es de esperarse una considerable mejora de al menos un orden de magnitud en Q en materiales fotorrefractivos orgánicos [3].

La primera observación del efecto fotorrefractivo en materiales orgánicos se reportó en el cristal 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine (COANP) dopado con 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane(TCNQ) [4,5]. Sin embargo, el crecimiento de cristales orgánicos de alta calidad no es un proceso fácil debido a que los dopantes son expulsados de la red cristalina durante su preparación. Polímeros, en cambio, pueden ser dopados con varias moléculas de diferentes tamaños sin problema alguno. Además, los polímeros pueden fabricarse en la forma que uno desee, en particular películas delgadas y guías de ondas. La no linealidad de segundo orden en polímeros dopados con cromóforos no lineales pueden producirse por alineación en un campo eléctrico (poling en inglés), mientras que en cristales inorgánicos, la no linealidad de segundo orden solo puede obtenerse en una variedad muy limitada de materiales que carecen del centro de simetría [1].

El primer polímero fotorrefractivo fue demostrado en el epoxy no lineal bisphenol-A-diglycidylether 4-nitro-1,2-phenylenediamine (bisA-NDPA), dopado con 30% por peso del agente diethylaminobenzaldehydediphenylhydrazone (DEH) como transportador de carga [3,6]. Si bien la respuesta fotorrefractiva no fue muy grande y el tiempo de respuesta de minutos, se demostró por primera vez, que se pueden combinar todas las propiedades fotorrefractivas en un solo material y cuya optimización puede lograrse casi de manera independiente abriendo un nuevo campo de investigación. Actualmente existen una gran variedad de polímeros fotorrefractivos cuyo desempeño supera el de muchos materiales inorgánicos.

En este capítulo, daremos la descripción de la física de las propiedades fotoconductoras de los polímeros (recombinación geminativa, formalismo de Scher Montrol y de Bassler). Posteriormente, discutiremos el mecanismo de formación de la rejilla del índice de refracción a través de la reorientación molecular debido al campo de la rejilla espacial (mejor conocido como efecto de “amplificación por orientación”). Finalmente haremos una revisión de los datos experimentales obtenidos en el polímero fotorrefractivo basado en el fotoconductor poly(N-vinylcarbazole) (PVK) dopado con la molécula 2,4,7-trinitro-9-fluorenona (TNF), la molécula no lineal DMNPAA y ECZ para bajar la temperatura de transición vítrea (T_g) a temperatura ambiente. Nuestras investigaciones se llevaron a cabo en este material y de ahí la importancia de hacer la revisión.

3.2 FOTOGENERACION Y TRANSPORTE DE CARGA EN POLÍMEROS FOTORREFRACTIVOS.

3.2.1 Generación de carga

En materiales inorgánicos semiconductores la excitación banda a banda da lugar a la formación de portadores de carga libre. En contraste, en materiales orgánicos, la fotogeneración de carga es generalmente obtenida a través de la absorción de la luz seguida por reducción

(ganancia de un electrón) de la molécula e oxidación [pérdida del electrón] de otra. Los portadores son creados en pares ligados de electrón-hueco. El electrón se termaliza después de haber viajado una cierta distancia, llamada radio de termalización r_C , creando un estado de transferencia de carga (CT) o excitones. En este estado, la energía de Coulomb asociada con la distancia de termalización es comparable a la energía térmica y eventualmente, el estado de transferencia de carga (excitón) puede disociarse resultando en un electrón y hueco libres o bien sufre recombinación geminativa, i.e. el electrón se recombina con el mismo catión del que fue excitado. Cabe mencionar que la recombinación geminativa origina que la eficiencia cuántica de generación de portadores libres en materiales orgánicos sea muy baja. Esto se debe a la fuerte interacción entre el electrón fotoionizado y el catión (excitón) debido a la baja constante dieléctrica del polímero. Este proceso limita la formación de portadores libres que pueden participar en el proceso del transporte a menos que se aplique un campo eléctrico para ayudar la separación. Por lo tanto la eficiencia de fotogeneración depende fuertemente del campo eléctrico. De modo que la fotogeneración depende del producto de la eficiencia de generación de excitones y la eficiencia de disociación del excitón. La probabilidad de disociación es bien descrita por la teoría de Onsager [7]. Basado en esta teoría, la eficiencia cuántica de generación está dada por [7]:

$$\Phi(E, T) = \Phi_0 \int g(r, \theta) f(r, \theta, E, T) r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr \quad (3.1)$$

Donde Φ_0 es la eficiencia cuántica primaria (la cual es independiente del campo y la temperatura), $f(r, \theta, E, T)$ es la probabilidad de que el excitón escape la recombinación geminativa a la temperatura T y $g(r, \theta)$ es la eficiencia de generación de excitones. En la teoría de Onsager, $f(r, \theta, E, T)$ está dado por

$$f(r, \theta, E, T) = e^{-\left[\frac{r_c + Br(1 + \cos \theta)}{r}\right]} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(B + B \cos \theta)^{n+m} r^n}{m!(n+m)! r_c^{-m}} \quad (3.2)$$

Donde $B = qE / 2K_B T$ y $r_c = q^2 / 4\pi\epsilon K_B T$ es el radio de termalización. Para calcular la eficiencia cuántica de generación, varios modelos han sido propuestos para la función que describe la formación de excitones. En el modelo de Onsager se propuso una función de distribución isotropica. Sin embargo, este modelo no describe la eficiencia cuántica de generación a campos altos (ver Fig.3.1). Considerando el éxito del formalismo de Baessler en la descripción de la movilidad de portadores de carga aplicando distribuciones Gaussianas para la distribución energética y desorden posicional de los potenciales de carga, entonces no es del todo descabellado suponer una distribución Gaussiana para la generación de excitones [8].

Esta suposición ha demostrado describir exitosamente las mediciones experimentales como se muestra en la Fig. 3.1. La eficiencia de generación también tiene valores diferentes de cero $\Phi = \Phi_0$ cuando el campo es cero, al aumentar el campo la eficiencia cuántica crece linealmente con el campo, hasta que se satura en la región de campos altos. Esta saturación se debe a separación completa de todos los pares electrón-hueco.

3.2.2 Transporte de Carga en Polímeros

La conducción eléctrica en materiales orgánicos sólidos desordenados ha sido estudiada por más de tres décadas. Varios modelos e interpretaciones han sido propuestos. Todos estos modelos se caracterizan por ser más o menos empíricos y sustentados por resultados experimentales y simulaciones numéricas. La conducción eléctrica en materiales orgánicos sólidos desordenados es bien entendida en principio, pero ningún modelo hasta la fecha ha sido capaz de describir todas las características medidas.

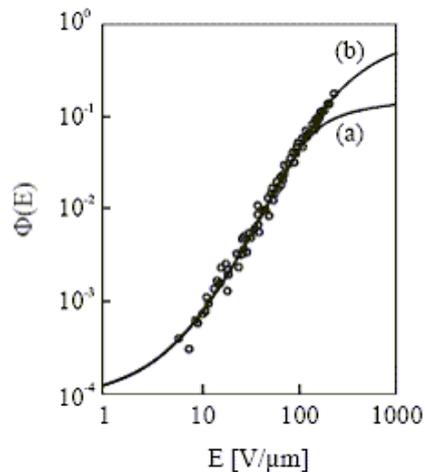


Figura 3.1.- Dependencia de la eficiencia cuántica de generación de portadores usando una distribución isotrópica de generación de excitones (a) y una distribución Gaussiana (b), la cual describe mejor los resultados experimentales. Note la fuerte dependencia de Φ con el campo tomada de [8].

El transporte de carga en materiales orgánicos desordenados (por ejemplo, polímeros y vidrios) no puede ser descrito por el modelo de transporte de carga por bandas usado para describir las propiedades eléctricas de estructuras periódicas (por ejemplo, metales y cristales). Por otro lado, en sistemas amorfos, la periodicidad o cualquier orden de rango largo desaparece, como resultado los átomos o moléculas ven diferentes potenciales en distancias cortas. Como consecuencia, los niveles de energía del Bajo orbital molecular ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital por sus siglas en inglés HOMO) y alto orbital molecular desocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital por sus siglas en inglés LUMO) serán ligeramente diferentes y cualquier traslape de los orbitales moleculares es minimizado y por lo tanto la formación de bandas de energía es inhibido. La movilidad de portadores de carga decrece en sistemas ordenados cuando la temperatura aumenta debido al aumento de colisiones con fonones e interacciones con un número creciente de defectos de la red. Mientras que por el contrario, la movilidad en polímeros aumentará con la temperatura debido a un proceso de activación térmica.

Es comúnmente aceptado, que el transporte de carga en materiales amorfos se da por un proceso de saltos de portadores entre sitios discretos localizados de transporte de carga (Ver Fig. 3.2). El transporte de carga por saltos puede ser entendido como una serie de reacciones redox entre reactantes idénticos, donde uno es un estado neutral y el otro es un ion radical. El salto de portadores ocurre en la dirección del campo eléctrico aplicado, tal que los portadores de carga ganan energía y pueden a) ser térmicamente activados o b) tunelear entre potenciales adyacentes. Los modelos establecidos que describen el transporte de carga en materiales amorfos son: i) el modelo de Polaron pequeño [9]. y ii) el modelo del formalismo de Baessler [10]. Este último modelo es el más aceptado debido a que ha podido explicar muchas dependencias experimentales del transporte de carga en polímeros, por tal razón lo estudiaremos en más detalle.

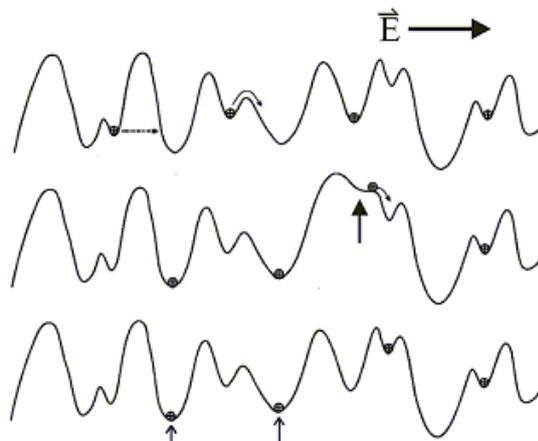


Figura 3.2.- Ilustración del salto de portadores carga en medio desordenado.

3.2.3 Formalismo de Baessler.

En el modelo de desorden, las fluctuaciones de los niveles de energía molecular de la distancia intermolecular y la orientación mutua en sólidos amorfos orgánicos afectan considerablemente la movilidad de los portadores. Dada la complejidad del sistema, este modelo ha sido

desarrollado a partir de simulaciones numéricas basadas en el método de Monte Carlo. Una suposición fundamental en el formalismo de Baessler es que el transporte en materiales desordenados puede ser descrito como una distribución Gaussiana de estados localizados. El origen de la distribución es atribuida a fluctuaciones de los potenciales intramoleculares (desorden energético) en un sistema orgánico conteniendo iones, interacciones de iones, dipolos y dipolos inducidos e interacciones entre ellos. Otra suposición fundamental del formalismo de Baessler es que el traslape de la función de onda entre sitios de transporte adyacentes, la cual determina la probabilidad de un intercambio de portadores (i.e. la razón del salto), también es sujeta a una distribución. Finalmente, la distancia entre sitios no es constante y también está sujeta a una distribución (desorden posicional).

Basado en estas suposiciones y basado en el método de Monte Carlo, Baessler derivó las siguientes expresiones para la movilidad de portadores en sólidos orgánicos desordenados [10]:

$$\mu = \mu_0 e^{-\left(\frac{2}{3}\hat{\sigma}\right)^2} e^{C\left[\hat{\sigma}^2 - \Sigma^2\right]\sqrt{E}} \quad \forall(\Sigma \geq 1.5) \quad (3.3)$$

$$\mu = \mu_0 e^{-\left(\frac{2}{3}\hat{\sigma}\right)^2} e^{C\left[\hat{\sigma}^2 - 2.25\right]\sqrt{E}} \quad \forall(\Sigma \leq 1.5) \quad (3.4)$$

$$\text{Con} \quad \hat{\sigma} = \frac{\sigma}{K_B T} \quad (3.5)$$

Donde σ es el ancho de la densidad de estados de los sitios de transporte, Σ es el parámetro de desorden posicional, $C = 2.9 \times 10^{-7} (\mu\text{m/V})^{1/2}$ y μ_0 son constantes experimentales.

El formalismo de Baessler es el primer modelo en describir exitosamente la conducción eléctrica en materiales desordenados sobre un rango grande de variaciones de distintos parámetros experimentales.

Desafortunadamente, el modelo utiliza parámetros que no son medibles directamente mediante el experimento, como por ejemplo el parámetro de desorden, el cual es obtenido mediante un ajuste a los datos experimentales de conducción y movilidad de portadores de carga usando la ec.(3.3).

La movilidad de los portadores de carga depende fuertemente de la concentración de los sitios de transporte y del tipo de matriz polimérica. Experimentalmente se ha observado un incremento de varios órdenes de magnitud en la movilidad cuando la concentración c , aumenta de 10%wt a 100%wt [11]. Sin embargo la dependencia en cuanto al tipo de matriz polimérica no da una dependencia clara, pero es claro que la polaridad de la matriz juega un papel importante. Cabe hacer notar que estas dos dependencias de la movilidad de portadores de carga no han sido descritas analíticamente, hasta el momento.

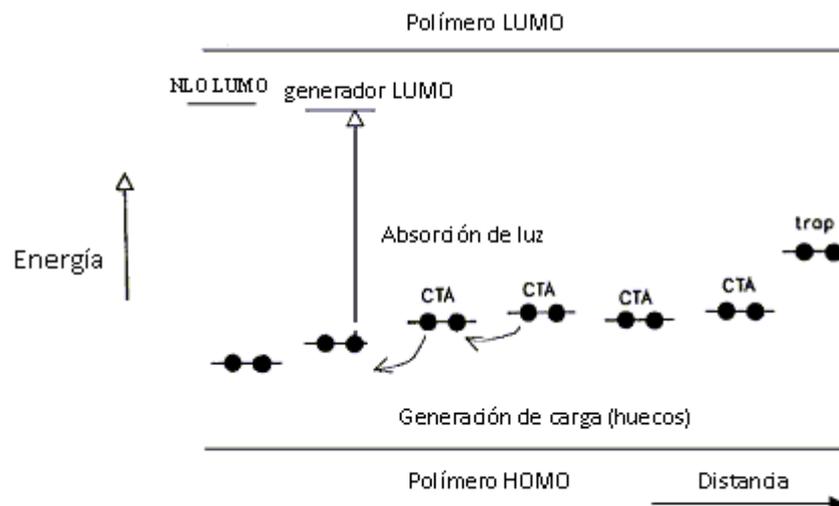


Figura 3.3.- Ilustración esquemática de la localización de los niveles de energía más relevantes para los diferentes componentes de un polímero fotorrefractivo en el contexto de la generación de huecos, transporte, y el proceso de atrapamiento.

El HOMO y el LUMO juegan el papel de la banda de valencia y de conducción en cristales, respectivamente, que determinan las propiedades ópticas del polímero. De igual manera que las impurezas

introducen niveles de energía en la banda prohibida, la formación de complejos de carga producen sitios de excitación de carga. El transporte de carga se da a través de saltos entre los complejos transporte de carga. En general el transporte de carga está dominado por huecos, aunque el dopamiento adecuado del polímero puede generar electrones como portadores mayoritarios. Los complejos de transporte de carga no son ópticamente excitados. Eventualmente los huecos son atrapados por trampas profundas.

3.2.4 Transporte de carga Dispersivo

Los polímeros conductores están sujetos a transporte de carga dispersivo. El término dispersivo describe el fenómeno de que un paquete de portadores de carga diverge considerablemente más rápido que el predicho por la difusión normal durante su movimiento en un campo eléctrico a través de un material orgánico desordenado. Esto resulta en un ensanchamiento anómalo del paquete obtenido en experimentos de tiempo de vuelo (TOF por sus siglas en inglés), los cuales se usan generalmente para medir la movilidad de portadores de carga.

En medidas de TOF, una hoja de carga es generada por la fuerte absorción de un pulso corto de luz con energía $h\nu$ en la cara de incidencia (ver Fig 3.4). El tiempo de transito ($\tau=L/\mu E$, donde L es el grosor del material y E es el campo eléctrico aplicado) del desplazamiento de la hoja de carga a través del material es una medida de la movilidad de los portadores. Si la divergencia del paquete de portadores de carga es muy fuerte, el tiempo de transito ya no es bien definido y el límite de transporte altamente dispersivo el tiempo de transito no tiene sentido.

El transporte de carga dispersivo puede entenderse como resultado de una distribución muy ancha de velocidades de portadores de carga y por lo tanto, la definición de la movilidad de portadores de carga es difícil.

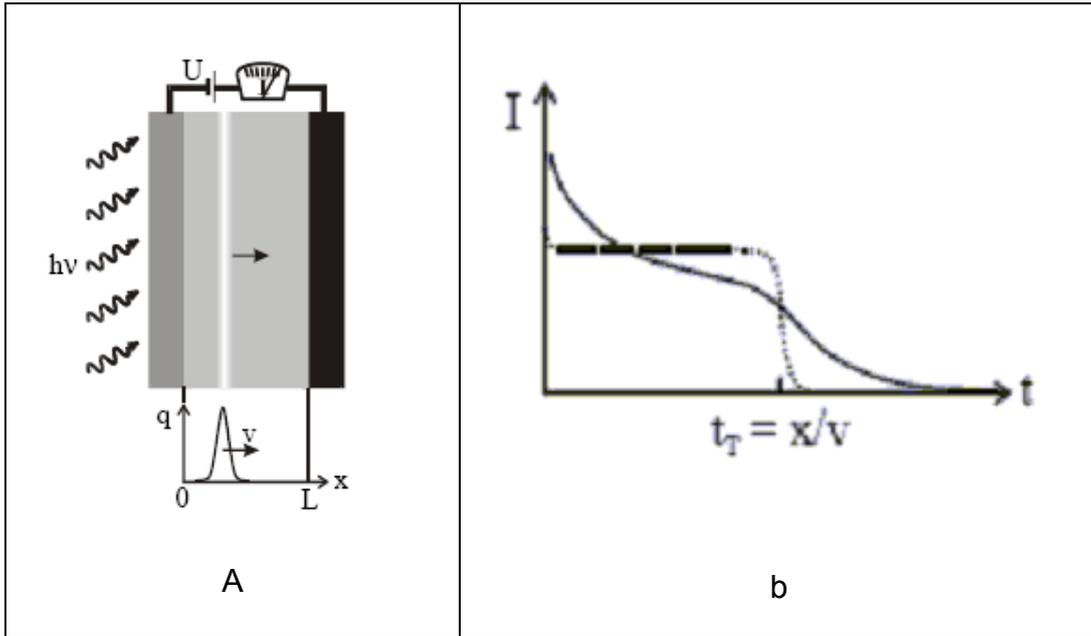


Figura 3.4.- a) Técnica de TOF. El paquete de carga (línea blanca) se desplaza desde la izquierda donde es generado a la derecha bajo la influencia de un campo eléctrico y b) tiempo de transito en medios no dispersivos se mide cuando la corriente decae bruscamente (línea punteada). En medios dispersivos el tiempo de transito no está bien definido (línea continua).

La Fig. 3.5 muestra el comportamiento de un paquete de carga propagándose en un material conductor cuando hay transporte dispersivo y no dispersivo. En el caso de transporte no dispersivo, el paquete original es transportado a lo largo de x a una velocidad v_{nd} dando una corriente de desplazamiento constante sin que haya cambios tanto en su ancho como amplitud (línea a rayas). En el caso de un transporte dispersivo moderado, puede observarse que no hay cambios en su forma pero si en su amplitud (línea continua delgada). En contraste, en el caso de transporte dispersivo, el paquete es fuertemente ensanchado de manera no simétrica y su amplitud es fuertemente afectada, debido a la distribución de velocidades.

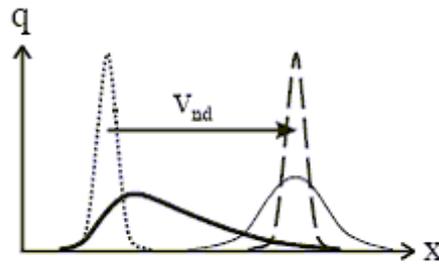


Figura 3.5.- Transporte de carga dispersivo y no dispersivo.

3.2.5 Relación de Einstein.

En un medio homogéneo y a campos lo suficientemente pequeños como para asegurar que la ganancia en energía de portadores de carga viajando en la dirección del campo sea mucho menor que la energía térmica (i.e. $qE \bar{\delta} / 2k_B T \ll 1$) donde $\bar{\delta}$ es la distancia promedio entre sitios de transporte) la relación de Einstein ($\mu = qD / k_B T$) se sigue cumpliendo. La relación de Einstein relaciona la difusión de portadores de carga y la movilidad de portadores en un campo eléctrico. Entonces el ancho espacial promedio Δx de un paquete de cargas inicialmente infinitamente delgado $\bar{\delta}$, evolucionara de acuerdo a:

$$\frac{\sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle}}{\langle x \rangle} = \frac{k_B T}{qE} \sqrt{\frac{2}{Dt}}, \quad (3.6)$$

Donde x es la distancia de propagación del paquete, D es el coeficiente de difusión y t es el tiempo. Esta relación da el ensanchamiento relativo del transiente de fotocorriente.

$$\frac{\Delta t_T}{\Delta t} = \sqrt{\frac{2k_B T}{qEL}} \quad (3.7)$$

Donde L es el grosor de la película conductora, como se muestra en la Fig. 3.4.

En polímeros, sin embargo se ha observado que el paquete de portadores se ensancha considerablemente más rápido con respecto al tiempo de tránsito predicho por la ec (3.6) y por lo tanto, la difusividad aparente excede la difusividad a campo cero. Ha sido mostrado por simulaciones de Monte Carlo que la razón $qD / \mu k_B T$ (=1 si la relación de Einstein se cumple) puede ser tan grande como 103 en sistemas desordenados y depende fuertemente del campo aplicado y del desorden del sistema [12]. Estos resultados prueban que la relación de Einstein no es válida en sistemas desordenados. Cabe mencionar que nosotros hemos demostrado experimentalmente que en efecto, la relación de Einstein no se cumple en polímeros fotorrefractivos [13].

3.3 EFECTO ELECTRO-ÓPTICO EN POLÍMEROS

Como ya se mencionó anteriormente en materiales electro-ópticos inorgánicos la modulación del índice de refracción es inducida por un campo de carga espacial a través del efecto Pockels (ec. 2.6). Por el contrario, el efecto electro-óptico, en polímeros se logra por medio de la adición de moléculas con gran hiperpolarizabilidad (generalmente llamadas cromóforo no lineal) y parcialmente alineada bajo la influencia de un campo eléctrico. Generalmente un plastificante es requerido para reducir la temperatura de transición vítrea T_g , para que las moléculas puedan adquirir movilidad, y de este modo, modular la amplitud del campo de carga espacial.

El modelo de gas orientado es usado para describir la orientación de los cromóforos en presencia de un campo eléctrico y permite explicar las propiedades ópticas lineales y no lineales de segundo orden [14,15]. Los cromóforos no lineales son generalmente moléculas con transferencia de carga (CT) intramolecular, las cuales usualmente poseen un momento dipolar permanentemente grande y polarizabilidad altamente anisotrópica. La estructura general de una molécula con transferencia de carga consiste de un grupo aceptor de electrones (A) y un grupo donador

de electrones (D) conectados por un puente π , como se muestra en la Fig. 3.6.

Debido a su estructura en forma cilíndrica, las moléculas no lineales poseen simetría rotacional a lo largo del eje largo. Si bien las moléculas en si son anisotrópicas, la distribución aleatoria de las mismas dan lugar a un medio con centro de simetría y por lo tanto la cancelación de la respuesta óptica no lineal de segundo orden. Para romper la simetría del polímero, generalmente se aplica un campo eléctrico externo, que al interaccionar con el momento dipolar de las moléculas producen un torque sobre las mismas, obligándolas a reorientarse en una dirección preferencial (la del campo eléctrico externo). Este proceso se le conoce como alineación eléctrica (electrical poling).

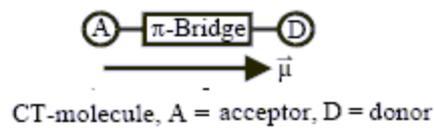


Figura 3.6.- Los cromóforos no lineales consisten de un grupo aceptor (A) y un grupo donador de electrones (D) conectados por un puente π

La polarización molecular p en la aproximación dipolar puede ser descrito por:

$$p_i = \mu_i + \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j E_k + \dots \quad (3.8)$$

Donde los índices $i, j, k = 1, 2, 3$ se refieren a las coordenadas en el marco de referencia molecular, μ_i es el momento bipolar permanente, α_{ij} y β_{ijk} son los tensores de polarizabilidad e hiperpolarización molecular, respectivamente, E_j y E_k son componentes del campo eléctrico. La polarización macroscópica puede expresarse:

$$P_I = \chi_{IJ}^{(1)} E_J + \chi_{IJK}^{(2)} E_J E_K + \dots \quad 3.9$$

Donde los índices $I, J, K = x, y, z$ se refieren a las coordenadas del laboratorio, E_J and E_K son componentes del campo eléctrico y χ_{IJ} y χ_{IJK} denotan la susceptibilidad de primer y segundo orden respectivamente. La relación entre el sistema de referencia molecular y del laboratorio esta mostrada en la Fig. 3.7.

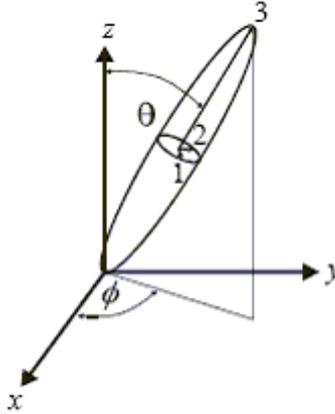


Figura 3.7.- Sistema de referencia molecular y del laboratorio.

Suponiendo un campo eléctrico óptico polarizado en el eje z en el sistema de referencia:

$$E^{(\omega)} = E_z^{(\omega)} \vec{e}_z \quad (3.9)$$

Entonces la polarización macroscópica $P_z^{(\omega)}$ en la dirección z, será la proyección del momento dipolar inducido orientacionalmente promediado de los cromóforos en el sistema de referencia del laboratorio es

$$\frac{P_z^{(\omega)}}{E_z^{(\omega)}} = N \int [\alpha_{\perp}^{(\omega)} + (\alpha_{\parallel}^{(\omega)} - \alpha_{\perp}^{(\omega)}) (\cos(\theta, z))^2] G(\Omega) d\Omega = \chi_{zz}^{(1)} \quad (3.10)$$

Donde N es la densidad de cromóforos, $\chi_{zz}^{(1)}$ es la susceptibilidad correspondiente y $G(\Omega)$ es la función de distribución orientacional, α_{\perp} y α_{\parallel} son la polarizabilidad perpendicular y paralela al eje principal de la

molécula. Para el caso de polímeros cuya temperatura esta por arriba de la temperatura de transición, la función de distribución obedece una distribución de Maxwell-Boltzman.

Similarmente, la polarización macroscópica $P_x^{(\omega)}$ a lo largo del eje x en el sistema de referencia del laboratorio para un campo eléctrico óptico es:

$$\frac{P_x^{(\omega)}}{E_x^{(\omega)}} = N \int [\alpha_{\perp}^{(\omega)} + (\alpha_{\parallel}^{(\omega)} - \alpha_{\perp}^{(\omega)}) (\cos(\theta, x))^2] G(\Omega) d\Omega = \chi_{xx}^{(1)} \quad (3.11)$$

Recordando que el índice de refracción se puede escribir en función de la susceptibilidad inducida, i.e, $n = \sqrt{1 + \chi^{(1)}}$ y suponiendo que el cambio en el índice de refracción es muy pequeño (usualmente este es el caso), entonces:

$$\Delta n_x^{(\omega)} = \Delta n_y^{(\omega)} = -\frac{1}{2} \Delta n_z^{(\omega)} \quad (3.12)$$

Donde

$$\Delta n_z^{(\omega)} = \frac{N(\alpha_{\parallel}^{(\omega)} - \alpha_{\perp}^{(\omega)}) \mu^2 E^2}{45 n^{(\omega)} k^2 T^2} \quad (3.13)$$

De la ec. (3.13) es claro que el cambio del índice de refracción se escala con el cuadrado del campo y depende fuertemente del material y la temperatura.

En caso polímetros fotorrefractivos estaremos interesados solamente en los efectos ópticos no lineales de segundo orden. Así, la polarización no lineal de segundo orden p es:

$$P_i^{(\omega)} = \beta_{ijk}^{(\omega)} E_j^{(\omega)} E_k^{(\omega)} \quad (3.14)$$

Donde $i, j, k = 1, 2, 3$ denotan las coordenadas del sistema molecular y $E_{j,k}$ representan las componentes del campo eléctrico externo o campo eléctrico de alineación. La correspondiente polarización macroscópica es:

$$P_I^{(\omega)} = \chi_{IJK}^{(2)} E_J^{(\omega)} E_K \quad (3.15)$$

En particular, esta expresión puede simplificarse considerablemente para moléculas con simetría cilíndrica, donde solo el término β_{333} , contribuye apreciablemente y las otras componentes son prácticamente cero, entonces:

$$P_3^{(\omega)} = \beta_{333}^{(\omega)} E_3^{(\omega)} E_3 \quad (3.16)$$

Aplicando un campo dc y un campo óptico, la susceptibilidad macroscópica, para un campo óptico polarizado a lo largo de z y x están dados por:

$$\begin{aligned} \frac{P_Z^{(\omega)}}{E_Z^{(\omega)} E_Z} &= \frac{N}{E_Z^{(\omega)} E_Z} \int P_3^{(\omega)} \cos(3, z) G(\Omega) d\Omega \\ &= N \int \beta_{333}^{(\omega)} (\cos(3, z))^2 G(\Omega) d\Omega = \chi_{zzz}^{(2)} \end{aligned} \quad (3.17a)$$

$$\frac{P_Z^{(\omega)}}{E_Z^{(\omega)} E_Z} = N \int \beta_{333}^{(\omega)} (\cos(3, z))^2 \cos(3, z) G(\Omega) d\Omega = \chi_{zzz}^{(2)} \quad (3.17b)$$

Donde $E_3 = E \cos\theta$ es igual a $E_3 = E \cos(3, z)$. Como antes, el cambio en la susceptibilidad de segundo orden no lineal resulta de un cambio de la función de distribución orientacional bajo un campo eléctrico. Note, que la susceptibilidad no lineal no depende del campo eléctrico externo.

$$\Delta \chi_{zzz}^{(2)} = N \beta_{333}^{(\omega)} \left[\int (\cos(3, z))^3 G(\Omega) d\Omega - \int (\cos(3, z))^3 G_0(\Omega) d\Omega \right] \quad (3.18)$$

Donde $G_0(\Omega)$ es la función de distribución en ausencia de campo eléctrico externo. Se puede demostrar que el segundo término de la derecha es idénticamente a cero, por lo que:

$$\chi_{zzz}^{(2)} = N\beta_{333}^{(\omega)} \langle (\cos \theta)^3 \rangle = \frac{N\beta_{333}^{(\omega)} \mu E}{5kT} \quad (3.19)$$

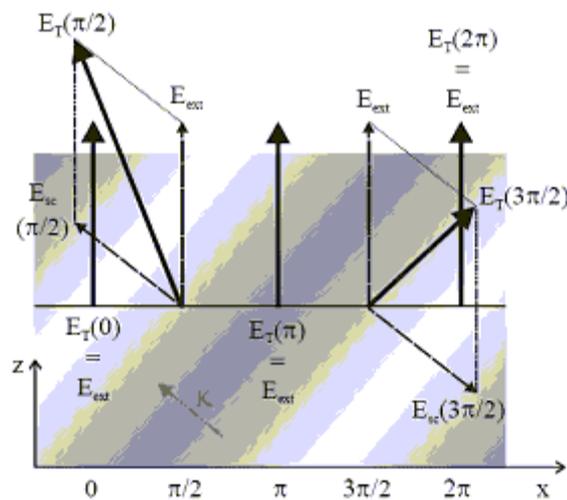
Esto significa que en ausencia de campo de alineación no habrá efectos no lineales de segundo orden y por lo tanto no abra efecto fotorrefractivo.

3.4 EFECTO DE REALCE DE LA REORIENTACIÓN MOLECULAR

Cualquier modelo del efecto fotorrefractivo que tome en cuenta la influencia de un campo eléctrico externo, predice que el campo de carga espacial no excederá la proyección del campo eléctrico a lo largo del vector de la rejilla. En los lugares donde el campo de carga espacial actúa en contra del campo externo, la redistribución de la carga generada por arrastre será eventualmente suprimida tan pronto como el campo de carga espacial alcanza el valor de la proyección del campo externo y lo cancela. De modo que un posible exceso del campo de carga espacial solo puede deberse a difusión. Sin embargo difusión en polímeros es despreciable y no contribuye notablemente al campo de carga espacial. En muchos polímeros fotorrefractivos, se ha encontrado que la magnitud de la modulación del índice de refracción requeriría un campo de carga espacial diez veces mayor que la proyección del campo de eléctrico si solo la respuesta electro-óptica es considerada. Por lo tanto, debe de existir un mecanismo de realce que explique esta contradicción. Moerner demostró que este efecto se debe a un realce de la reorientación molecular [16].

El efecto del realce de reorientación molecular tiene su origen en la alta polarizabilidad de los polímeros fotorrefractivos, lo que permite alinear

los cromóforos *in situ*, es decir, los cromóforos no lineales serán alineados no solo por el campo externo sino por el campo eléctrico total interno, esto es, la suma del campo eléctrico externo y el campo de carga espacial como se muestra la Fig. 3.8.



$$E_{sc}(0)=E_{sc}(\pi)=E_{sc}(2\pi)=0$$

Figura 3.8.- Efecto de realce de la reorientación molecular. Las franjas brillantes y oscuras representan el patrón de interferencia. El campo eléctrico externo es aplicado en la dirección de z. El campo de carga espacial esta a lo largo del vector de la rejilla y se supone que esta desplazada en fase respecto al patrón de interferencia por $\pi/2$.

Como puede observarse, el campo eléctrico total, que es la suma del campo externo aplicado de E_0 y del campo de la rejilla de carga espacial E_{sc} . Debido a que los cromóforos tienen la movilidad orientacional, su orientación es modulada periódicamente con los cambios de la intensidad (Fig. 3.9).

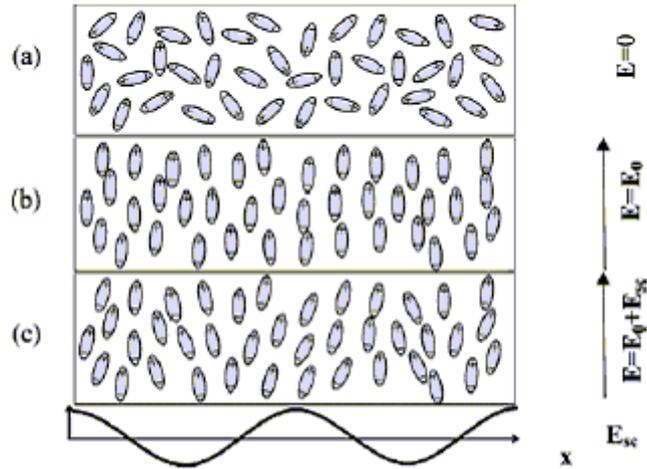


Figura 3.9.- Orientación del cromóforo con el campo eléctrico, a) sin aplicar campo eléctrico b) aplicando campo eléctrico E_0 c) modulación espacial del campo de carga espacial sumado con el campo eléctrico.

El resultado es la distribución compleja del parámetro de orden, cuyo impacto en la propagación de luz de distinta polarización se analiza a detalle en la referencia [16]. La descripción tensorial completa de la respuesta local del medio fotorrefractivo se encuentra en la referencia [17]. Aquí solo consideremos que los materiales fotorrefractivos que exhiben el efecto de realce orientacional los cambios en el índice de refracción en respuesta al campo total $E=E_0+E_{sc}$ es la suma de dos contribuciones: debido a la birrefringencia (Δn_{BR}) y debido al efecto electroóptico (Δn_{EO})

$$\begin{aligned}\Delta n_{BR} &\approx \left(\frac{1}{2n}\right)\Delta\chi^{(1)} \approx \left(\frac{1}{2n}\right)C_{BR}E^2 \\ \Delta n_{EO} &\approx \left(\frac{1}{2n}\right)\Delta\chi^{(2)}E \approx \left(\frac{1}{2n}\right)C_{EO}E^2 \\ C_{BR} &= \frac{2Nf_\infty\Delta\alpha}{45}\left(\frac{\mu_g}{k_B T}\right)^2, \quad C_{EO} = \frac{Nf_0f_\infty^2}{5}\frac{\mu_g\beta}{k_B T}\end{aligned}\tag{3.20}$$

Aquí N es la concentración de los dipolos, f_0 y f_∞ son los factores del campo local $\Delta\alpha$ es la anisotropía de la polarizabilidad y β es el único componente del tensor de la hyperpolarizabilidad distinto de cero.

Como resultado del efecto de realce orientacional el diseño de los cromóforos para aplicaciones fotorrefractivas ahora es distinto de las estrategias que se empleaban en los años 90, donde la figura de mérito era la hiperpolarizabilidad. Ahora es más importante seleccionar las moléculas con la anisotropía de polarizabilidad más grande, ya que su contribución es mayor que la contribución de hiperpolarizabilidad. En términos de los parámetros de desempeño de los dispositivos fotorrefractivos, el efecto del realce orientacional aumenta la ganancia y la eficiencia de difracción de los materiales fotorrefractivos. Sin embargo, este efecto puede limitar la dinámica de grabación de holograma debido a la dinámica rotacional de las moléculas

3.5 COMPONENTES DE LOS POLÍMETROS FOTORREFRACTIVOS

Los polímeros fotorrefractivos pueden dividirse en dos grupos: compuestos poliméricos y polímeros funcionales. Los compuestos poliméricos consisten de una matriz y las funciones fotorrefractivas son agregados como dopantes de bajo peso molecular mientras que en los polímeros funcionales, todas las funciones fotorrefractivas están presentes en moléculas covalentemente pegadas a la cadena polimérica.

En esta tesis solo nos enfocaremos en los compuestos poliméricos ya que han demostrado hasta el momento, ser uno de los materiales fotorrefractivos más eficiente. No es nuestra intención hacer una revisión de todos los compuestos fotorrefractivos, de modo que solo nos enfocaremos en los polímeros fotorrefractivos basados en el polímero polyvinyl-carbazole (PVK), que funciona a la vez como matriz y conductora de huecos, dopado con cromóforos no lineales (DMNPAA), el fotosensitizador TNF y el plastificante ECZ [18, 19,20].

3.5.1 Matriz Polimérica

La matriz polimérica en materiales fotorrefractivos de alta eficiencia usualmente consiste de una cadena polimérica fotoconductorora o inerte pero conductora a través de moléculas covalentemente pegadas a la cadena. Matrices inertes (PMMA y poliestireno, por ejemplo) generalmente reducen la eficiencia del sistema por lo que solo nos enfocaremos en matrices basadas en PVK, las cuales son fotoconductoras. La movilidad de portadores en PVK puro es de $\mu = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [21], que pueden formarse películas de alta calidad y son fácilmente procesables y de bajo costo. Es un polímero bien conocido pues se ha usado desde hace mucho tiempo en xerografía [22].

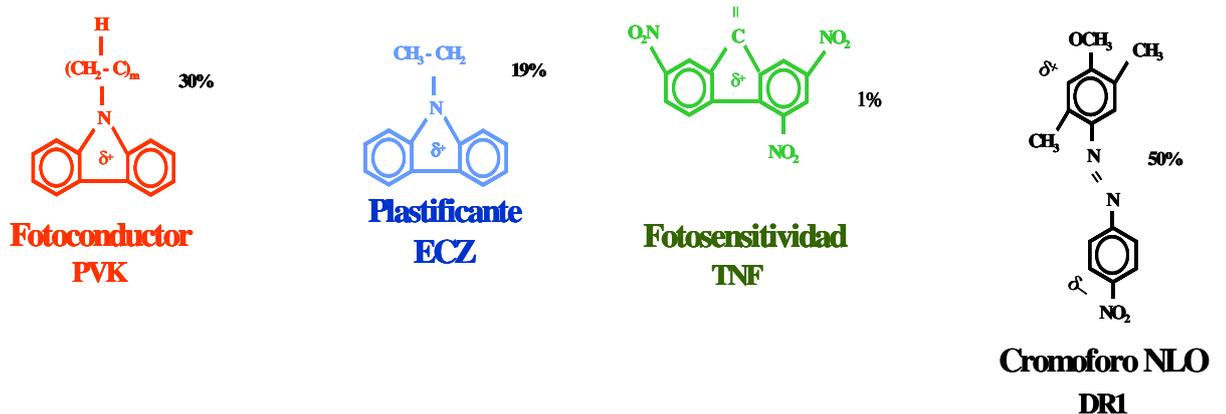


Figura 3.10.- Esquema de las moléculas del polímero fotorrefractivo.

3.5.2 El cromóforo no lineal

La calidad de algunos cromóforos no lineales puede ser estimado en base a un parámetro de eficiencia definido como:

$$F_C = \frac{45k_B t}{w \rho N_A} C = \frac{9k_B T \beta_{333} \mu + 2\Delta \alpha \mu^2}{k_B T M} \quad (3.21)$$

Donde ρ es la densidad, N_A es el número de Avogadro y M es el peso molecular del cromóforo.

Para tener un cromóforo no lineal no solo es importante que tenga alta susceptibilidad no lineal si no que tenga alta hiperpolarizabilidad y momento dipolar permanente grande. Anteriormente se creía que bastaba tener polímeros con gran momento dipolar. En general, la relación estructura-propiedades ópticas no lineales no es simple y varios modelos se han propuesto para encontrar una relación coherente. Los detalles de estos modelos quedan fuera del objetivo de la tesis y solo nos enfocaremos a un tipo particular de cromóforos no lineales.

DMNPAA y sus derivados han sido ampliamente estudiados en dispositivos fotorrefractivos, sin embargo sufren separación de fase. Muchos de los esfuerzos han sido enfocados en estabilizar la fase. Uno de los enfoques más exitosos han sido los derivados de DMNPAA con grupos laterales alifáticos [23, 24]. Si bien el parámetro de eficiencia para DMNPAA no es muy alto (ver tabla), hologramas son bastante eficientes.

	DMNPAA	ATOP-1	PDCST	DPDSP	2BNM	DHADC-MPN	F-DEANST
λ_{MAX} (nm)	391*	536*	422*	352*	378*	n.a.	417*
μ_g ($10^{-30}Cm$)	21*	47*	29*	27*	31*	40***	21*
$\Delta\alpha_0$ ($10^{-40}Cm^2/V$)	22*	55*	25*	16*	19*	n.a.	22*
β_0 ($10^{-50}Cm^2/V$)	56*	27*	52*	1*	-9*	23***	78*
F_0 ($10^{-74}C^2m^4mo$ l/V^2g)	0.20*	1.40*	0.48*	0.24*	0.30*	n.a.	0.27*
LCAO-c2 (escala:0-1; limite 0.5)	0.16*	0.45*	0.22*	0.49*	0.59*	n.a.	0.12*
$\Delta\alpha_x(x(nm)^2)$ ($10^{-40}Cm^2/V$)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	25*** (830)	n.a.
$Fx(x(nm)^2)$ ($10^{-74}C^2m^4mo$ l/V^2g)	0.28** (790)	2.63** (790)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

* Para (172);**Para (173);***Para (170) convertido a unidades SI

* Los valores de la longitud de onda enlistados, tiene que ser determinados

Figura 3.11.- Parámetros moleculares del cromóforo y del PR FOM

3.5.3 Sensitizador

PVK es una matriz fotoconductor transparente en el espectro visible y por lo tanto, para garantizar la fotogeneración de portadores se necesitaría usar luz UV. De modo que para operar en el visible, se debe garantizar un mínimo de absorción en la longitud de onda de operación. La absorción mínima en polímeros fotorrefractivos es introducida por medio del dopamiento con un sensitizador en baja concentración. Es obvio que los otros componentes del polímero deben de ser transparentes en la longitud de onda de operación. Sin embargo, muchos de los cromóforos no lineales más eficientes usualmente absorben fuertemente en el visible o infrarrojo, lo que previene su uso en polímeros fotorrefractivos. Incluso cuando se usan, isomerización puede presentar un serio problema debido a la formación de rejillas de isomerización (usualmente desplazadas 180° respecto al patrón de intensidad) alterando el comportamiento de las rejillas fotorrefractivas.

Hasta ahora solo tres tipos de sensitizadores han sido ampliamente usados en polímeros fotorrefractivos, a saber, TNF, TNFM, y C_{60} (o sus derivados como PCBM los cuales exhiben mejor solubilidad en la matriz polimérica que C_{60}). TNF and TNFM forman complejos de transferencia de carga (CT) con la cadena polimérica (PVK). Bajo iluminación, un electrón es transferido desde PVK a la molécula sensitizadora, dejándolo cargado negativamente y PVK positivamente [20]. Eventualmente, el complejo de transferencia de carga se disocia. El hueco dejado en PVK es desplazado mediante saltos bajo la influencia de un campo eléctrico.

Por el contrario, C_{60} y sus derivados no forman complejos de transferencia de carga con PVK pero absorben fuertemente en el rojo e infrarrojo [25]. Cuando C_{60} es iluminado un electrón es excitado desde el HOMO hasta el LUMO. El hueco resultante en el HOMO del sensitizador es llenado con electrones de las moléculas vecinas de PVK, y por lo tanto dando lugar a transporte de huecos en PVK

3.5.4 Plastificante

La temperatura de transición vítrea T_g de cualquier polímero fotorrefractivo es crítica para observar el realce de la reorientación molecular. Para reducir T_g , plastificantes son agregados al compuesto polimérico, tomando en cuenta la solubilidad en la matriz. La opción más viable para PVK es su propio monómero, esto es, ECZ el cual ha sido usado ampliamente. Si bien PVK y ECZ son solubles entre sí, la máxima cantidad del plastificante agregado está limitada debido a la naturaleza cristalina de ECZ en su estado puro, de modo que demasiado plastificante aumentará la probabilidad de cristalización.

Es claro que en los compuestos poliméricos las propiedades fotorrefractivos pueden ser sintonizadas simplemente cambiando la composición de los varios componentes. Sin embargo, una de sus desventajas es la falta de estabilidad física, especialmente en cromóforos no lineales con alta polarizabilidad, los cuales son relativamente móviles en sistemas de baja temperatura de transición vítrea. En estos compuestos, los cromóforos no lineales tienden a segregarse y cristalizar, dando como resultado un sistema físicamente frágil y opaco.

3.6 REFERENCIAS

- [1]. "Photorefractive materials and their applications Vol. I y II", Eds. P.Gunter and J.P. Huignard, Topics in applied physics Vol 61, Springer-Verlag, Berlin 1988.
- [2]. Chemla DS, Zyss J, eds. 1987. Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Vol. 1, 2. Orlando, FL: Academia
- [3]. Ducharme S, Scott JC, Twieg RJ, Moerner WE. 1990. OSA Ann. Meet. Boston, MA, Postdeadline Pap.).
- [4] Sutter K, Hullinger J, Guenter P. 1990. Solid State. Commun. 74:867
- [5] Sutter K, Guenter P. 1990. J. Opt. Soc.Am. B. 7:2274]

- [6] Ducharme S, Scott JC, Twieg RJ, Moerner WE. 1991. Phys. Rev. Lett. 66:1846]
- [7] Onsager L., Pys. Rev., 54, 554 (1938).
- [8] Barth S., Baessler H., Phys. Rev. Lett., 79(22), 4445 (1997)
- [9] Holstein et. al., Ann. Phys., 8, 325 (1959)
- [10] Baessler H., Phys. stat sol. (b) 175, 15 (1993).
- [11] Pai D. M., Janus J. F., Stolka M., J. Phys. Chem., 88, 4714 (1984)
- [12] Pautmeier L., Richert R., Baessler H., Philos. Mag. B, 63(3), 587 (1991).
- [13] S. Mansurova, S. Stepanov, V. Camacho-Pernas, R. Ramos-Garcia, F. Gallego-Gomez, E. Mecher, K. Merholz, PHYSICAL REVIEW B 69 193203 (2004).
- [14] Wu J. W., J. Opt. Soc. Am. B 8, 142 (1991)
- [15] Kuzyk M. G., Sohn J. E., and Dirk C. W., J. Opt. Soc. Am. B 7, 842, (1990)].
- [16] Moerner W. E., Silence S. M., Hache F., Bjorklund G. C., J. Opt. Soc. Am. B, 11(2), 320 (1994).
- [17] Wortmann, R.; Poga, C.; Twieg, R. J.; Geletneky, C.; Moylan, C. R.; Lundquist, P. M.; DeVoe, R. G.; Cotts, P. M.; Horn, H.; Rice, J. E.; Burland, D. M. J. Chem. Phys. 1996, 105, 10637.
- [18] Malliaras G. G., Angermann H., Krasnikov V. V., ten Brinke G., Hadziioannou G., J. Phys. D 29, 2045 (1996).
- [19] Malliaras G. G., Krasnikov V. V., Bolink H. J., Hadziioannou G., Appl. Phys. Lett. 66(9)1038 (1995).
- [20] Volodin B. L., Sandalphon, Meerholz K., Kippelen B., Kukhtarev N. V., Peyghambarian N., Opt. Eng. 34(8), 2213 (1995).
- [21] Gill W. D., J. Appl. Phys. 43, 5033 (1972).
- [22] Paul M. Organic Photoreceptors for Xerography CRC (April 1, 1998)

- [23] Cox A. M., Blackburn R. D., West D. P., King T. A., Wade F. A., Leigh D. A., Appl. Phys.Lett. 68(29), 2801 (1996).
- [24] Simley E. J., McGee D. J., Salter C., Carlen C. R., J. Appl. Phys. 88(8), 4910 (2000).
- [25]. E. Mecher, F. Gallego-Gómez, H. Tillmann, H. Hörhold, J. C. Hummelen, K. Meerholz Nature 418, 959-964 (2002).

CAPITULO 4

TECNICAS EXPERIMENTALES Y MUESTRAS

En este capítulo se describen los sistemas experimentales utilizados para la medición de los parámetros de los polímeros fotorrefractivos, a saber, i) Fotoconductividad ii) Mezcla de dos ondas, y iii) Efecto de fuerza foto-electromotriz de estado no estacionario. Así mismo, se da una amplia descripción del proceso de fabricación de polímeros fotorrefractivos basados en el fotoconductor PVK. Finalmente, se da la descripción de los dispositivos y aparatos utilizados en la parte experimental del trabajo.

4.1 MEDICIONES DE FOTOCONDUCTIVIDAD.

Debido a que la fotocorriente generada es generalmente muy pequeña (nanoamperes a picoamperes), es necesario usar técnicas muy sensibles como por ejemplo amplificación lock-in. La amplificación lock-in nos permite medir señales muy pequeñas aun si el ruido de fondo es órdenes de magnitud más grande que esta. Para implementar la técnica se requiere modular periódicamente la luz del láser mediante un chopper (o modulador electro-óptico), cuya frecuencia puede ser barrida desde algunos hertz hasta unos 4 KHz (dc- varios MHz) al mismo tiempo una señal de referencia TTL es enviada al amplificador lock-in. El lock-in mide señales que oscilen a la frecuencia de excitación con un ancho de banda determinado por el tiempo de integración seleccionado. La fotocorriente generada por la iluminación de la muestra es medida a través de una caída de voltaje en una resistencia de carga R_L ($=100 \text{ M}\Omega$) (Fig.4.1). La resistencia de carga es muy grande porque la señal es muy débil, esto a su vez limita el ancho de banda de detección a varios cientos de hertz. En nuestro caso en particular, la resistencia usada es suficiente para proporcionar una respuesta en frecuencia plana hasta aproximadamente unos 400 Hz. Esto nos asegura el ancho de banda (determinada por el

tiempo de vida de los portadores) necesario como se verá más tarde. Si la intensidad del láser es modulada empleando un modulador electro-óptico, es necesario que la polarización del láser incida a 45° respecto al eje rápido/lento del modulador electro-óptico. Después del modulador se coloca un polarizador cruzado (respecto a la polarización de entrada) para obtener variaciones periódicas de irradiancia. El modulador electro-óptico es controlado por un generador de funciones que también genera una señal TTL de referencia para el amplificador lock-in.

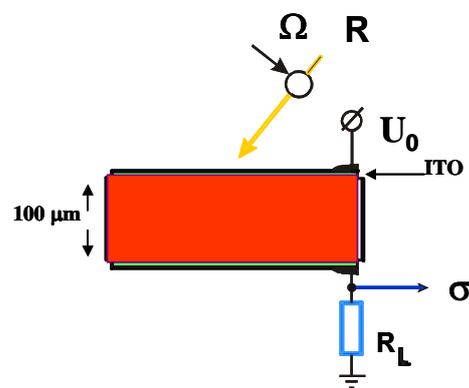


Figura 4.1.- Esquema de medición de la señal fotocorriente generada

4.2 MEZCLA DE DOS ONDAS (TWM)

Para los experimentos de mezcla de dos ondas es necesario hacer interferir un par de haces sobre la muestra de modo que una rejilla fotorrefractiva sea formada. Para este propósito se utiliza el siguiente arreglo interferométrico. El haz de luz ($\lambda=633$ nm) proveniente del láser He-Ne es dividido en dos por un divisor (50-50%) (Fig. 4.2). Uno de los haces es enviado a un espejo (haz de referencia R) y después incide sobre la muestra. El otro haz (haz de señal S) es desviado a otro espejo y después modulado en fase a la frecuencia $\Omega/2\pi$ (Hz) y amplitud Δ (rad). La modulación de fase es inducida ya sea mediante un espejo montado en un piezoeléctrico o mediante un modulador electro-óptico. Este haz incide sobre la muestra donde interfiere con el haz de referencia para producir un patrón de interferencia vibrante.

Una fuente de alto voltaje (5 kV máximo) y de baja corriente (5 mA máximo) fue utilizada para arrastrar los portadores de carga. Puesto que el grosor de las muestras es de 100 μm entonces campos eléctricos de 0-50 $\text{V}/\mu\text{m}$ pueden ser obtenidos.

El haz difractado y el directamente transmitido interfieren entre sí ya que se propagan colinealmente. Debido a la interferencia de los haces y la modificación del índice de refracción por el efecto fotorrefractivo (discutido en el capítulo 2) se produce una rejilla fotorrefractiva. Debido a que el grosor de la muestra y el periodo espacial típico de la rejillas de difracción creadas, estas operan en el régimen de Bragg. El orden 1 de difracción del haz de la señal se propaga colinealmente con el orden 0 del haz de referencia. Dependiendo de la relación entre las fases (que están determinadas por la posición relativa del patrón de interferencia y la rejilla del índice de refracción) de ordenes 0 y 1, el haz de referencia puede amplificarse o debilitarse. Si el patrón de interferencia oscila, la fase del haz difractado oscila también, y la intensidad del haz de referencia varía periódicamente también (Fig. 4.2). Las variaciones de luz son medidos con un fotodetector y se detectan como una caída de voltaje de la resistencia de carga ($R_L = 50\Omega$) conectada a un amplificador lock-in. Debido a la existencia de rejillas de fotorrefractivas, la señal en el detector contiene información del fundamental y del segundo armónico difractado, que como vimos en el Capítulo 2 nos darán información de la componente en fase y fuera de fase de la rejilla fotorrefractiva.

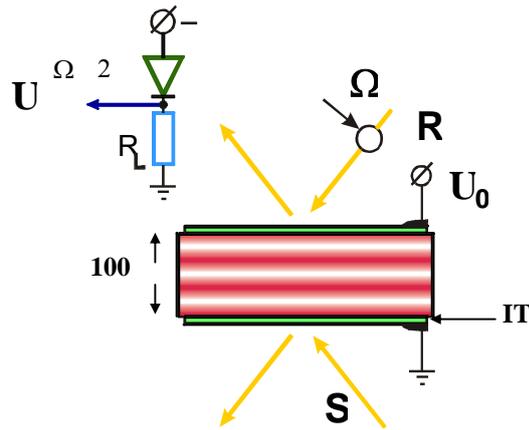


Figura 4.2.- Configuración experimental por la observación TWM de modulación de fase periódica del haz.

4.3 MEDICIONES DE LA CORRIENTE PRODUCIDA POR EL EFECTO DE LA FUERZA FOTO-ELECTROMOTRIZ DE ESTADO NO ESTACIONARIO (P-EMF).

La Fig. 4.4 se observa esquemáticamente el arreglo usado para medir la señal P-EMF. Considere un patrón de intensidad oscilante, como el descrito anteriormente, que incide sobre una muestra fotorrefractiva o simplemente fotoconductora, que como vimos en el capítulo 3, producirá una corriente alterna que oscila a la frecuencia de modulación o al doble de la misma frecuencia dependiendo de las condiciones de grabado de la rejilla. Esta corriente es detectada a través de la resistencia de carga ($R_L=100 \text{ M}\Omega$) y medida por un amplificador lock-in. Como en las mediciones de la fotoconductividad un voltaje externo fue aplicado.

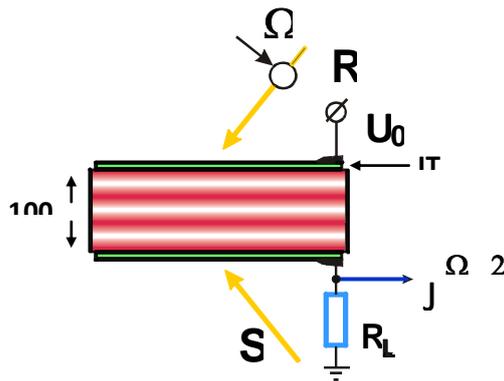


Figura 4.3.- Configuración experimental por la observación del efecto foto-EMF (R_L es la resistencia de carga y U_0 es el voltaje externo dc aplicado).

4. 4 FABRICACIÓN DE LA MUESTRA

Este trabajo se basó en el fotoconductor poly-N-vinylcarbazole (PVK), el cual ha sido ampliamente estudiado [1]. Los polímeros fotorrefractivos basados en PVK han demostrado que hologramas con eficiencias de difracción cercanas a 100%, tiempo de respuesta relativamente rápido [2,3], y activación óptica de trampas [4,5,6] pueden ser creados. Como se ha mencionado en el capítulo anterior, los polímeros fotorrefractivos tienen la característica de que sus principales propiedades ópticas y electrónicas (fotoconductividad, fotosensibilidad, respuesta electro-óptica) pueden ser optimizadas casi de manera independiente utilizando diferentes moléculas orgánicas.

En nuestros polímeros el efecto no lineal del material lo proporciona el cromóforo electro-óptico; 2,5-dimetil-4-(p-nitrofenilazo)anisol (DMNPAA), C_{60} o rojo disperso DR1 (Disperse-red). El fotosensibilizador nos determina la región en la cual el polímero tiene su pico de absorción, que en nuestro caso es en la región del visible ($\lambda=632.8\text{nm}$) dada por la molécula 2,4,7-trinitro-9-fluorenona (TNF)[4,5]. TNF forma complejos de transporte de carga al acoplarse con PVK [6,7]. Generalmente se usan bajas concentraciones de TNF (<1%) por lo que los portadores de carga que predominan son huecos [8,9]. Sin embargo a altas concentraciones los portadores dominantes son electrones. Para

bajar la temperatura de transición vítrea del material (T_g) se utilizó el plastificante N-etilcarbazole (ECZ). Sin el plastificante el material es inestable debido a la separación de fase de sus componentes a temperatura ambiente [10]. La proporción típica de los componentes del polímero fotorrefractivo usado (DMNPAA:PVK:ECZ:TNF) es 5: 50:44:1% wt.

Las muestras con esta composición fueron proporcionadas por el grupo de los Polímeros Aplicados del Dr. Klaus Meerholz de la Universidad de Colonia, Alemania. Sin embargo, en este trabajo de tesis fabricamos algunas muestras usando materiales comerciales comprados en Aldrich, con la siguiente composición DR1:PVK:TNF:ECZ. El cromóforo no lineal DR1 si bien produce efectos no lineales relativamente grandes, estos son muy pequeños si se comparan con DMNPAA. Sin embargo para nuestros estudios de P-EMF, los efectos no lineales no son relevantes, incluso pueden disminuir la densidad de corriente medida debido a que actúan como trampas para las cargas libres.

Para la preparación de la muestra se mezclaron todos los componentes en un vaso de precipitados y se disolvieron en clorobenceno (2ml) a una composición de DR1:PVK:ECZ:TNF (0:50:49:1), (5:50:44:1), (10:50:39:1) y (20:50:29:1). El recipiente se sello para evitar la evaporización del solvente. La mezcla se agita a temperatura ambiente (típicamente todo un día) hasta que la muestra luzca homogénea al observarse en un microscopio. Después el recipiente es destapado para evaporar el solvente a temperatura ambiente. Cuando la mezcla esta todavía viscosa se deposita en placas de vidrio cubiertos con electrodos semitransparentes de oxido de indio-estaño (ITO, por sus siglas en ingles).

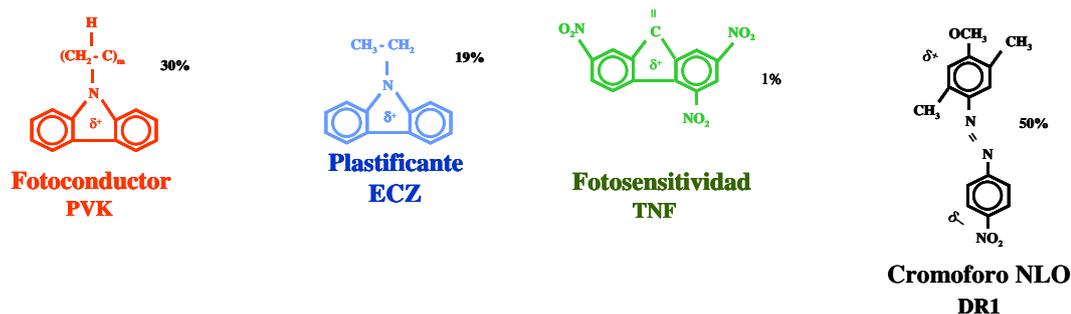


Figura 4.5.- Esquema de las estructuras moleculares del polímero

La capa de ITO tiene un grosor de 100 nm y dimensiones de 1.5 x 2.5 cm². Para evitar rompimiento eléctrico, el ITO fue removido de los bordes de la placa de vidrio. La parte central de la placa se recubre con una cinta de aislar de 0.3 x 1.7cm² y se sumergió en una mezcla de ácido clorhídrico con agua en proporción de 60/40, por 20 min aproximadamente. Una vez que el ITO ha sido retirado, la cinta de aislar es removida dejando intacto el ITO.

Cuando ya se obtienen los electrodo y el solvente es casi evaporado, la mezcla es depositada en uno de los electrodos (Fig.6), posteriormente se introduce la muestra a un horno con temperatura aproximada de 60 °C, por 20seg para evaporar completamente el solvente. Debe tenerse especial cuidado en no calentar demasiado la muestra pues de lo contrario burbujas de aire pueden ser producidas, lo que eventualmente dará lugar al rompimiento eléctrico y por lo tanto daño de la muestra y del equipo de medición. Espaciadores de vidrio con un diámetro de 100 μ m (diámetro promedio 99.8 μ m \pm 5 μ m, con desviación estándar de 3.2 μ m Marca; Duke Scientific Corporation) fueron usados para fijar el grosor de la película depositada. Una vez que todo el solvente se ha evaporado, el otro electrodo es depositado sobre la mezcla. Para evitar contaminación del medio ambiente, el dispositivo es sellado con un pegamento epóxico.

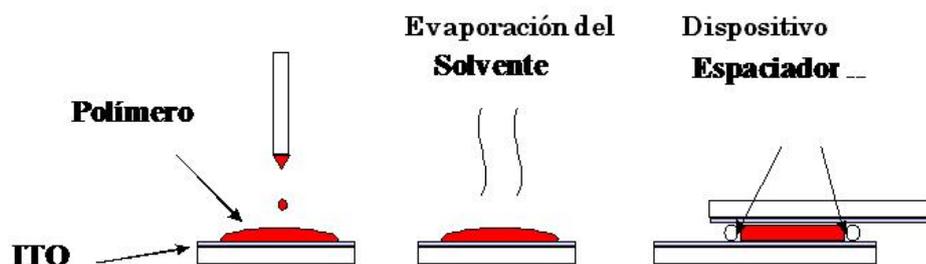


Figura 4.6.- Dibujo de la fabricación del polímero.

4.5 DESCRIPCIÓN DE LOS DISPOSITIVOS ÓPTICOS Y ELECTRÓNICOS UTILIZADOS EN LOS ARREGLOS EXPERIMENTALES

Fuente de Luz: láser de He-Ne a una longitud de onda $\lambda=633\text{nm}$ marca Melles Griot de configuración cilíndrica, potencia de salida de 18 mW, con polarización lineal (razón 500:1).

Generador de funciones: marca Stanford Resarch Systems (SRS), Modelo DS335 con un rango de operación 1mHz hasta 3.1 MHz.

Foto-detector: fotodiodo de Silicio tipo p-i-n de la marca ThorLabs , Modelo DET210 con un rango espectral de operación de 400 nm a 1100 nm con un tiempo de respuesta por debajo de los milisegundos. Posee un área activa de 0.8mm^2 , $\varnothing 1\text{mm}$ y en ausencia de iluminación tiene un ruido equivalente en potencia (NEP) de $5 \times 10^{-14} \text{ W/Hz}$, el cual corresponde a una corriente de oscuridad de 2.5 nA.

Fuente de voltaje: Stanford Resarch Systems (SRS), Modelo PS350 con un rango de operación 1V hasta 5kV con una resolución de 1V.

Amplificador lock-in: Stanford Resarch Systems (SRS) Modelo 510 con un rango de operación en frecuencia de 0.5 Hz a 100 kHz y en voltaje

de 1 nV hasta 0.5 V. La impedancia de entrada del amplificador es de 100 M Ω y con una capacitancia de aproximadamente 25 pF.

Chopper: Stanford Resarch Systems (SRS) Modelo SR540 chopper controller, con un rango de operación en frecuencia de 4 Hz a 4 kHz.

Modulador electro-óptico: Conoptics Modelo 350-80 operando desde DC hasta 100 MHz y voltaje de media onda de 700 V.

Piezo eléctrico: Thorlabs, Modelo AE0203D08. La amplitud de modulación de fase se escala linealmente para frecuencias menores a 1 KHz, el cual está por arriba del inverso del tiempo de respuesta del sistema.

Placa de calentamiento con agitador magnético Sola Basic, controlador de temperatura (hasta 100^o C) y agitación, modelo 53166.

Horno: Rios.Rocha, ModeloHS-33, rango de temperatura 0^oC – 250^oC, tamaño interior 33x30x28 cm.

Bascula: Ohaus Explorer[®] Capacidad 62g, mínima lectura 0.1mg y tiempo de estabilización de 4 seg. Rango de temperatura de operación: 50^o a 86^o F/ 10^o a 30^o C, calibración digital.

4.6 REFERENCIAS

- [1] S. Ducharme, R.J. Twieg, W.E. Moerner. Phys. Rev. Lett. 66, 1846 (1991).
- [2] M.C. Donkers, S.M. Silence, C.A. Walsh, F. Hache, D.M. Burland, W.E. Moerner and R. J. TWIEG. Opt. Lett. 18, 1044 (1993)
- [3] K. Meerholz, B.L. Volodin, Sandalphon, B. Kippelen, N. Peyghambarian, Nature 371, 497 (1994)
- [4] S.M. Silence, G.C. Bjorkland, W.E. Moerner, Opt. Lett. 19, 1882 (1994).
- [5] Sandalphon, B. Kippelen, N. Peyghambarian, S. R. Lyon, A. B. Padias, H. K. Hall,. Opt. Lett. 19, 68 (1994) .

- [6] W.E. Moerner, S.M. Silence, F. Hache, G.C. Bjorkland. *JOSA B.* 11, 320 (1994).
- [7] M. Lardon, E. Lell-Doller, and J. W. Weingl, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2, 241 (1967).
- [8] G. Weiser, *J. Appl. Phys.* 43 5028 (1972)
- [9] R. M. Schaffert, *IBM J. Res. Dev.* 15, 75 (1971)
- [10] H. Seki and W.D. Gill *Proceedings of the 2nd International Conference on Conductivity in Low-Mobility Materials*, EILAT (Taylor & Francis, London, (1971)
- [11] R. Bittner, J. Brauchle, and K. Meerholz, *Appl. Opt.* 37, 2843 (1998)

CAPITULO 5

ANÁLISIS DEL MODELO DE FORMACIÓN DE LA REJILLA DEL CAMPO DE CARGA ESPACIAL Y DE LA CORRIENTE DE LA FUERZA FOTOELECTROMOTRIZ NO ESTACIONARIA (P-EMF) EN FOTOCONDUCTORES ORGÁNICOS

En este capítulo presentaremos los resultados del desarrollo del modelo teórico que describe los procesos de formación del campo de la rejilla espacial y de la corriente de inducida por la fuerza fotoelectromotriz no estacionaria (P-EMF) en un sistema que tiene propiedades características de los semiconductores orgánicos. En particular, el modelo microscópico se basa en dos principales suposiciones 1) el transporte es monopolar y los portadores móviles son huecos 2) los principales parámetros fotoeléctricos de los procesos de generación y transporte de carga, tales como eficiencia cuántica de generación $\phi(E)$, movilidad de portadores $\mu(E)$ y coeficiente de difusión $D(E)$ son dependientes del campo eléctrico. Se obtienen y se analizan las principales ecuaciones que describen la amplitud y fase de la rejilla del campo de carga espacial, así como la amplitud de la densidad de corriente de P-EMF. Se discute el comportamiento de estas características en función de la frecuencia de modulación y del campo externo aplicado, se analiza el impacto de la dependencia de los parámetros fotoeléctricos con el campo externo aplicado sobre el proceso de formación de la rejilla espacial de carga y sobre el efecto de P-EMF. Finalmente, se propone el método para la evaluación de la relación de Einstein entre el coeficiente de difusión y la movilidad utilizando la corriente P-EMF.

5.1. ECUACIONES PRINCIPALES:

En esta sección se presenta el modelo teórico de la densidad de corriente de P-EMF de estado no estacionario en semiconductores orgánicos con la estructura de la energía similar a la que se describe en el modelo de Schildkraut [1] (Fig. 5.1).

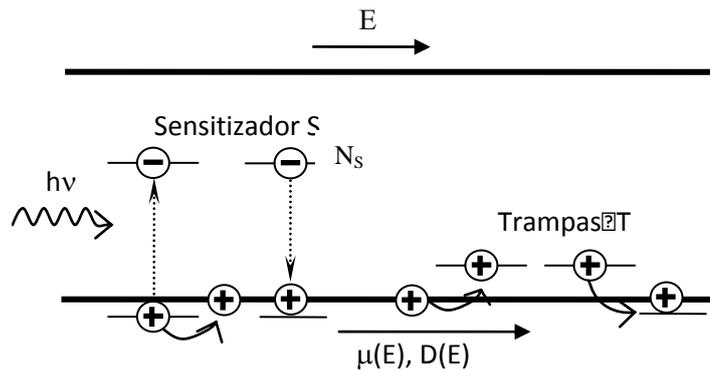


Figura 5.1.- Modelo de bandas para la generación, transporte y recombinación de cargas en un material orgánico.

La activación de los huecos móviles ocurre solo ópticamente (i.e. se desprecia la conductividad oscura) a través de la molécula del sensitizador (con concentración N_s), la cual juega el papel de centro aceptor de electrones. Se supone que los huecos, con concentración efectiva p , son los únicos portadores de cargas que se mueven libremente a través de la matriz conductora polimérica ya sea por difusión o deriva en un campo eléctrico. Posteriormente, los huecos excitados pueden recombinarse con el centro ionizado de la molécula del sensitizador N_s^- .

Cabe mencionar que en el modelo de Schildkraut [1,2] existe un nivel adicional de impurezas superficiales, o trampas T . Sin embargo, la presencia de este nivel en las condiciones de cuasi-neutralidad [3] (i.e. cuando la saturación de impurezas no es importante) afecta únicamente la dinámica del proceso, influyendo en el tiempo característico de respuesta de la fotoconductividad y dejando intactas las demás características del proceso [4]. Por tal razón, no tomaremos en cuenta

este nivel. Existen otras dos diferencias importantes de nuestro modelo al del modelo convencional de Schildkraut. La primera diferencia consiste en tomar en cuenta el proceso de la difusión anómala al asumir que el coeficiente de difusión es dependiente del campo eléctrico (en el modelo de Schildkraut solo se toma en cuenta la dependencia del campo de la movilidad y de la eficiencia cuántica de generación de portadores). La segunda diferencia consiste en el hecho de que el modelo desarrollado por nosotros asume la dependencia arbitraria de los parámetros fotoeléctricos en el campo externo, mientras que en las ecuaciones de Schildkraut solo se aplican al caso de una dependencia específica.

Tomando en cuenta lo anterior las siguientes ecs. (2.2)-(2.5) son usadas para la descripción de los procesos de activación/recombinación y transporte de huecos en nuestro sistema. Si el efecto de saturación de los centros de activación/recombinación son despreciados (i.e. si las variaciones de N_s^- en el proceso del grabado de la rejilla de carga especial son mucho más pequeños que el valor de N_s o $N_s - N_s^-$ en el equilibrio bajo las condiciones de la iluminación uniforme) las ecs. (2.2)-(2.5) pueden ser reducidas a la siguiente forma:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = g - \frac{p}{\tau} - \frac{\partial(j/e)}{\partial x} \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial N_s^-}{\partial t} = g - \frac{p}{\tau} \quad (5.2)$$

Donde $g = sI(N_s - N_s^-)$ es la razón de generación de portadores y $\tau = 1/(\gamma N_s^-)$ es el valor promedio efectivo del tiempo de vida de los huecos móviles bajo iluminación uniforme. En esta expresión la excitación térmica no es tomada en cuenta.

La combinación de las ecs. (5.1)-(5.2) nos lleva a un sistema de dos ecuaciones diferenciales no-lineales para las concentración de huecos móviles $p(x,t)$ y la amplitud del campo eléctrico $E(x,t)$:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x \partial t} = -\frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} \left(\mu p \frac{\partial E}{\partial x} + \mu E \frac{\partial p}{\partial x} + Ep \frac{\partial \mu}{\partial x} - \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial p}{\partial x} - D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \right) \quad (5.3)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = g - \frac{p}{\tau} - \left(\mu p \frac{\partial E}{\partial x} + \mu E \frac{\partial p}{\partial x} + Ep \frac{\partial \mu}{\partial x} - \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial p}{\partial x} - D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \right) \quad (5.4)$$

Consideramos ahora la excitación de los portadores con el patrón de interferencia oscilante formado por dos ondas planas coherentes, una de ellas modulada en fase con la frecuencia Ω y amplitud Δ :

$$I(x) = I_0 \{1 + m \cos[Kx + \Delta \cos(\Omega t)]\} \quad (5.5)$$

Para pequeños contraste de las franjas de interferencias ($m \ll 1$) y pequeña amplitud de modulación de fase $\Delta \ll 1$ la distribución de intensidad puede ser escrita en forma lineal como:

$$I(x) = I_0 + I^{10} \exp(iKx) + I^{11} \exp[i(Kx + \Omega t)] + I^{11} \exp[i(Kx - \Omega t)] + c.c. \quad (5.6)$$

Donde:

$$I^{10} = \frac{m}{2} I_0 \quad \text{y} \quad I^{11} = \frac{im\Delta}{4} I_0 \quad (5.7)$$

Los símbolos superiores 1, 0 denotan los armónicos espaciales y temporales de las amplitudes complejas respectivamente. Esto nos permite linealizar las ecs (5.3)-(5.4) representando todas las variables, así como las soluciones $E(x,t)$ y $p(x,t)$ en forma idéntica de la que fue obtenida por la distribución de intensidad, (ec. 5.6). También tomamos en consideración que la movilidad μ , el coeficiente de difusión D y la eficiencia cuántica ϕ no dependen en forma explícita de la coordenada x , sino solamente a través del campo eléctrico E :

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} = \frac{\partial \mu}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial x} \quad (5.8)$$

$$\frac{\partial D}{\partial x} = \frac{\partial D}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial x} \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\partial \phi}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial x} \quad (5.10)$$

En el proceso de linealización las siguientes expansiones para la dependencia del campo del coeficiente de difusión, movilidad y eficiencia cuántica fueron usadas:

$$\mu(E) \approx \mu(E_0) + \left. \frac{\partial \mu}{\partial E} \right|_{E_0} E_{sc} + \dots \quad (5.11)$$

$$D(E) \approx D(E_0) + \left. \frac{\partial D}{\partial E} \right|_{E_0} E_{sc} + \dots \quad (5.12)$$

$$\phi(E) \approx \phi(E_0) + \left. \frac{\partial \phi}{\partial E} \right|_{E_0} E_{sc} + \dots \quad (5.13)$$

5.2 ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LA REJILLA DEL CAMPO DE CARGA ESPACIAL E_{sc} .

Como resultado del proceso de linealización, se obtiene la ecuación maestra, la cual gobierna la evolución temporal de la amplitud del campo de carga espacial:

$$\frac{\partial E_{sc}}{\partial t} = -\frac{m}{\tau_{sc}} \left\{ \left[iK \frac{D(E_0)}{\mu(E_0)} + E_0 \right] + E_{sc} \eta(E_0) \right\}. \quad (5.14)$$

Donde

$$\eta(E_0) = 1 + \frac{E_0}{\phi(E_0)} \left. \frac{\partial \phi}{\partial E} \right|_{E_0} + \frac{E_0}{\mu(E_0)} \left. \frac{\partial \mu}{\partial E} \right|_{E_0} - i \frac{E_D}{\phi(E_0)} \left. \frac{\partial \phi}{\partial E} \right|_{E_0} \quad (5.15)$$

Y el tiempo característico de formación de la rejilla de carga espacial:

$$\tau_{sc} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\sigma_0(E_0)} \left[1 + K^2 D(E_0)\tau + iK\mu(E_0)\tau E_0 \right] \quad (5.16)$$

Bajo condiciones estacionarias, la amplitud del campo de carga espacial se describe por la siguiente expresión:

$$E_{sc}^{st} = -m \frac{\left[iK \frac{D(E_0)}{\mu(E_0)} + E_0 \right]}{\eta(E_0)} \quad (5.17)$$

Se puede observar, que si el coeficiente de difusión y la movilidad son independientes del campo, la ec. (5.14) se reduce a la bien conocida ecuación para cristales (vea por ejemplo [2]). En este caso la amplitud de la rejilla se relaja exponencialmente a su valor de estado estacionario:

$$E_{sc}^{st} = -m \left(iK \frac{D}{\mu} + E_0 \right) \quad (5.18)$$

Con el tiempo característico:

$$\tau_{sc} = \tau_{di} \left(1 + K^2 D\tau + iK\mu\tau E_0 \right) \quad (5.19)$$

La rejilla grabada en cristales en el estado estacionario tiene una componente E''_{sc} (inducida por la difusión) que esta desplazada en fase $\pi/2$ respecto patrón de interferencia y otra componente E'_{sc} (inducida por el mecanismo de deriva) que está en fase con amplitudes complejas - $im(KD/\mu) = -imE_D$ y mE_0 respectivamente. La relación entre estos dos componentes determina la fase de la rejilla:

$$\varphi = \arctan(E''_{sc} / E'_{sc}) \quad (5.20)$$

Cuando un campo externo DC suficientemente alto, es aplicado a la muestra, la componente de difusión usualmente es despreciable cuando se compara con la componente de deriva, que crece proporcionalmente con E_0 . Esto reduce la fase de la rejilla prácticamente a cero.

En el caso cuándo los parámetros de generación y de transporte de carga son dependientes del campo ($\phi(E_0)$, $D(E_0)$ y $\mu(E_0)$) aparecen algunos efectos nuevos, no observados en los cristales inorgánicos. A continuación analizaremos la influencia de estos factores en las características más importantes de la rejilla: su amplitud, fase y el tiempo característico. En nuestro análisis introduciremos las dependencias $\phi(E_0)$, $D(E_0)$ y $\mu(E_0)$ que típicamente se observan en polímetros fotoconductores, como por ejemplo PVK:TNF [4], en particular:

$$\phi(E_0) = \phi_0(1 + aE_0^p) \quad (5.21)$$

$$\mu(E_0) = \mu_0 \exp(bE_0^{1/2}) \quad (5.22)$$

$$D(E_0) = D_0(1 + cE^2) \quad (5.23)$$

Donde a , b , c y p , son unas constantes. Sustituyendo las ecs. (5.21) - (5.23) en ec. (5.15) obtenemos la siguiente expresión para $\eta(E_0)$.

$$\eta(E_0) = 1 + p + bE_0^{1/2} - iK \frac{D(E_0) / \mu(E_0)}{E_0} p \quad (5.24)$$

Está claro que dependiendo de los parámetros a , b , c y p pueden surgir distintas situaciones. Analizaremos dos casos típicos:

5.2.1 No hay difusión anómala ($D(E_0) = \text{const.}$), pero la movilidad y la razón de generación dependen del campo ($\phi(E_0), \mu(E_0) \neq \text{const.}$).

Esta situación es la que típicamente se encuentra en literatura al analizar el proceso de formación de la rejilla en polímeros fotorrefractivos [1]. De hecho la combinación de las ecs. (5.28) y (5.21) da la expresión para la amplitud de la rejilla que coincide con la expresión analítica derivada del modelo de Schildkraut al despreciar las trampas superficiales [2]. En este caso el principal efecto de la dependencia de ϕ y μ en el campo es la reducción de la amplitud E_{sc}^{st} debido a la reducción del contraste efectivo $m_{eff} = m/\eta(E_0)$. Cualitativamente esta reducción del contraste puede explicarse de la siguiente manera. Considere la distribución senoidal del campo de carga espacial. En los máximos de esta distribución los portadores se generan de la manera más eficiente y su movilidad es mayor que en los mínimos. Esto significa que la conductividad σ de los portadores libres en estas regiones aumenta. En condiciones estacionarias ($\partial/\partial t = 0$) de la ecuación de balance, se sigue que $J(x) = \sigma(x)E(x) = \text{const.}$, es decir al aumentar la conductividad $\sigma(x)$ en un punto dado, el campo $E(x)$ en este punto disminuye. La disminución del valor absoluto de la amplitud del campo de carga espacial en el material donde la razón de generación y la movilidad dependen fuertemente del campo comparado con el material, donde estos parámetros son constantes se ilustra en las Fig. 5.2a y 5.3a. Por otra parte el análisis de la ec. (5.17) y ec. (5.24) revela que en ausencia de la difusión anómala, la fase de la rejilla no queda afectada por la dependencia de los demás parámetros con el campo externo DC. Este hecho se refleja en las Fig. 5.2b y 5.3b donde se ve que la dependencia de la fase de la rejilla en el campo externo es idéntica en cristales y en

materiales con los parámetros dependientes en el campo, e.g. materiales orgánicos.

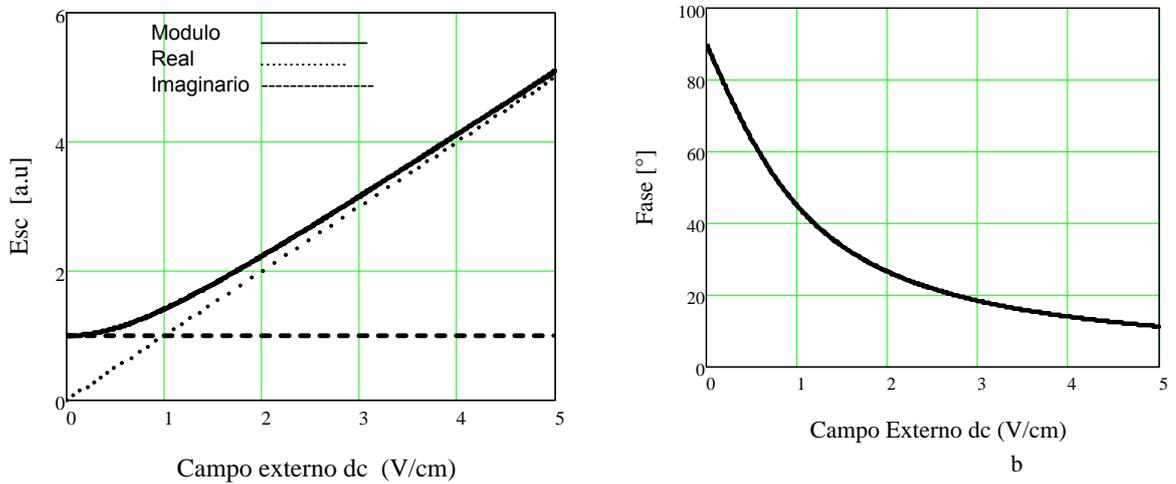


Figura 5.2.- (a) Parte real (línea punteada) e imaginaria (línea discontinua) del campo de carga espacial y el modulo del campo (línea continua). (b) es la fase del campo de carga espacial cuando no hay difusión anómala y la movilidad y la eficiencia cuántica son independientes del campo externo.

En lo que respecta a la dinámica de formación de la rejilla del campo espacial esta puede ser alterada significativamente por la dependencia de movilidad y de la razón de generación en el campo externo. El incremento de la movilidad con el campo externo, (ec. 5.22) aumenta la parte imaginaria del tiempo característico τ_{sc} , (ec. 5.16) de formación de la rejilla del campo espacial. Se sabe [3,6], que esta parte imaginaria es responsable por el desplazamiento de la rejilla de carga espacial (una especie de “running waves”) que se propagan en el régimen transitorio (i.e. durante el proceso de grabado o borrado de la rejilla) si el campo externo relativamente alto ($K\mu\tau E_0 \gg 1$) es aplicado a la muestra. Esto implica, en particular, la posibilidad de amplificación resonante de la rejilla en el caso del grabado por un patrón de interferencia cuyo

movimiento esta sincronizado [Ver Ref. 3] con el desplazamiento de la rejilla del campo de carga espacial. La fuerza de este efecto es gobernada por un factor de calidad del grabado de la rejilla de carga espacial, el cual es proporcional a la razón de la parte imaginaria y real del tiempo característico de relajación de la rejilla τ_{sc} $Q=Im(\tau_{sc})/Re(\tau_{sc})$. En la dependencia del campo de carga espacial en el tiempo estas ondas propagantes se revelan como oscilaciones, cuya amplitud y número dependen del parámetro Q – entre más grande es este parámetro, más pronunciadas (en amplitud y en número) son las oscilaciones. Si la movilidad de los portadores crece con el campo externo DC, el parámetro de calidad Q aumenta también. Este hecho se ilustra en la Fig. 5.3 donde se observa que para el mismo campo externo aplicado, la amplitud y el número de oscilaciones en el material con la movilidad dependiente en el campo (orgánicos) es mayor que en el material con la movilidad constante (cristales).

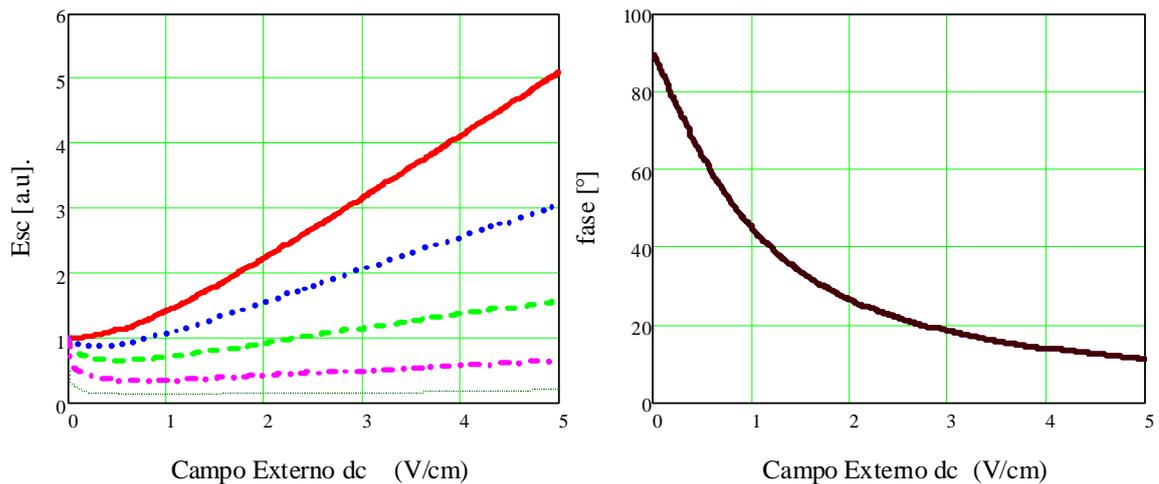


Figura 5.3.- (a) Campo de carga espacial E_{sc} en función de E_0 para diferentes valores de μ (b) es la fase del campo de carga espacial para las mismas condiciones.

La influencia de la dependencia con el campo externo de la eficiencia cuántica de generación de portadores en la dinámica consiste en aumentar la velocidad del grabado al aplicar el campo externo DC. Este efecto es contrario a lo que se observa en cristales, donde la aplicación del campo externo siempre aumenta el tiempo de grabado, disminuyendo la velocidad de respuesta de la rejilla. En materiales orgánicos, en el caso de que el crecimiento de la razón de generación es superlineal i.e. $g(E_0) \propto E_0^\gamma$, donde $\gamma > 1$ (lo cual es muy frecuente en los polímeros conductores, γ típicamente varía entre 1.5 y 3) esta tendencia puede revertirse.

5.2.2 Hay difusión anómala ($D(E_0) \neq \text{const}$), la movilidad y la razón de generación no dependen del campo ($\phi(E_0), \mu(E_0) = \text{const}$).

A continuación consideraremos el caso cuando difusión anómala se observa en el material. La Fig. 5.4 nos indica que, a diferencia con el caso anterior, tenemos el crecimiento considerable de la amplitud de la rejilla del campo de carga espacial comparando con el caso del material cristalino. Esto se debe al hecho de que hemos asumido previamente que el coeficiente de difusión crece como el cuadrado del campo (ec. 5.23).

Sin embargo, el efecto más interesante se ha observado en la dependencia de la fase de la rejilla en el campo externo DC. En el caso en que el efecto de la difusión anómala predomina (i.e. en general, cuando el coeficiente de difusión crece más rápidamente que la movilidad con el campo externo DC), la relativa contribución de la componente desplazada en la rejilla fotorrefractiva puede ser incrementada significativamente por la aplicación de un voltaje externo. Esto implica el aumento de desfase de la rejilla de carga espacial respecto al

patrón de interferencia, lo cual en la configuración holográfica de mezcla de dos ondas (TWM) es generalmente responsable del intercambio de energía (caracterizado por el factor de ganancia Γ) entre dos haces. Note, que las altas ganancias fueron observadas en los polímeros fotorrefractivos en numerosos ocasiones (vea por ejemplo [7, 8]), pero es usualmente atribuido a la saturación de los centros de impurezas. Sin embargo, nuestro modelo demuestra que el efecto de la difusión anómala es probablemente responsable de las altas ganancias en materiales fotorrefractivos orgánicos.

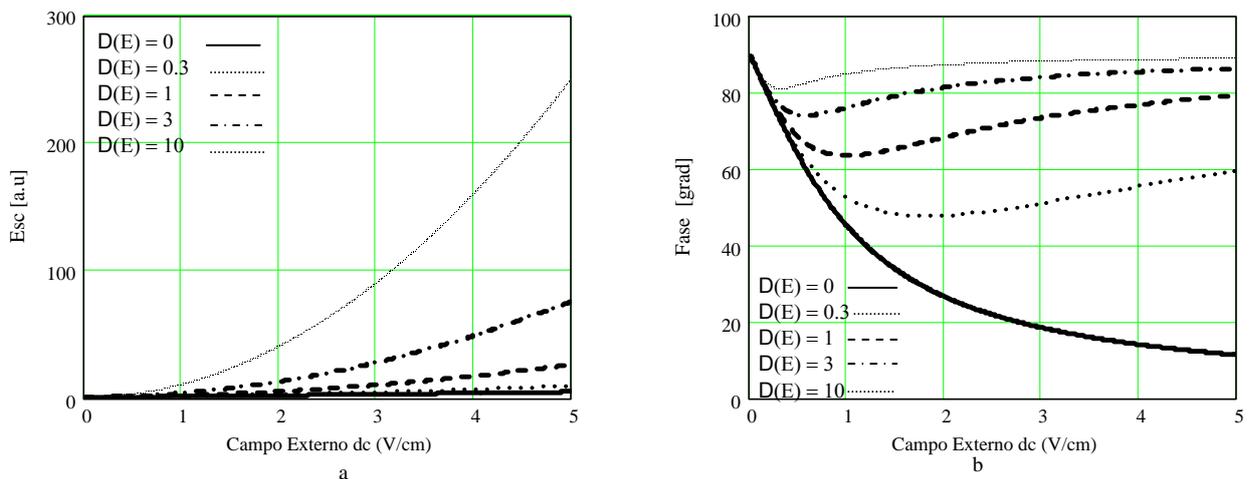


Figura 5.4.- (a) Campo de carga espacial con difusión anómala para diferentes valores de coeficiente de difusión y (b) es la fase del campo de carga espacial.

Por otro lado, puede esperarse que la dinámica de formación de la rejilla de carga espacial también es afectada por la fuerte dependencia del coeficiente de difusión en el campo externo DC $D(E_0)$. Como se puede ver de la ec. (5.19), si el coeficiente de difusión crece más rápidamente que la movilidad con el campo externo DC, el factor de calidad Q disminuye con el campo. Como resultado de esto, el comportamiento resonante es suprimido también (Fig 5.4). Esto corresponde a lo reportado en la Ref.

[8] donde se reporta la ausencia de oscilaciones en la dependencia temporal de la rejilla de carga espacial en los experimentos holográficos realizados con compuestos fotorrefractivos basados en PVK. Note que en la publicación anteriormente mencionada, este comportamiento fue atribuido al desorden del material sin explicaciones específicas.

5.3. EFECTO DE P-EMF

Como resultado del desarrollo anterior, las expresiones para las amplitudes complejas de la concentración de huecos y el campo de carga espacial en el caso de un patrón de interferencia oscilando a la frecuencia Ω han sido encontradas las siguientes ecuaciones:

$$E_{sc}^{10} = \frac{m}{\eta(E_0)}(iE_D - E_0) \quad (5.25)$$

$$p^{10} = mp_0 \quad (5.26)$$

$$E_{sc}^{11} = \frac{i\Delta m}{4} \frac{(iE_D - E_0)/\eta(E_0)}{1 + i\Omega[\tau + \tau_{di}(1 + K^2 L_D^2 + iKL_0)/\eta(E_0)] - \Omega^2 \tau \tau_{di} / \eta(E_0)} \quad (5.27)$$

$$p^{11} = \frac{i\Delta m}{4} p_0 \frac{(1 + i\Omega \tau_{di} / \eta(E_0))}{1 + i\Omega[\tau + \tau_{di}(1 + K^2 L_D^2 + iKL_0)/\eta(E_0)] - \Omega^2 \tau \tau_{di} / \eta(E_0)} \quad (5.28)$$

Note, que estas expresiones son idénticas a aquellas derivadas para cristales inorgánicos, excepto por el coeficiente adimensional $\eta(E_0)$. El armónico fundamental de la densidad de corriente de P-EMF puede entonces calcularse usando las siguientes combinaciones de términos:

$$j_{EMF}^{\Omega} = \frac{e\mu}{2} [E_{sc}^{11} p^{-10} + E_{sc}^{-10} p^{11} + E_{sc}^{-11} p^{10} + E_{sc}^{10} p^{-11}] \quad (5.29)$$

Note que el signo negativo en el índice superior significa conjugación compleja.

Sustituyendo las ecs. (5.25)-(5.28) en (5.29) derivamos la expresión final para el armónico fundamental de la densidad de corriente P-EMF:

$$j_{EMF}^{\Omega} = \frac{\Delta m^2 \sigma_0(E_0)}{4 |\eta(E_0)|^2} \left\{ \frac{2i[E_D(E_0)Im(\eta(E_0)) + E_0 Re(\eta(E_0))] + \Omega\tau_{di}(iE_D(E_0) + E_0)}{1 + i\Omega[\tau + \tau_{di}(1 + K^2L_D^2(E_0) + iKL_0)/\eta(E_0)] - \Omega^2\tau\tau_{di}/\eta(E_0)} + \right. \\ \left. \frac{2i[E_D(E_0)Im(\eta(E_0)) + E_0 Re(\eta(E_0))] - \Omega\tau_{di}(iE_D(E_0) - E_0)}{1 + i\Omega[\tau + \tau_{di}(1 + K^2L_D^2(E_0) - iKL_0)/\eta^*(E_0)] - \Omega^2\tau\tau_{di}/\eta^*(E_0)} \right\} \quad (5.30)$$

Es importante hacer notar que todas las expresiones fueron derivadas en una aproximación general de bajo contraste de las franjas de interferencia m y pequeña amplitud de modulación de fase Δ . No hicimos ninguna suposición específica acerca de la naturaleza de los centros de activación-recombinación, como tampoco acerca de la dependencia explícita de los parámetros de fotoconductividad con el campo eléctrico externo. Esto permite el uso potencial de las expresiones (5.11)-(5.13) en una variedad de materiales y condiciones mientras que las suposiciones arriba mencionadas sigan permaneciendo validas.

La ec (5.30) involucra demasiados parámetros para ser analizada de manera general. A continuación la analizaremos para los siguientes casos típicos:

5.3.1 Campo eléctrico externo DC bajo ($D(E_0)$, $g(E_0)$ y $\mu(E_0)=const$)

A bajos campo eléctricos DC los parámetros del material permanecen independientes del campo por lo tanto el factor $\eta(E_0)$ es igual a 1 y la expresión general (5.34) se reduce a la siguiente forma convencional:

$$j_{EMF}^{\Omega} = \frac{\Delta m^2}{4} \sigma_0 = \left\{ \begin{array}{l} \frac{2iE_0 + \Omega \tau_{di} (iE_D + E_0)}{1 + i\Omega [\tau + \tau_{di} (1 + K^2 L_D^2 + iKL_0)] - \Omega^2 \tau \tau_d} + \\ - \frac{2iE_0 - \Omega \tau_{di} (iE_D - E_0)}{1 + i\Omega [\tau + \tau_{di} (1 + K^2 L_D^2 - iKL_0)] - \Omega^2 \tau \tau_d} \end{array} \right\} \quad (5.31)$$

Introducida por Sokolov et al. [11] para los fotoconductores monopolares inorgánicos con tiempos de vida finito. Esto significa que, como era de esperarse, para bajos campos DC el modelo teórico desarrollado para inorgánicos permanece valido para materiales orgánicos. Por lo tanto, este ultimo puede ser usado para la extracción de los parámetros del material para cero y bajos campos DC (por ejemplo la eficiencia cuántica primaria, la movilidad a campo bajo). Note que la determinación de estos parámetros no es posible por ninguna de las técnicas conocidas, tales como: TOF, descarga de corona, mediciones de fotocorriente etc., debido que en todas estas técnicas, el campo eléctrico aplicado es muy grande. La descripción detallada de las principales dependencia experimentales de la corriente de la P-EMF puede ser encontrada en [10]. Aquí solo discutiremos un aspecto del uso de la técnica de la P-EMF en el régimen de cero y bajo campo DC que tiene una especial relevancia en los materiales orgánicos. Como se ha visto en la Sección 2.4 en este régimen es posible evaluar las longitudes de difusión y de deriva. Esto a su vez permite verificar la relación fundamental que caracteriza el proceso de transporte - la relación de Einstein, lo cual sigue siendo un problema abierto en el área de materiales orgánicos. A continuación se proponen varios métodos de determinación de la razón de Einstein a partir de mediciones de la corriente de P-EMF.

5.3.2 Evaluación de la razón D/μ utilizando el efecto de P-EMF

Vamos a demostrar que el método de P-EMF permite caracterizar los procesos de deriva y difusión combinando las tres siguientes mediciones básicas.

a) La medición del valor absoluto de la señal de P-EMF.

b) Evaluación de la longitud de difusión a través de la medición de la dependencia en frecuencia espacial $j^\Omega(K)$.

c) Evaluación del producto $\mu\tau$ mediante la medición de la dependencia en el campo externo DC $j^\Omega(E_0)$.

A continuación veremos como estas mediciones o sus combinaciones permiten evaluar el producto D/μ .

1) Mediciones del valor absoluto de la señal a frecuencias espaciales bajas $KL_D \ll 1$:

La forma más simple de evaluar la razón D/μ de la ec. (5.31) es obtenerla del valor absoluto de la señal de P-EMF a cero campo DC externo y $\Omega \gg \tau_{di}^{-1}$. Con esto, para $E_0 = 0$ esta ecuación se reduce a:

$$j_{EMF}^\Omega \approx \left[m^2 \frac{J_1(\Delta)J_0(\Delta)}{2} \right] \sigma_0 \frac{E_D}{1 + K^2 L_D^2}. \quad (5.32)$$

En experimentos reales podemos claramente medir la corriente de salida J^Ω , la cual es igual al producto de j^Ω y la sección transversal efectiva del área de la muestra. Para eliminar el segundo parámetro, así como la fotoconductividad promedio σ_0 , la corriente P-EMF J^Ω se normaliza a la fotocorriente convencional J_{ph} (con densidad $j_{ph} = \sigma_0 E_0$), la cual fluye a través de la muestra iluminada por la misma intensidad de luz promedio bajo un campo externo de DC igual a E_0 :

$$\frac{J^\Omega}{J_{ph}} = \frac{j^\Omega}{j_{ph}} = \left[m^2 \frac{J_1(\Delta)J_0(\Delta)}{2} \right] \frac{E_D}{E_0} \frac{1}{1 + K^2 L_D^2}. \quad (5.33)$$

Esta razón es proporcional a $E_D/E_0 = (D/\mu)(K/E_0)$ y si ajustamos nuestras condiciones experimentales tales que $KL_D \ll 1$ (otros parámetros experimentales m , Δ , y E_0 pueden ser fácilmente controlados)

podemos estimar D/μ a partir de medir directamente el valor de J^Ω/J_{ph} y así evaluar $\kappa = \frac{D/\mu}{k_B T/e}$, i.e la desviación del valor observado de la razón de Einstein del su valor “clasico” ≈ 25 mV. Debido a la normalización de la amplitud de P-EMF a la fotocorriente convencional, este método no necesita mediciones precisas del promedio de la intensidad de luz, la absorción óptica de la muestra y la eficiencia cuántica de la fotoconductividad.

Los primeros experimentos desarrollados, utilizando esta configuración en cristales, solamente con fotoconductividad monopolar (en particular en BSO ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$) [11] y en SPS ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$) [12]) o con baja contribución de fotoconductividad minoritaria (como en estructuras de múltiples pozos cuánticos de GaAlAs a $\lambda = 633$ nm [13]) dándose una razonable concordancia entre los resultados experimentales de la razón D/μ y el valor teórico de ≈ 25 mV. Se observa que esta técnica puede también ser efectiva para fotoconductores amorfos.

2) Mediciones de la dependencia en el campo para las frecuencias espaciales altas $KL_D \gg 1$:

El método anteriormente descrito supone las mediciones de valor absoluto de la señal, lo cual debido a diferentes factores (tales como reflexión interna desde los electrodos, un traslape no perfecto de los haces, cambios en el contraste efectivo debido a la absorción, etc.) puede llevarnos a errores experimentales difíciles de tomar en cuenta. De esta manera, en este trabajo se propone un método simple, pero robusto, el cual no requiere de conocer el valor absoluto de la señal P-EMF.

Para hacerlo, consideraremos la dependencia del campo de j_{EMF}^Ω con el campo. Para la modulación de frecuencia intermedia ($\tau_{di}^{-1} \ll \Omega \ll \tau_h^{-1}$) la dependencia del campo puede ser expresada como [16]:

$$j_{EMF}^{\Omega}(E_0) = \frac{m^2 \Delta}{2} \sigma_0 E_D \frac{E_D(1 + K^2 L_D^2) - K L_0 E_0}{(1 + K^2 L_D^2)^2 + K^2 L_0^2} \quad (5.34)$$

Se observa que el numerador de la ec. (5.38) cambia de signo cuando el campo eléctrico externo aumenta. Debido a que $|j_{EMF}^{\Omega}|$ es la cantidad que medimos experimentalmente, esperaríamos un mínimo en la señal en este punto. En el caso de pequeños periodos espaciales ($KL_D \gg 1$), la condición para observar el mínimo es que el campo externo E_0'' sea igual al campo de difusión ($E_0'' = E_D = K D/\mu$). Consecuentemente, la razón D/μ es simplemente dada por E_0''/K . Esta relación nos proporciona una medición directa de la relación de Einstein, que solo requiere medir el voltaje, el ángulo y el índice de refracción. La limitación intrínseca de este método es que este último puede ser usado solo en el material con longitudes de difusión ($L_D \geq \lambda/4\pi$) relativamente grandes, donde la condición de periodos espaciales pequeños todavía es accesible para ángulos de intersección razonables.

Los métodos anteriores se aplican para los casos de frecuencias espaciales bajas o altas. En caso de frecuencias espaciales arbitrarias tenemos ahora además de κ otra incógnita, que es el producto de $\mu\tau$, lo cual significa que necesitamos utilizar la información adicional. Es por esto que se usa la combinación de distintas mediciones para obtener los valores de κ y de $\mu\tau$.

3a) Combinación de la medición de las dependencias en frecuencia espacial y en el campo DC externo.

La longitud de difusión $L_D = \sqrt{D\tau} = \sqrt{(D/\mu)\mu\tau}$ de los fotoportadores puede ser evaluada desde la posición de un máximo (observado a $K' = L_D^{-1}$) en la dependencia de la frecuencia espacial de la señal de P-EMF $j^{\Omega}(K)$ (Fig. 2.8). En este caso la razón D/μ puede ser directamente expresada en términos de la posición del mínimo en la

dependencia en el campo E'_0 y la posición del máximo en la dependencia de la frecuencia espacial. K' :

$$\frac{D}{\mu} = \frac{E'_0 / K'}{\sqrt{1 + (K / K')^2}}, \quad (5.35)$$

Donde K es la frecuencia espacial, para la cual E'_0 fue medida.

3b) La combinación de mediciones del valor absoluto de la señal y de la dependencia en campo externo. Esta combinación de medidas experimentales (i.e. del valor normalizado de la señal de P-EMF y de la posición del mínimo en la dependencia del campo) puede ser específicamente útil en situaciones donde cambio significativo de la frecuencia espacial es imposible, como en configuraciones de reflectancia usadas en los experimentos descritos en la siguiente sección. A continuación escribiremos las ecs. (5.33) y (5.34) en términos de variables $x = \kappa$ y $y = K^2 L_D^2$:

$$\begin{aligned} \frac{x}{1+y} &= r \\ x^2(1+y) &= yA \end{aligned} \quad (5.36)$$

Donde A es la posición del mínimo en unidades del campo "clásico de difusión": $A = E'_0 / E_D$. A partir de este sistema de ecs. (5.36) obtenemos una ecuación cúbica, cuya raíz positiva y real nos da los valores de κ y $\mu\tau$.

5.3.3 Alto campo DC.

Ya que el análisis de la ec. (5.18) para valores del campo DC alto es sumamente complicada, nos restringimos al caso del llamado fotoconductores del tipo de relajación dieléctrica, donde el tiempo de relajación dieléctrica es mucho más largo que el tiempo de vida efectivo de la portadores de carga ($\tau_{di} \gg \tau_h$).

5.3.3.1 Dependencia en el campo DC E_0 .

Para analizar la dependencia de la señal de la P-EMF con el campo, consideramos el régimen de la frecuencia optima donde se observa la señal de P-EMF máxima que está entre $\tau_{di}^{-1} \ll \Omega \ll \tau_h^{-1}$. En este caso la ecuación general se reduce a:

$$j_{EMF}^{\Omega} = \frac{\Delta m^2 \sigma_0(E_0) E_D}{2 |\eta(E_0)|^2} \frac{E_D [(1+K^2L_D^2)Re(\eta(E_0)) + KL_0 Im(\eta(E_0))] - E_0 [KL_0 Re(\eta(E_0)) + (1+K^2L_D^2)Im(\eta(E_0))]}{(1+K^2L_D^2)^2 + (KL_0)^2} \quad (5.37)$$

Además supondremos que no hay difusión anómala ($D(E_0)=constante$) pero la movilidad y la razón de generación dependen del campo ($\phi(E_0), \mu(E_0) \neq const$).

En ausencia de la difusión anómala el factor $\eta(E_0)$ puede ser escrito como:

$$\eta(E_0) = 1 + p + \beta E_0^{1/2} / 2kT_{eff} - i \frac{E_D}{E_0} p \quad (5.38)$$

Es claro que la parte imaginaria de $\eta(E_0)$ se va a cero con el incremento del campo DC E_0 y puede ser despreciada. La parte real, a su vez, crece como la raíz cuadrada del campo DC aplicado. La Fig. 5.5 muestra la dependencia de la densidad de corriente de la P-EMF con el campo externo. Se observa que el comportamiento de la P-EMF en el caso de los materiales orgánicos difiere de los cristales en dos aspectos importantes.

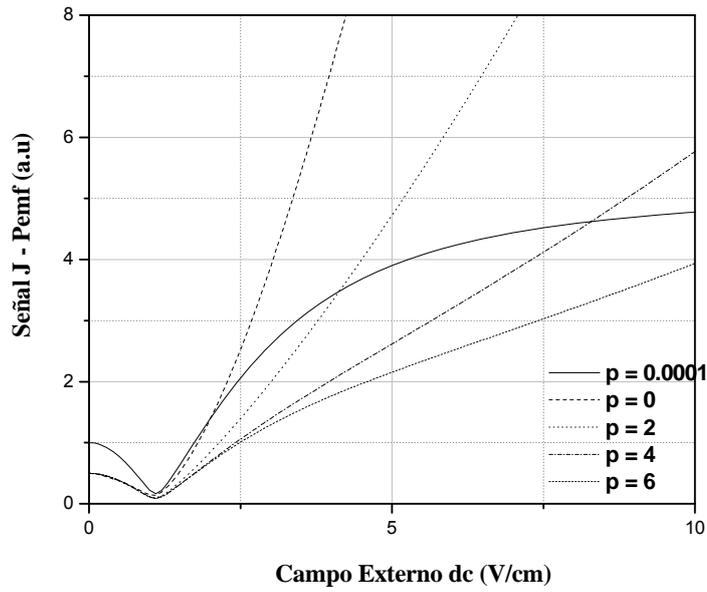


Figura 5.5.- Señal P-EMF en función del campo eléctrico aplicado, para diferentes valores de p.

Primero, la dependencia de la movilidad y la razón de la generación en el campo externo resulta en la disminución del valor absoluto de la señal a campos bajos, comparando con los cristales. Este hecho es fácilmente explicable si recordamos el efecto de la disminución del contraste efectivo de la rejilla del campo de carga espacial descrita en la sección 5.3. Segundo, se observa que si dependencia de la razón de generación en el campo es significativa, en la región de campos altos (i.e. las longitudes de deriva largas ($KL_0 > 1$)) su señal ya no es independiente en el campo DC externo, si no que crece continuamente. Este comportamiento puede entenderse de siguiente manera. Si en la ec. (5.36) aplicamos la condición $\text{Im}\eta(E_0) = 0$ y $KL_0 > 1$, la ec. (5.33) se reduce a:

$$j_{EMF}^{\Omega} \cong \frac{\Delta m^2}{2} \frac{eg(E_0)}{K \text{Re}\eta(E_0)} \quad (5.39)$$

Si la movilidad y la razón de generación son independientes del campo, en el caso límite ($KL_0 > 1$) la señal de P-EMF no depende del campo DC, tal como sucede generalmente en materiales cristalinos. Sin embargo, si el crecimiento de la razón de generación en el campo es más rápida que la raíz cuadrada – cosa que sucede con frecuencia en materiales orgánicos – la señal crece monótonicamente con el campo DC en lugar de saturarse como se muestra en la Fig. 5.6.

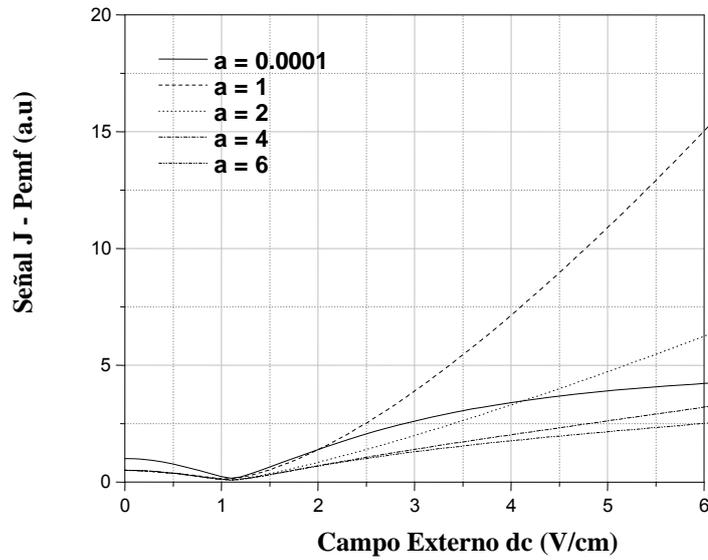


Figura 5.6.- Señal P-EMF en función del campo eléctrico aplicado para $\eta(E_0)$ diferentes valores de a .

A continuación discutiremos el impacto de la difusión anómala ($D(E_0) \neq const$), la movilidad y la razón de generación no dependen del campo ($\phi(E_0), \mu(E_0) = const$) en la dependencia $j_{EMF}(E_0)$. Como se había visto en el análisis del campo de carga espacial, el impacto principal de la difusión anómala es que bajo el campo DC aplicado, la componente de la rejilla que es desplazada en fase $\pi/2$ empieza a crecer. Por otro lado se sabe que las componentes de la corriente P-EMF que se originan a partir de la rejilla E_{sc} desplazada y no desplazada tienen signos opuestos. Sin campo externo la rejilla E_{sc}'' es debido al mecanismo de difusión, i.e. esta

desplazada $\pi/2$, generando la corriente j_{p-emf}^{Ω} . Normalmente (en cristales), al aplicar el campo la componente no desplazada de rejilla E'_{sc} empieza a aumentar, aumentando la correspondiente componente de la corriente P-EMF que tiene signo opuesto a la corriente en ausencia del campo externo. En un momento dado ambas componentes pueden cancelarse. En este punto el valor de la señal de la P-EMF es mínimo. A partir de ahí la componente desplazada prevalece, de tal suerte que la señal de la P-EMF tiene signos opuestos para el campo cero y campos DC altos. Sin embargo en materiales orgánicos, al seguir aumentando campo, cuando el efecto de la difusión anómala es de magnitud significativa, la componente de la rejilla desplazada E''_{sc} empieza a crecer también, aumentando otra vez la correspondiente componente de la P-EMF. Es intuitivamente claro que bajo ciertas condiciones las señales debido a las componentes desplazada y no desplazada de la rejilla pueden cancelarse nuevamente, lo cual se reflejará en la aparición del segundo mínimo en la dependencia de la señal de P-EMF en el campo DC externo. Este efecto se muestra en la Fig. 5.7 donde se aprecia la aparición del segundo mínimo en la señal de la P-EMF a medida de que aumentamos el coeficiente c responsable por el efecto de la difusión anómala.

5.3.3.2 Dependencia en la frecuencia de modulación Ω

Otro efecto interesante es el cambio en la dinámica del proceso del grabado de la rejilla del campo de carga espacial el cual se deriva de la dependencia del campo de los parámetros de fotoconductividad con el campo DC externo.

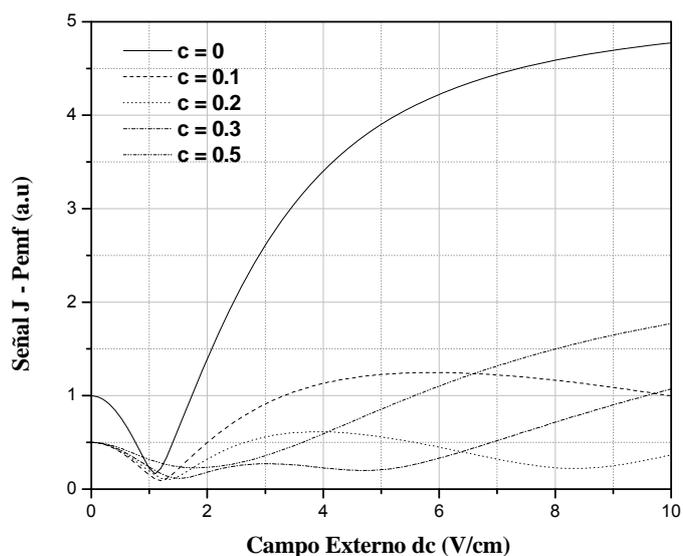


Figura 5.7.- Amplitud de la corriente de la P-EMF en función del campo eléctrico aplicado E_0 para diferentes valores de c .

Este cambio afecta la respuesta en frecuencia de la señal de P-EMF. El interés particular de investigar las resonancias en la función de transferencia de la señal de P-EMF que aparecen debido a la sincronización de una de los componentes del patrón de interferencia oscilante con las rejillas “corrientes” de campo de carga espacial que aparecen al aplicar el campo externo relativamente grande ($KL_0 \gg 1$).

En la Sección 2.3 se discutió que la dependencia de la razón de generación en el campo invierte la dinámica de formación de la rejilla de campo espacial: la aplicación del campo externo acelera el proceso de formación de la rejilla del campo de carga espacial en lugar de hacerla más lenta. En el efecto de la P-EMF, este hecho se revela en el cambio de dirección del desplazamiento de picos de resonancia al aumentar el campo: los picos ahora se desplazan hacia las frecuencias de modulación altas, mientras que en cristales el desplazamiento ocurre hacia las frecuencias de modulación bajas (Fig. 5.7a y 5.7b respectivamente).

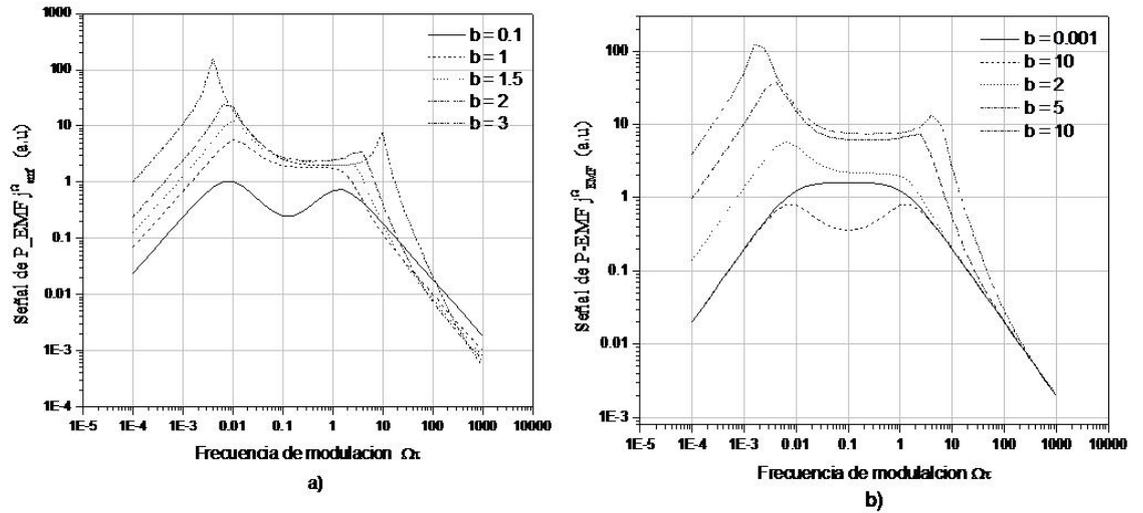


Figura 5.8.-Amplitud de la señal de la P-EMF a) en fotoconductor con parámetros de conductividad independiente del campo (cristales) y b) en fotoconductor con fuerte dependencia de eficiencia cuántica de generación $\phi(E_0)$ en el campo externo aplicado.

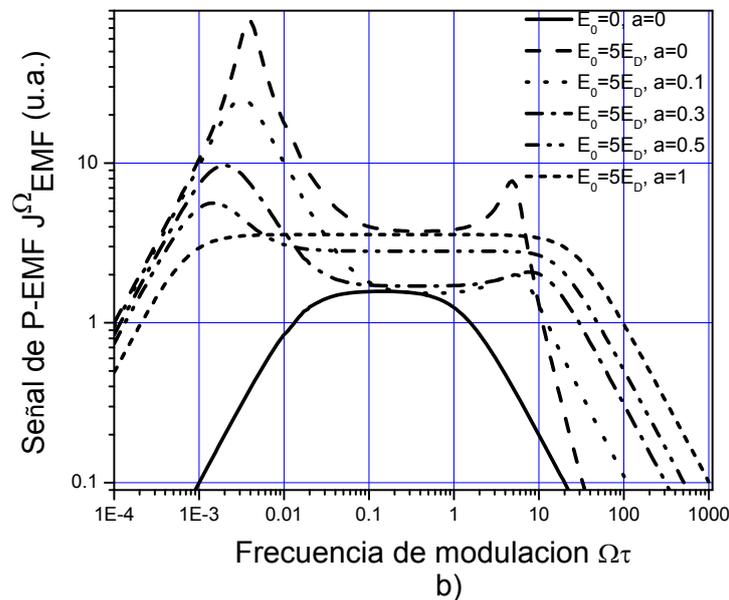


Fig. 5.9 Efecto de la difusión anómala en la señal de la P-EMF

Por último discutiremos el impacto del efecto de la difusión anómala (Fig. 5.9) en la dinámica de formación de la rejilla de campo de carga espacial. Como se había mencionado, el principal impacto de la

difusión anómala consiste en aumento de la componente desplazada de la rejilla del campo de carga espacial $E''_{sc} = \text{Im}(E_{sc})$ y por lo tanto en la disminución del factor Q, lo cual inhibe la manifestación de la resonancia relacionada con “rejillas corrientes”. Este hecho efectivamente fue observado en la dependencia de la corriente de P-EMF en frecuencia bajo un campo externo grande. Se observa que a medida de que el efecto de la difusión anómala aumenta, los picos de resonancia en la dependencia de frecuencia disminuyen. Físicamente este efecto se explica por aumento de la componente disipativa en la dinámica del proceso de la formación de campo de carga espacial.

5.4 REFERENCIAS

- [1] J. S. Schildkraut, Y.Cui, J.Apl.Phys, 72 5055, (1992).
- [2] J. S. Schildkraut, A.V. Buettner, J.Apl.Phys, 72 1888, (1992).
- [3] M. P. Petrov, S. I. Stepanov, and A. V. Khomenko Photorefractive Crystals in Coherent Optics (Springer, Berlin, 1991).
- [4] A.Rose Concepts in Photoconductivity and Allied Problems, (Interscience Publishers, New York, 1963).
- [5] W. D. Gill, J. Appl. Phys. 43, 5033 (1972).
- [6] S.I. Stepanov and S. Sochava, Sov. Phys. Tech. Phys. 32, 1054 (1987).
- [7] A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson, and W. E. Moerner, J. Opt. Soc. Am. B 15, 905 (1998).
- [8] G. G. Malliaras, V. V. Krasnikov, H. J. Bolink, and G. Hadziioannou, Appl. Phys. Lett. 66, 1038 (1995).
- [9] A. Sokolov and S. I. Stepanov, J. Opt. Soc. Am. B 10,1483 (1993)

- [10] S.I. Stepanov. "Photo-Electro Motive-Force effect in semiconductors", (H. S. Nalwa, Ed.) Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices. Academic Press. 2001.
- [11] M.P. Petrov, I.A. Sokolov, S.I. Stepanov, and G.S. Trofimov, J. Appl. Phys. 68, 2216 (1990).
- [12] Seres, S. Stepanov, S. Mansurova, and A. Grabar, J. Opt. Soc. Am. B 17, 1986 (2000).
- [13] S. Stepanov, S. Mansurova, D. Nolte, and I. Seres, J. Appl. Phys. 92, 1825, (2002).

CAPITULO 6

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACION DE LAS PROPIEDADES FOTOELECTRICAS DE LOS COMPUESTOS POLIMERICOS UTILIZANDO LAS TECNICAS DE FOTOCORRIENTE Y DE LAS REJILLAS DINAMICAS

En este capítulo se presentan los resultados experimentales de la investigación de las propiedades fotoeléctricas del compuesto polimérico PVK:TNF:ECZ:DMNPAA. Se utilizaron las técnicas de fotocorriente modulada y de las rejillas dinámicas, descritas en los capítulos anteriores. Se realizaron las mediciones de la fotocorriente modulada, de la señal de autodifracción en el experimento de mezcla de dos ondas transitoria y de la corriente generada por fuerza electromotriz de estado no estacionario (P-EMF). Se midieron las dependencias en función de intensidad, campo externo aplicado, amplitud y frecuencia de modulación. En base a los resultados experimentales se analizó el mecanismo de fotoconductividad y se evaluaron algunos parámetros del material: tiempo de relajación dieléctrica, tiempo de vida de los portadores de carga, el producto movilidad-tiempo de vida. Se observó que en algunas de las dependencias (en particular las de la señal de autodifracción y de P-EMF con campo externo), presentan comportamiento que no puede ser explicado en el marco del modelo convencional que se utiliza para los materiales cristalinos. En cambio, las dependencias observadas pueden ser explicadas satisfactoriamente tomando en cuenta la fuerte dependencia de la razón de generación de los portadores en el campo externo, así como el fenómeno de la difusión anómala. Se demuestra que las técnicas de las rejillas dinámicas pueden ser utilizadas para la

investigación de estos fenómenos en materiales amorfos. Finalmente, se desarrolla el procedimiento experimental para la evaluación de la relación de Einstein en materiales amorfos.

6.1 MEDICIONES DE LA FOTOCORRIENTE

6.1.1. Fotocorriente modulada en función del campo externo aplicado $j_{ph}^2(E_0)$

En la Fig. 6.1 se muestra la dependencia típica de la señal de la fotocorriente modulada j_{ph}^2 en función del campo externo DC (E_0). Se observa que la señal crece linealmente con el campo externo aplicado para $E_0 < 10 \text{ V}/\mu\text{m}$ como lo muestra el ajuste lineal (línea discontinua en la Fig.6.1). Para campos mayores, la fotocorriente crece como el cuadrado del campo. La línea continua es un ajuste a un polinomio de segundo orden. Como se ha mencionado en el Capítulo 3 este comportamiento es característico de los fotoconductores orgánicos debido a la fuerte localización de los estados electrónicos. Los pares electrón-hueco generados por absorción del fotón forman un excitón [1]. La aplicación del campo externo aumenta la probabilidad de disociación de este excitón en un par de portadores libres lo cual resulta en fuerte dependencia de eficiencia cuántica de generación de portadores ϕ en E_0 .

La Fig. 6.2 muestra la dependencia de fotocorriente en función del campo externo aplicado para diferentes concentraciones de cromóforos (5, 10 y 20 wt.-%).

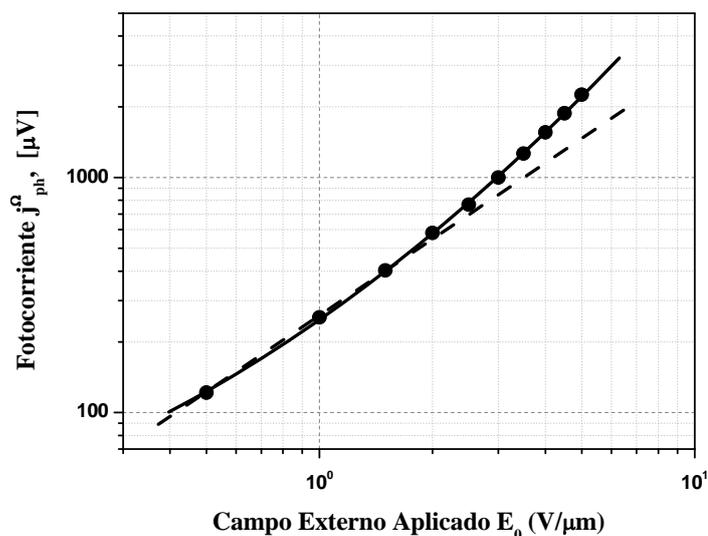


Figura 6.1.- Fotocorriente modulada j_{ph}^{Ω} en función del campo externo E_0 aplicado. $R_L = 1 \text{ M}\Omega$, $\Omega/2\pi = 10 \text{ Hz}$ $I_0 = 440 \text{ mW/cm}^2$ La línea continua es el resultado de un ajuste por mínimos cuadrados a un polinomio de segundo orden y la línea discontinua es un ajuste lineal.

Aquí se puede apreciar que la amplitud de la señal de fotoconductividad crece conforme disminuye la concentración de cromóforos, aunque su comportamiento cualitativo no cambia. Esta disminución puede atribuirse a la reducción de movilidad de los portadores en presencia de moléculas polares. De acuerdo con las predicciones del modelo de transporte de saltos [2], en presencia del desorden dipolar estas moléculas distribuidas y orientadas al azar aumentan el ancho de la distribución de energía de los sitios de saltos en cantidad proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de las moléculas polares, que en este caso corresponden al cromóforo [3]. En base a nuestros resultados y puesto que el efecto fotorrefractivo no es relevante para las mediciones de P-EMF, concluimos que las muestras con baja concentración de cromóforos o incluso puras son las más adecuadas para experimentos de P-EMF.

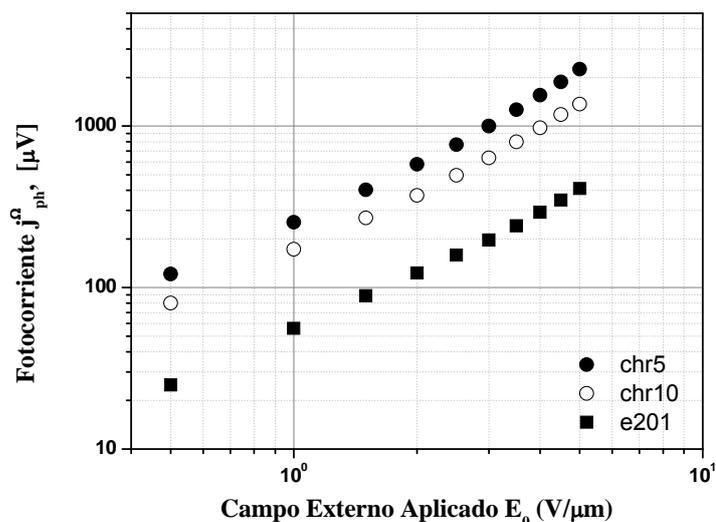


Figura 6.2.- Fotocorriente modulada j_{ph}^Ω en función del campo externo aplicado DC E_0 para diferentes concentraciones de cromóforo (5, 10 y 20 wt.-%) $R_L = 1\text{ M}\Omega$, $\Omega/2\pi = 12\text{ Hz}$, $I_0 = 440\text{ mW/cm}^2$.

6.1.2 Fotocorriente modulada en función de frecuencia de modulación j_{ph}^Ω (Ω).

En la Fig. 6.3a se muestra una familia de curvas obtenidas para la señal de j_{ph}^Ω con respecto a la frecuencia de modulación Ω para diferentes intensidades I_0 a un campo externo aplicado fijo ($E_0 = 6\text{ V}/\mu\text{m}$). La señal observada es independiente de Ω a frecuencias bajas, pero empieza a decaer como $1/\Omega^\gamma$, donde $\gamma < 1$ a partir de cierta frecuencia característica Ω_0 . Cabe mencionar que para cristales inorgánicos, el decaimiento en la región de altas frecuencias ($\Omega > \Omega_0$) es lineal ($\gamma=1$). Sin embargo, nuestros datos muestran un decaimiento más lento. Este decaimiento sublineal es típico en situaciones cuando tiene lugar la recombinación bimolecular [4,5]. En la Fig. 6.3b se muestra la señal de P-EMF normalizada, con la finalidad de poder observar claramente que la frecuencia de corte se va moviendo a frecuencias más altas conforme más grande sea el nivel de iluminación. Note, que la frecuencia de

corte Ω_0 aumenta 3 veces cuando la intensidad aumenta 10 veces, por lo que $\Omega_0 \sim I_0^{1/2}$.

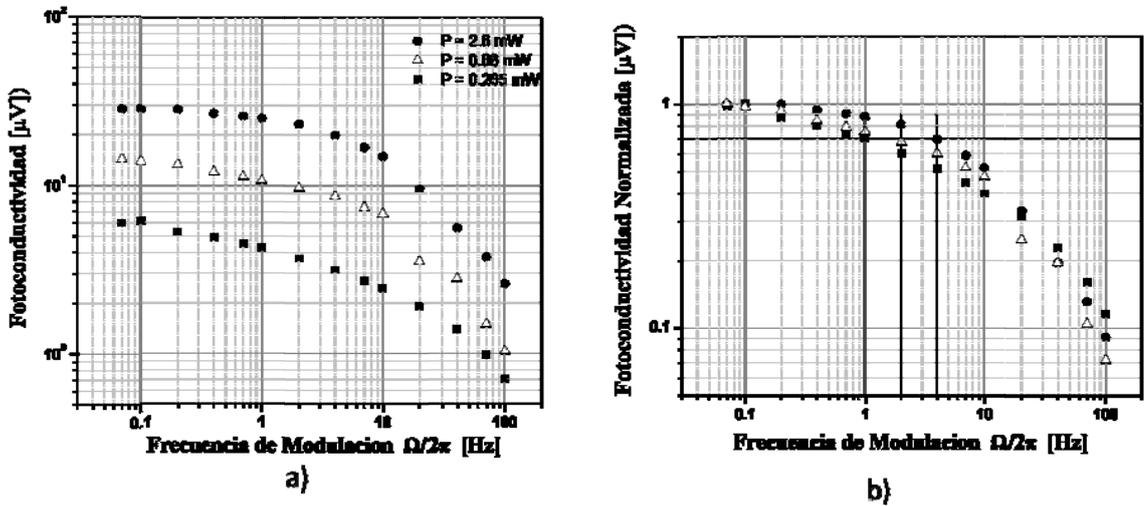


Figura 6.3.- a) Amplitud de la señal de fotocorriente modulada j_{ph}^{Ω} en función de la frecuencia de modulación Ω para diferentes intensidades de iluminación: \bullet $I = 2.6 \text{ mW/cm}^2$, Δ $I = 88 \text{ mW/cm}^2$, y \blacksquare $I = 0.26 \text{ mW/cm}^2$) $R_L = 1 \text{ M}\Omega$, $E_0 = 6 \text{ V}/\mu\text{m}$. b) Señal normalizada.

La amplitud de la señal de fotocorriente crece a su vez linealmente con la intensidad. (Fig. 6.4).

En la Fig. 6.5a se presenta el comportamiento de j_{ph}^{Ω} con respecto a la frecuencia de modulación $\Omega/2\pi$ para diferentes campos eléctricos externos ($10\text{V}/\mu\text{m}$, $20\text{V}/\mu\text{m}$, $30\text{V}/\mu\text{m}$, $40\text{V}/\mu\text{m}$), con $I_0 = 2 \text{ mW/cm}^2$ conforme aumenta el campo eléctrico 4 veces la señal crece un poco más de 30 veces de su valor. La frecuencia de corte Ω_{ph} también tiende a aumentar para los valores mayores del campo aplicado E_0 .

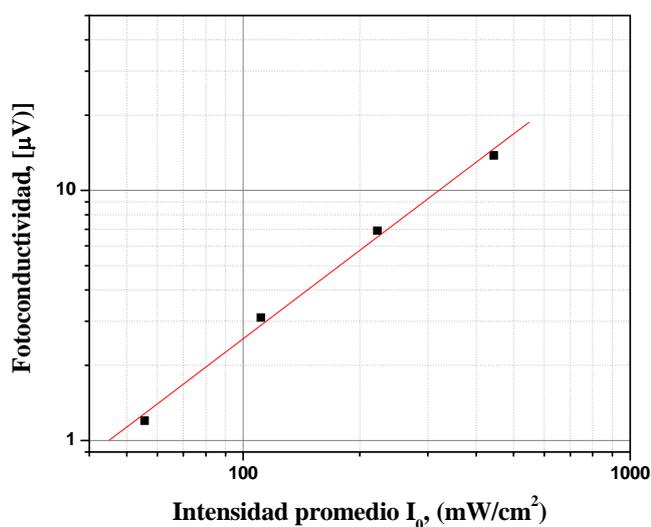
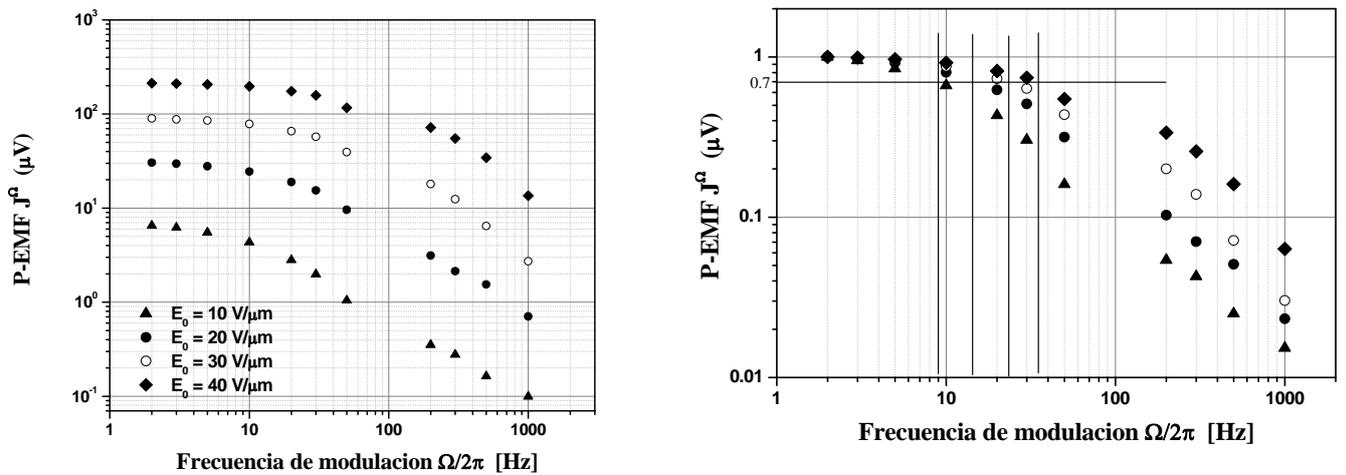


Figura 6.4.- Fotocorriente modulada j_{ph}^{Ω} en función de la intensidad de iluminación I_0 .

En la Fig. 6.5b se muestra la señal de fotocorriente normalizada con el propósito de visualizar mejor esta tendencia. La Fig. 6.6 a su vez, ilustra la dependencia del tiempo de la respuesta de fotoconductividad τ_{ph} con E_0 , el cual está dada por el inverso de la frecuencia de corte $\tau_{ph} = \Omega_0^{-1}$. Se observa que aplicación del campo reduce el tiempo de respuesta de una manera significativa (como E_0^{-2}). Cabe mencionar que la reducción del tiempo de respuesta con el campo DC ha sido reportada anteriormente en literatura [6] pero la dependencia es usualmente menos pronunciada ($\propto E_0^{-1/2}$). Este comportamiento es característico para materiales donde la recombinación de portadores es del tipo de Langevin [7,8]. En este caso el proceso de recombinación es controlado por la difusión, siendo la relación entre el coeficiente de recombinación y movilidad una de sus principales características $\gamma / \mu = e / \epsilon \epsilon_0$. Aunado al hecho que en los materiales amorfos (ver por ejemplo la relación fenomenológica de Gill [6.9]) la movilidad de los portadores crece como la raíz cuadrada del campo, esto da el comportamiento convencional del tiempo característico con el campo observado en literatura. La desviación de la dependencia observada en nuestro experimento del comportamiento

convencional puede ser el indicio de que la recombinación en nuestro material no es del tipo de Langevin. Es interesante mencionar que la relación de Langevin y de Einstein están interrelacionadas entre sí, así que la desviación de la relación de Langevin puede ser el indicio de que la relación de Einstein tampoco se cumple, lo cual fue experimentalmente verificado en nuestro material.



a)

b)

Figura 6.5.- a) Fotocorriente modulada j_{ph}^{Ω} (No es P-EMF) contra frecuencias de modulación Ω para diferentes E_0 $I_0 = 2 \text{ mW}/\text{cm}^2$, $R_L = 0.5 \text{ M}\Omega$ b) señal normalizada.

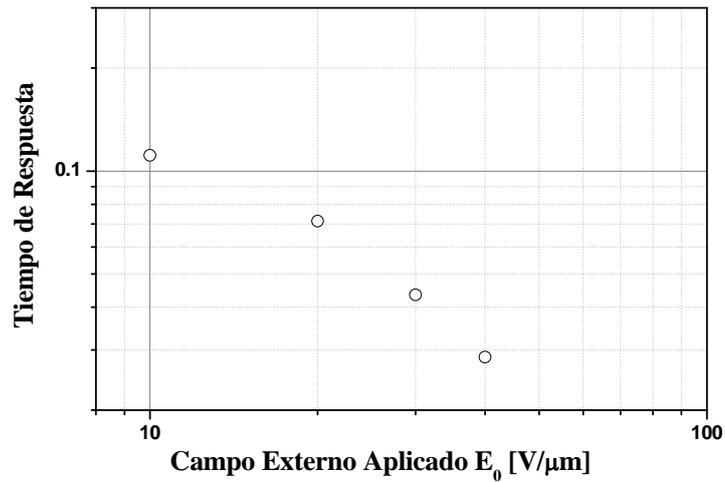


Figura 6.6.- Tiempo de respuesta τ_{ph} de fotocorriente modulada j_{ph}^{Ω} en función del campo eléctrico externo E_0 .

6.2 RESULTADOS DE EXPERIMENTOS DE MEZCLA DE DOS ONDAS TRANSITORIAS (AUTODIFRACCION)

A continuación se presentan los resultados experimentales de mediciones de la señal de mezcla de dos ondas modulada en fase. Nos interesamos principalmente por la señal de intensidad autodifractada al armónico fundamental y al segundo armónico, ya que estas señales reflejan directamente las amplitudes de la rejilla desplazada y no desplazada (Ver Sección 2.1.2).

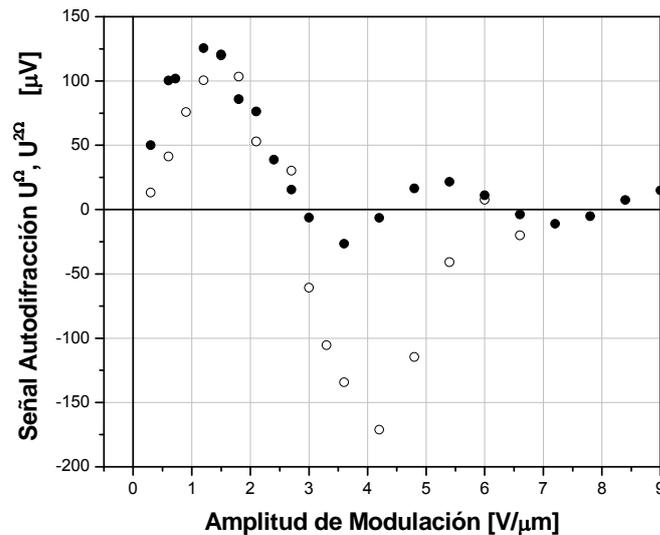


Figura 6.7.- Dependencia de armónico fundamental U^{Ω} (●) y segundo armónico $U^{2\Omega}$ (○) de la señal TWM transitorio en función de la amplitud de modulación a $\Omega/2\pi = 10$ Hz, $E_0 = 10$ V/ μ m, $R_L = 4.5$ M Ω .

6.2.1 Señal de Autodifracción en función del Campo Externo Aplicado E_0 .

Las dependencias típicas del armónico fundamental y del segundo armónico de la intensidad de señal de TWM transitorio (autodifracción) en función del campo externo DC se ilustran en las Fig. 6.8a y 6.9a, respectivamente. Nótese, que la rejilla de fase existe aun en ausencia del campo aplicado (Fig. 6.8a). Esto se debe a la presencia de una rejilla de isomerización típica para esta clase de materiales [10-11]. La isomerización ocurre en cromóforos bajo la iluminación con la luz polarizada [12-14]. Al aplicar el campo externo DC aparece la componente de rejilla dependiente del campo. Esta componente la atribuimos a la rejilla fotorrefractiva [10]. El hecho de que esta señal es debido a la rejilla de fase fue confirmado comparando la fase de la señal autodifractada (para ambos armónicos: fundamental y el segundo) detectada en el haz de la señal (S) y de referencia (R). Como lo predice la teoría del efecto de la mezcla de dos ondas transitoria en presencia de la rejilla de fase, las dos señales poseen aproximadamente la misma

amplitud pero sus fases son desplazadas por 180° [22]. Como se ha mencionado en la Sección 3.2 los compuestos poliméricos poseen el efecto electroóptico solo en presencia del campo externo aplicado, el cual lineariza el efecto electroóptico cuadrático. El coeficiente electroóptico resultante depende del campo externo aplicado. El coeficiente electroóptico fue medido en nuestro experimento de la manera independiente y su valor estimado fue $r_{13} \approx 0.39 \text{ pm/V}$ para $E_0 = 50 \text{ V}/\mu\text{m}$ en nuestra muestra polimérica. Para discernir la dependencia de la rejilla de carga especial y la dependencia del coeficiente electroóptico, y también para eliminar el efecto de la rejilla de isomerización, sustrajimos de nuestros datos el valor de la señal observada en ausencia del campo externo aplicado y segundo, dividimos el resultado por el campo externo. La dependencia final se muestra en las Fig. 6.8b y 6.9b.

Figura 6.8.- Primer armónico de la señal de TWM transitorio (U^Ω) en función del campo externo aplicado E_0 , $R_L = 10 \text{ M}\Omega$, $\Omega/2\pi = 100 \text{ Hz}$, $\Delta = 1 \text{ rad}$. b) La misma señal normalizada al campo externo (U^Ω/E_0).

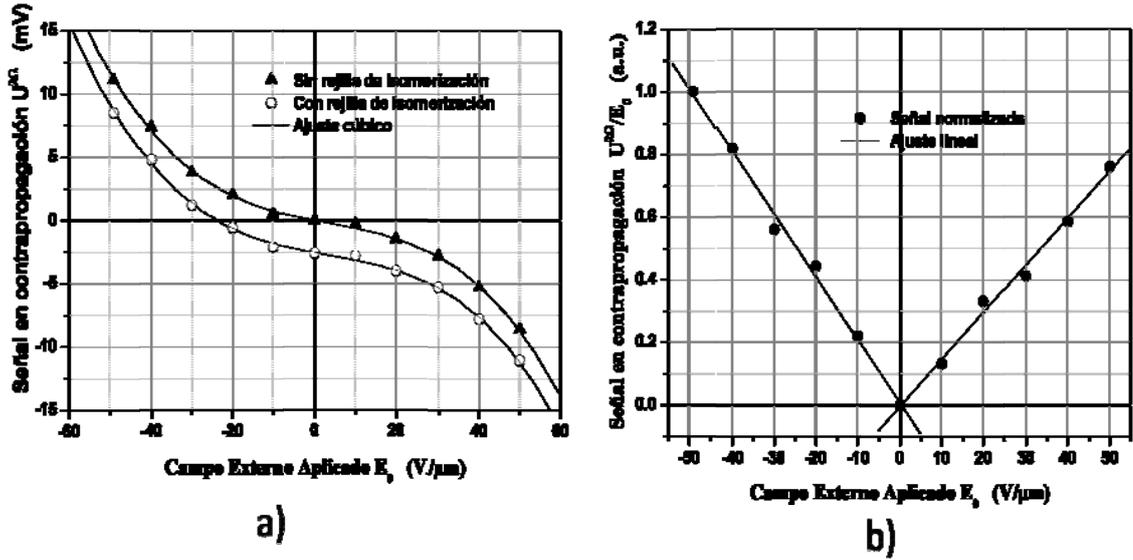


Figura 6.9.- a) Segundo armónico de la señal de TWMT transitorio ($U^{2\Omega}$) en función del campo externo aplicado E_0 , $R_L = 10 \text{ M}\Omega$, $\Omega/2\pi = 100 \text{ Hz}$, $\Delta = 1 \text{ rad}$. b) La misma señal normalizada al campo externo ($U^{2\Omega}/E_0$). Ajuste lineal

6.2.2 Discusión. La influencia del efecto de la difusión anómala sobre la rejilla del campo de carga espacial

Las expresiones para las señales del primero y del segundo armónico están dadas por las ec. (2.15b)-(2.15c). Vamos reescribirlos en tal forma que nos facilitara el análisis posterior:

$$\frac{U_d^\Omega}{U^0} \approx \left(\frac{2\pi\Delta n' d}{\lambda} \right) J_0(\Delta) J_1(\Delta) \quad (6.1)$$

$$\frac{U_d^{2\Omega}}{U^0} \approx \left(\frac{2\pi\Delta n'' d}{\lambda} \right) J_0(\Delta) J_2(\Delta) \quad (6.2)$$

Estas expresiones son validas para haces de igual intensidad, eficiencias de difracción bajas, y frecuencias de modulación altas $\Omega > \tau_{di}$. Las amplitudes de rejilla no desplazada y desplazada del índice de refracción $\Delta n'$ and $\Delta n''$ están relacionadas con amplitudes de la rejilla no desplazada E'_{sc} y desplazada E''_{sc} a través de siguientes expresiones:

$$\Delta n' = (rn^3 / 2) E'_{sc} \quad (6.3)$$

$$\Delta n'' = (rn^3 / 2) E''_{sc}, \quad (6.4)$$

Está claro que midiendo las amplitudes y fases de la señal de TWM transitorio las amplitudes y fases de las componentes no desplazada y desplazada de la rejilla del campo de carga espacial puede ser determinada simultáneamente.

El primer armónico del campo de carga espacial crece linealmente con el campo externo y su signo depende de la polaridad del campo externo aplicado. Este comportamiento es típico para una rejilla del tipo de deriva en ausencia de saturación de impurezas. En particular, se observa que la rejilla crece sin saturarse en todo el rango observable de los campos (hasta $E_0 = 50 \text{ V}/\mu\text{m}$ en nuestro experimento). La teoría convencional desarrollada para cristales nos indica que la amplitud de los componentes desplazada y no desplazada del campo de carga espacial (ec.(2.6) pueden ser expresados de la siguiente forma:

$$E'_{sc} = - \frac{E_0}{\left(1 + \frac{E_D}{E_q}\right)^2 + \left(\frac{E_0}{E_q}\right)^2} \quad (6.5)$$

$$E''_{sc} = \frac{E_D \left(1 + \frac{E_D}{E_q}\right) + \frac{E_0^2}{E_q}}{\left(1 + \frac{E_D}{E_q}\right)^2 + \left(\frac{E_0}{E_q}\right)^2} \quad (6.6)$$

Aquí $E_q = eN_{eff} / \epsilon\epsilon_0 K$ es el campo de saturación (N_{eff} es la concentración efectiva de niveles de impurezas profundas) y por la simplicidad asumimos que el contraste m es igual a uno. La ec.(6.5) nos indica que cuando el campo externo aplicado DC es comparable al campo de saturación, la componente no desplazada del campo alcanza su máximo y después decae con el aumento de E_0 (Fig. 2.2).

Utilizando los parámetros experimentales mencionados arriba, y en particular el coeficiente electroóptico lineal r_{13} , nosotros evaluamos el valor esperado de la señal de mezcla de dos ondas normalizada U^{Ω}/U_0 para $E'_{sc} = E_0 = 50 \text{ V}/\mu\text{m}$. Esta señal normalizada resulto ser $U^{\Omega}/U^0 \approx 1.7 \cdot 10^{-2}$ para el primer máximo del producto $J_0(\Delta)J_1(\Delta)$ (ec. 6.1) lo cual está razonablemente cerca (dentro del factor numérico ≈ 2) para la profundidad de modulación de la señal de TWM observada experimentalmente. Este desacuerdo entre la predicción teórica y la señal observada experimentalmente puede deberse a una serie de factores que en general reducen el contraste medio de distribución de los portadores. En particular, la discordancia puede surgir debido a la absorción óptica del material (la densidad óptica del material fue 0.8 aproximadamente), el traslape incompleto de los haces, la coherencia parcial de los haces, o algún desajuste entre sus estados de polarización, las reflexiones múltiples o el esparcimiento de los haces adentro de la muestra etc. Otra razón probable puede deberse al factor de reducción $1/\eta(E_0)$ en ec. 5.19 y 5.28, el cual aparece debido a la dependencia de la movilidad y de la razón de generación en el campo eléctrico. Estimaciones de este parámetro pueden realizarse utilizando la expresión empírica de Gill [6.9] para el análisis de de la movilidad de deriva en el complejo polimérico PVK:TNF: $\mu_{dr} = \mu_0 \exp(-(\varepsilon_0 - \beta E_0^{1/2})/kT_{eff})$. Aquí μ es el prefactor de la movilidad, ε_0 es la energía de activación al campo cero, $\beta = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ eV}(\text{cm/V})^{1/2}$ es un coeficiente constante que refleja la disminución de la barrera de potencial al aplicar el campo externo y T_{eff} es la temperatura efectiva. Para el valor máximo del campo observado en el experimento $E_0 = 50 \text{ V}/\mu\text{m}$, el factor de reducción debido a la dependencia de movilidad en el campo $1/\eta = 1/(1 + \beta E_0^{1/2}/2kT_{eff})$ es alrededor de 0.3. Tomando todo esto en cuenta podemos asumir que en nuestra película polimérica observamos la rejilla de deriva no saturada muy cercana a su valor máximo predicho por la teoría $\approx E_0$.

De acuerdo con la Fig. 6.9 b la componente desplazada del campo de carga espacial no depende de la orientación del campo DC. La grafica también demuestra el crecimiento significativo $E''_{sc} \propto U^{2\Omega} / E_0 \propto |E_0|$, al menos para los valores del campo externo aplicado. Nótese que este comportamiento también es atípico para los medios fotorrefractivos convencionales (cristales) con saturación de centros de impurezas (ec. 6.6), donde la transición desde el nivel inicial E_D hasta un valor máximo E_q (Fig. 2.8) ocurre mediante el crecimiento cuadrático en función del campo externo ($\propto E_0^2$). Adicionalmente en este caso la amplitud de la componente desplazada nunca alcanza el valor de E_0 .

Los campos DC 10 – 50 V/ μ m, utilizados en nuestro experimento siempre han sido mucho más grandes que el campo de difusión $E_D = Kk_B T/e$ para el valor de periodo de las franjas típica para esta configuración de reflexión ($E_D \approx 0.08$ V/ μ m para $\Lambda \approx 0.2$ μ m). Por esta razón, si se asume que la concentración de los centros de impurezas es constante, se espera la dependencia cuadrática de E''_{sc-cr} vs E_0 (ver por ejemplo [22]) empezando desde los valores muy pequeños del campo externo a los campos grandes ($E_0 \geq E_q$) seguido por saturación. Las mediciones directas y evaluaciones utilizando la ec (6.6) también muestran que la amplitud de la componente desplazada observada experimentalmente es tan grande como la amplitud de la componente no-desplazada (con exactitud hasta unas decenas de por cientos para el valor del campo máximo $E_0 \approx 50$ V/ μ m). También se observa que la razón entre estas dos componentes de rejillas es casi invariable a partir de campos bajos $E_0 \approx 10$ V/ μ m.

Como se ha mencionado arriba, la formación de las rejillas fotorrefractivas en polímeros es usualmente asociada en literatura con la saturación de las impurezas. [15, 16]. La concentración efectiva de los centros de impurezas evaluada a partir de desfaseamiento de la rejilla (i.e. a partir del valor relativo de la componente desplazada de la rejilla) es

usualmente alrededor de $\sim 10^{16}$ - 10^{17} cm^{-3} (ver por ejemplo [15]). Aunque la naturaleza del proceso de atrapamiento en polímeros fotorrefractivos es aun un tópico muy poco estudiado, estos números no están de acuerdo con la cantidad potencial de las trampas en los polímeros. El papel de impurezas profundas es usualmente atribuido a las moléculas del sintetizador. La concentración efectiva de los centros de sinterización de TNF (estas concentraciones son típicas, ver por ejemplo [17]) es alrededor 10^{19} cm^{-3} , que resulta en campos de saturación muy altos ($E_q \sim 500$ $\text{V}/\mu\text{m}$), es decir muy por arriba del valor máximo del campo utilizado en nuestro experimento. En lo que concierne a las niveles de impurezas superficiales, su número debe ser prácticamente ilimitado debido a la naturaleza amorfa de los polímeros. En literatura actual, para conciliar estos números introducen la dependencia de la concentración de las niveles de impurezas en el campo eléctrico [18, 19] pero esta hipótesis no ha sido verificada directamente en ningún experimento. Desde nuestro punto de vista, el mecanismo de saturación de impurezas no provee la explicación satisfactoria de los datos existentes.

Como una hipótesis alternativa nosotros proponemos que la presencia de una fuerte componente desplazada observada al mismo tiempo que la componente local (no desplazada) no saturada se debe al efecto de la difusión anómala inducida por el campo externo. En los datos experimentales presentados el amplitud de la componente desplazada se aproxima al valor del campo externo, lo cual en el marco de nuestro modelo resulta en un valor muy elevado de la razón entre el coeficiente de difusión y de de movilidad – alrededor de $\approx 60k_B T/e$ (para el valor máximo del campo utilizado ≈ 50 $\text{V}/\mu\text{m}$). Como se muestra en la Ref. 20 actualmente se pueden encontrar la evidencia de que la razón D/μ medida en polímero fotoconductor por la técnica de TOF puede ser aun más grande.

Nótese que si la razón $D(E_0)/\mu(E_0)$ dependiera del campo externo uno esperarí la dependencia cuadrática observada para los valores

bajos del campo en la Fig. 6.9b en lugar de la dependencia lineal ($\propto |E_0|$), medida experimentalmente prácticamente en todo el rango de los campos aplicados. Este efecto puede deberse a una especie de saturación de la rejilla – su amplitud obviamente no puede ser más grande que el valor del campo externo aplicado. En realidad nuestras estimaciones teóricas fueron realizadas en aproximación de contraste bajo del patrón de interferencia, donde el amplitud de la rejilla grabada del campo espacial es despreciable, comparado con el valor del campo externo aplicado.

El resultado obtenido para las rejillas inducidas por el mecanismo de deriva en cristales fotorrefractivos convencionales es usualmente usado para el caso de alto contraste también. La teoría desarrollada en la aproximación de contraste bajo $m \ll 1$ nos predice los valores de amplitud de la rejilla más grande que el amplitud del campo externo aplicado en el caso cuando $m \rightarrow 1$. En realidad, en los experimentos con el grabado holográfico donde la rejilla se graba con el campo alterno o con el patrón de interferencia que corre, ocurre la transición entre el crecimiento cuadrático predicho por la teoría y el crecimiento lineal es similar al observado en nuestro experimento ($\propto |E_0|$) usualmente, observado para los contrastes grandes de la rejilla [21, 22]. En este caso la amplitud de la rejilla del campo de carga espacial se acerca al valor E_0 y la rejilla se forma en el régimen fuertemente no lineal.

Es probable que en nuestros experimentos, un mecanismo similar de limitación de la amplitud máxima de la rejilla tenga lugar en el proceso de amplificación de la rejilla debido a la difusión anómala inducida por el campo externo. Nuestros experimentos fueron realizados con el patrón de interferencia cuyo contraste es muy cercano a 1, lo cual permite obtener el valor máximo posible de amplitud de la rejilla y como consecuencia el valor máximo de la señal de auto difracción. Los experimentos similares con el contraste de patrón de interferencia bajo ($m \ll 1$) podrían ser más informativo. Nótese, que si el mecanismo de limitación de amplitud de la rejilla discutido arriba tiene lugar, esto significa que el valor real de la

razón $D(E_0)/\mu(E_0)$ en nuestra película polimérica puede ser incluso más grande que la estimación dada arriba.

Resumiendo, en experimentos de mezcla de dos ondas transitoria realizados en configuración de reflexión, nosotros observamos una fuerte componente desplazada (no local) de la rejilla del campo espacial. El grabado eficiente de esta componente en presencia de la componente no desplazada que crece linealmente y que no muestra los signos de saturación, no puede ser explicada por el mecanismo de saturación de impurezas y puede considerarse como una evidencia directa de contribución de la difusión anómala en la formación de la rejilla de campo espacial. Para el contraste del patrón de interferencia cercano a 1, las amplitudes de la rejilla desplazada y no desplazada es cercana a la amplitud del campo de carga espacial. Esto nos permite evaluar la razón efectiva entre el coeficiente de difusión y la movilidad como $\geq 60k_B T/e$ aproximadamente (para el valor máximo del campo externo aplicado $E_0 \approx 50 \text{ V}/\mu\text{m}$).

6.3 RESULTADOS DE LAS MEDICIONES DE LA CORRIENTE P-EMF J_{EMF}^{Ω}

Se sabe (ver sección 2.2) que comparando el signo de la señal de la P-EMF con una muestra estándar en condiciones idénticas (la intensidad, el ángulo de intersección de los haces, la frecuencia y amplitud de modulación) se puede identificar el portador que domina conductividad en la muestra. Este proceso se llevo a cabo tomando como una muestra de referencia un cristal fotorrefractivo de silicato de bismuto (BSO), donde se sabe que para la longitud de onda 633 nm, la fotoconductividad está dominada por electrones. La señal de la P-EMF en la muestra PVK:TNF:ECZ:DMNPAA resultó estar fuera de fase con la señal observada en BSO lo cual indica que el portador dominante en nuestra muestra son huecos. Este hecho está de acuerdo con numerosos datos reportados en esta clase de materiales, donde se sabe que en

mayoría de los polímeros conductores los portadores dominantes son huecos [1].

Para poder obtener la máxima señal de P-EMF, y por lo tanto optimizar la razón señal-ruido entre primeras mediciones se obtuvo la respuesta del primero y del segundo armónico de la señal de P-EMF en función de la amplitud de modulación Δ (Fig. 6.10). Se puede observar que la señal es proporcional al producto de dos funciones Bessel $J_0(\Delta)J_1(\Delta)$ para primer armónico y $J_0(\Delta)J_2(\Delta)$ para el segundo armónico, a una frecuencia de modulación $\Omega/2\pi = 10$ Hz, con un campo externo aplicado de $E_0 = 20$ V/ μm . La posición del máximo corresponde a la amplitud de modulación $\Delta=1$ rad. A partir de esta grafica, todas las medidas se obtienen a esta amplitud de modulación.

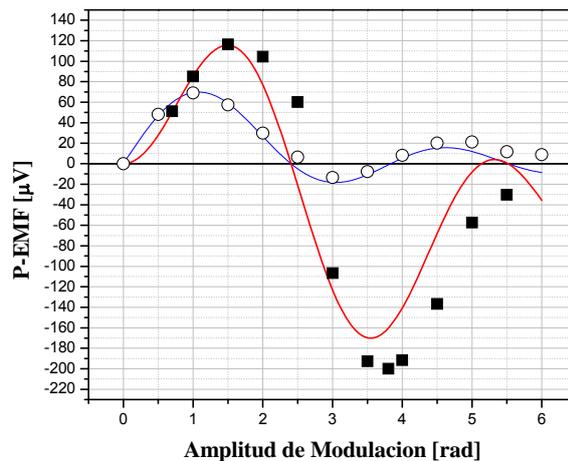


Figura 6.10.- Señal del primer armónico (○) y segundo armónico (■) de la corriente P-EMF j_{EMF}^{Ω} en función de la amplitud de modulación $\Omega/2\pi = 10$ Hz, $E_0 = 2$ V/ μm . Las líneas continuas son curvas teóricas de $J_0(\Delta)J_1(\Delta)$ para primer armónico y $J_0(\Delta)J_2(\Delta)$ para el segundo.

6.3.1 No hay campo externo DC ($E_0=0$). Señal de la P-EMF en función de la frecuencia de modulación $j^{\Omega}_{EMF}(\Omega)$

La dependencia típica de la señal de la P-EMF en un compuesto polimérico basado en PVK en ausencia del campo externo aplicado para distintos niveles de iluminación se muestra en Fig. 6.11. Se observa que j^{Ω}_{EMF} mantiene el valor constante en el rango de frecuencias de modulación entre $\Omega_{01} \ll \Omega \ll \Omega_{02}$, donde $\Omega_{1,2}$ son frecuencias características de corte. Las líneas rectas se utilizan para encontrar las frecuencias de corte gráficamente.

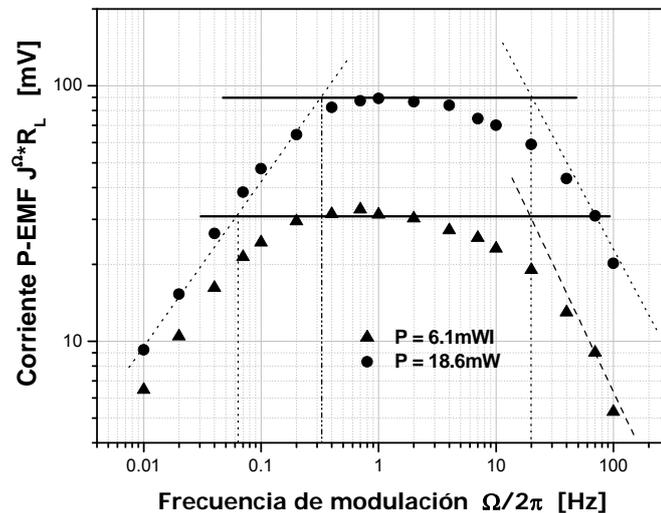


Figura 6.11.- Señal del primer armónico P-EMF en función de la frecuencia de modulación para dos intensidades diferentes: \blacktriangle $I_0= 6.1$ mW y \bullet $P= 18.6$ mW , con $E_0 = 0$ V, $\Delta= 0.6$ V_{p-p}, $R_L = 10$ M Ω . Las líneas rectas se utilizan para encontrar las frecuencias de corte gráficamente.

Cada una de las frecuencias de corte están relacionados con algún proceso específico que determina la dinámica del material $\Omega_{01}^{-1} = \tau_1$ and $\Omega_{02}^{-1} = \tau_2$. En este tipo de dependencias uno de los tiempos usualmente corresponde al tiempo de la relajación dieléctrica y el otro tiempo corresponde a tiempo de relajación de la fotoconductividad. El

tiempo de relajación dieléctrica se caracteriza por su fuerte dependencia en la intensidad $\tau_{di} = \epsilon\epsilon_0 / \sigma_0$ - entre más alta es la concentración de portadores libres más rápido es el proceso de relajación de carga espacial hacia una distribución uniforme. Nuestra dependencia experimental indica que la frecuencia de corte más baja depende linealmente en la intensidad y por lo tanto puede ser atribuida al tiempo de relajación dieléctrica. También nótese que en la región entre dos frecuencias de corte $\Omega_{\square 1} \ll \Omega \ll \Omega_{02}$ amplitud de la señal también depende linealmente de frecuencia. Para la región de frecuencias bajas ($(\Omega\tau_1 \ll 1)$) la señal es independiente de las niveles de iluminación. Esto puede entenderse si se considera que el efecto de la P-EMF muestra dos tendencias opuestas al incrementar la intensidad: el amplitud de la señal crece debido al aumento de fotoconductividad, pero al mismo tiempo la rejilla de campo espacial es más rápida debido al incremento del tiempo de relajación dieléctrica τ_{di} . Al superponerse estas dos tendencias nos dan como resultado la independencia de la señal j_{EMF}^{Ω} en la intensidad en la región de frecuencias bajas.

La respuesta en frecuencia a frecuencias altas se compara con la dependencia de $j_{ph}^{\Omega}(\Omega)$ para confirmar que la segunda frecuencia de corte Ω_{02} corresponde al tiempo de relajación de fotoconductividad τ . Además, la dependencia de esta frecuencia de corte con la intensidad es la misma en ambas gráficas: la frecuencia de corte aumenta sublinealmente con la intensidad.

Los datos de dependencia de la señal de P-EMF con la frecuencia confirman que el material bajo la investigación pertenece a la clase de fotoconductores del tipo de relajación dieléctrica. Estimaciones de los tiempos característicos en base a nivel de iluminación $0.8W/cm^2$ nos dan los siguientes números: tiempo de relajación dieléctrica $\tau_{di} = 0.53 \pm 0.05$ seg. y el tiempo de relajación de fotoconductividad $\tau = 7.9 \pm 0.8$ μs .

6.3.2 No hay campo externo DC ($E_0=0$). Evaluación del valor absoluto de la señal de P-EMF j_{EMF}^{Ω} .

El procedimiento de la evaluación del valor absoluto de la señal de la P-EMF ha sido descrito en la Sección 2.2.1 La fotocorriente se mide para el mismo valor del campo externo que el campo de difusión. Es suficiente medir la fotocorriente en un solo punto porque para los valores bajos del campo externo la fotoconductividad es todavía independiente del campo. La razón entre dos corrientes es proporcional a la razón $E_D/E_0 = (D/\mu)(K/E_0)$ y si las condiciones experimentales son tales que $KL_D \ll 1$ la razón $j_{EMF}^{\Omega}/j_{ph}^{\Omega}$ puede estimarse directamente. Para hacerlo asumimos que la razón entre coeficiente de difusión y la movilidad es igual a 25 mV, i.e. que la razón de Einstein es válida. Para los valores del contraste $m=1$ y amplitud de modulación $\Delta=1$ rad el valor de la señal de P-EMF medida experimentalmente es 2.5 menor que el valor esperado teóricamente en las mismas condiciones. Usualmente se asume que una de las causas responsables por discordancia entre el valor de la señal de la P-EMF medido experimentalmente de la señal de la P-EMF esperada en condiciones dadas puede ser la contribución de otro portador (electrones). Esta contribución normalmente tiende a disminuir el valor de la señal de la P-EMF debido a compensación mutua de la rejilla creada por los huecos y por los electrones. En nuestro caso, sin embargo, se sabe que la contribución de los electrones es despreciable ya que la concentración de moléculas de sensitizador es extremadamente baja para constituir un paso conductor para los electrones. El único termino que puede causar esta desviación es la razón D/μ . El proceso de evaluación de la razón de Einstein se discutirá más adelante.

6.3.3 Campo aplicado externo DC $E_0 \neq 0$. Señal de la P-EMF en función de la frecuencia de modulación $j_{EMF}^{\Omega}(\Omega)$.

La siguiente dependencia es la de la corriente de P-EMF bajo el efecto del campo DC aplicado (Fig. 6.12). El comportamiento es bastante

complicado, así que para su análisis a continuación dividiremos la dependencia en frecuencia en tres partes: región de frecuencias bajas $\Omega < \Omega_{01}$, la región intermedia $\Omega_{01} < \Omega < \Omega_{02}$, y la región de frecuencias altas $\Omega > \Omega_{02}$. La respuesta en la región de frecuencias intermedias $\Omega_{01} < \Omega < \Omega_{02}$, donde la señal decae al principio y después vuelve a crecer, está relacionada con la dependencia en el campo para la frecuencia fija que pertenece a esta región, así que se discutirá a detalle en la siguiente subsección. En cambio, el comportamiento de la corriente P-EMF para frecuencias altas y bajas es de interés especial ya que en estas regiones se pueden observar las manifestaciones de dos tipos de “ondas viajeras” (ver sección 2.2.4) es decir, ondas de recarga de las trampas (asociadas con el proceso de relajación dieléctrica) y ondas de deriva (que aparecen debido a la deriva de los portadores en la banda de conducción, y por lo tanto asociados con el tiempo de relajación de conductividad).

En la región de frecuencias bajas al aumentar el campo externo aparece una especie de pico ubicado en frecuencia Ω_{01} . Este pico se vuelve más ancho y se desplaza hacia las frecuencias más bajas conforme el campo DC se incrementa. Sin embargo, a partir de ciertos valores del campo DC la tendencia se invierte: ahora el máximo se va desplazándose hacia las frecuencias más altas.

El comportamiento observado refleja que al aplicar el campo externo se manifiestan los modos propios (eigenmodos) del proceso de relajación dieléctrica en forma de ondas de recarga de impurezas y estas ondas se amplifican al entrar en resonancia cuando la velocidad de desplazamiento del patrón de interferencia coincide con la velocidad de estas ondas.

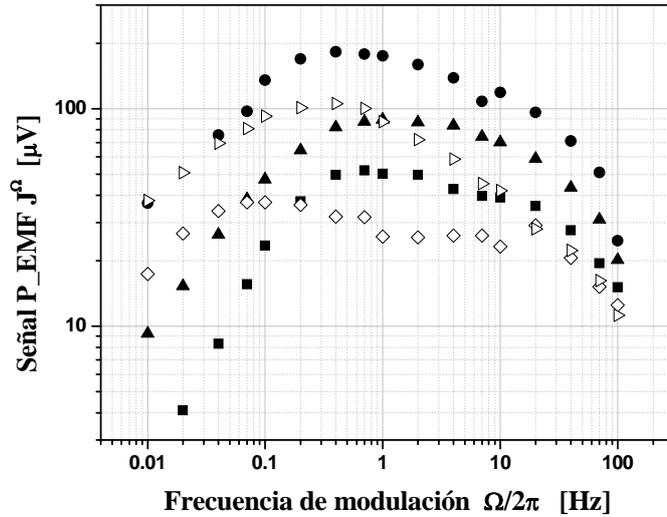


Figura 6.12.- Dependencia de la corriente P-EMF j_{EMF}^{Ω} en función de la frecuencia $\Omega/2\pi$, de modulación para diferentes campos aplicados E_0 : $\blacktriangle = 0$ V, $\blacksquare = 80$ V, $\diamond = 160$ V, $\triangle = 300$ V, $\bullet = 600$ V, $\nabla = 0.6$ V_{p-p}, $R_L = 10M\Omega$, $I_0 = 18.6mW$.

La teoría estándar para cristales predice que la velocidad de ondas de recarga de trampas disminuye al aumentar el campo externo y por lo tanto la frecuencia de resonancia debe disminuir – la tendencia que fue observada para los valores relativamente bajos del campo DC. Sin embargo, la teoría estándar no explica el cambio en dirección de desplazamiento del pico de resonancia para valores del campo más altos. En cambio, este fenómeno puede ser explicado si se toma en cuenta la dependencia de los parámetros de fotoconductividad, en particular, la dependencia de la razón de generación $g(E_0)$ con el campo externo DC. Como se ha mencionado en la Sección 2.2.4, la frecuencia de resonancia $\Omega_{r1} \cong (\tau_{di} KL_0)^{-1} = g / (\epsilon\epsilon_0 KE_0)$ es directamente proporcional a la razón de generación de portadores g . Es evidente que si esta razón de generación aumenta con el campo como E_0^γ , donde $\gamma > 1$, entonces Ω_{r1} puede crecer al incrementar el campo. Los resultados de simulaciones numéricas (Fig. 5.8) comprueban este simple razonamiento: se puede observar que el comportamiento teórico refleja bien la tendencia observada

experimentalmente. Nótese también que el máximo experimental es más ancho que esperado teóricamente. Entre las posibles causas de esta discordancia puede citarse por ejemplo, el efecto de la saturación de la señal debido al alto contraste del patrón de interferencia. Además, el desarrollo teórico presentado en la sección 5.2.2 muestra que el fenómeno de difusión anómala también puede aumentar la longitud de difusión y por lo tanto contribuir al angostamiento del pico de resonancia (ec. 5.23). Finalmente, puede tener lugar el angostamiento no homogéneo de la resonancia debido a la absorción, distribución no homogénea de intensidad, el efecto de contactos, etc.

Cabe mencionar que la amplitud del máximo crece linealmente con el campo. Esto también está en una cierta contradicción con la teoría estándar, ya que esta última predice la dependencia cuadrática del amplitud del pico en el campo DC E_0 (ec. 2.24). Este comportamiento puede reflejar la saturación de la amplitud del campo de carga espacial en el régimen no lineal cuando el contraste es cercano a 1, donde como se había mencionado anteriormente (ver sección 6.2.2), la amplitud del campo E_{sc} está limitado por los valores del campo DC E_0 .

Al respecto de la segunda resonancia que corresponde a las ondas de deriva: se forma una especie de pico en la región de la frecuencia de corte Ω_{r20} pero no se observa ninguna tendencia clara. Cabe mencionar que originalmente esta resonancia es más débil (crece linealmente con el campo – ver Sección 2.2.4) que la primera. Así que es probable que si el pico se angosta en exceso, el factor Q del proceso oscilatorio, que se expresa como la razón de amplitud de la resonancia y el ancho del pico, es muy pequeña y por lo tanto el pico de resonancia es difícilmente observable.

6.3.4.- Primer armónico de la señal de la corriente P-EMF en función del campo externo aplicado $j_{EMF}^{\Omega}(E_0)$.

A continuación se midió la dependencia del armónico fundamental de la corriente de la P-EMF j_{EMF}^{Ω} con el campo externo (Fig.6.13). A partir de los datos anteriores sabemos que la señal máxima de la corriente de la P-EMF se observa para la región de frecuencias de 0.1 a 10 Hz. Es por esto que todas las demás dependencias en el campo se midieron a frecuencia fija igual a 10 Hz. Durante nuestras mediciones se observó que la fase de la señal varía con el campo. Para ilustrar este hecho en la Fig. 6.13 se muestran dos componentes ortogonales de la señal de P-EMF, así como el valor absoluto de la señal. Se observa que el comportamiento de la señal para los valores bajos del campo se describe bien por la teoría estándar: el modulo cuadrado de la señal decae al aplicar el campo, pasa por un mínimo ubicado en $E'_0 = 2 \text{ V}/\mu\text{m}$ y vuelve a crecer. Sin embargo al seguir aumentando el campo externo la señal disminuye de nuevo y cambia el signo cuando $E''_0 = 1.2 \text{ V}/\mu\text{m}$. A partir de entonces crece cuadráticamente con el campo sin ningún signo de saturación.

Se observó, que la posición de los mínimos no depende de la intensidad ni de frecuencia de modulación. Sin embargo, la posición del primer mínimo si depende de la concentración de cromóforos en la muestra polimérica (Fig. 6.14). Entre más grande es la concentración de cromóforos, mas grande es el valor del campo donde el ocurre el primer mínimo.

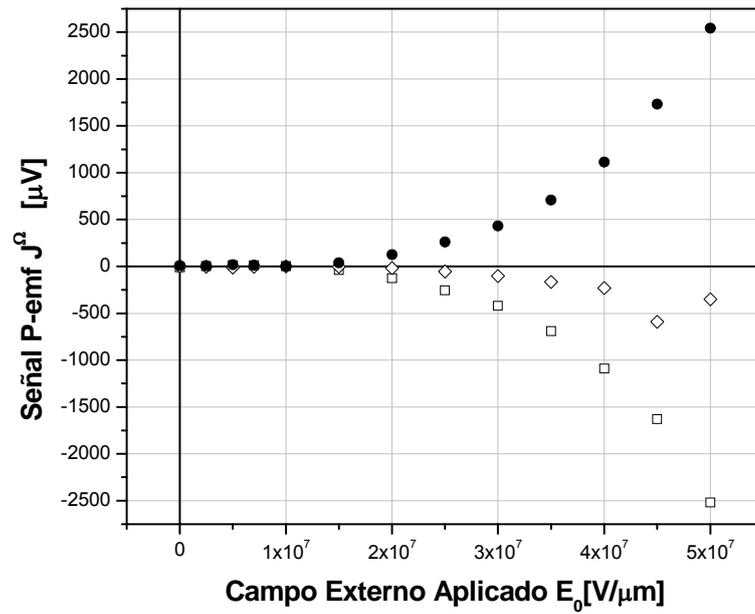


Figura 6.13.- Señal de P-EMF j_{EMF}^{Ω} en función del campo externo aplicado, en el cual se muestra las dos componentes ortogonales x (\square), y (\diamond) y el módulo de la señal (\bullet), a una frecuencia de $\Omega/2\pi = 10$ Hz, $I_0 = 18.6$ mW, $R_L = 1$ M Ω

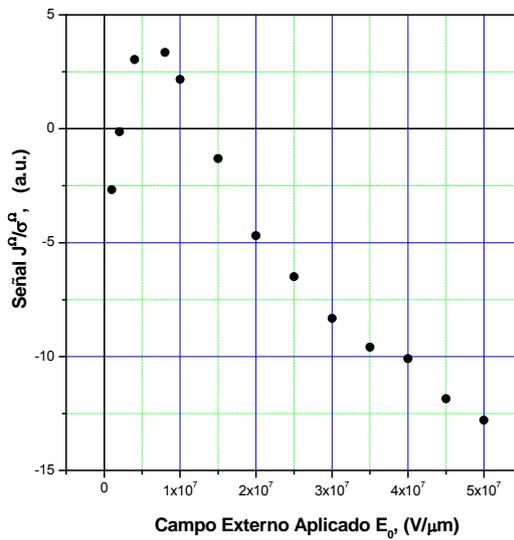


Figura 6.14.- La razón entre la corriente P-EMF j_{EMF}^{Ω} y fotocorriente j_{ph}^{Ω} en función del campo externo aplicado E_0 . $R_L = 10$ M Ω , $\Omega/2\pi = 10$ Hz, $\Delta = 1$ rad.

Se observó que la fotoconductividad de la muestra varía con el campo (ver Fig. 6.1). Esto significa que el comportamiento de la señal de P-EMF con el campo es determinado en realidad por dos factores: fotoconductividad y el campo de carga espacial. Para separar estos dos factores y observar la dependencia del campo de carga espacial normalizamos nuestros datos en P-EMF sobre la dependencia de fotocorriente ($j_0 = \sigma_0 E_0$). La dependencia para fotocorriente $J_0(E_0)$ se tomo en condiciones idénticas para la frecuencia de chopper 10Hz y se presenta en la Fig. 6.16 como referencia.

6.3.5 Segundo armónico de la señal de la corriente P-EMF en función del campo externo aplicado $j_{EMF}^{2\Omega}(E_0)$.

Se sabe que al aplicar el campo externo DC a la muestra es posible observar también el segundo armónico de la corriente de P-EMF, y que analizando la dependencia del segundo armónico del campo de carga espacial también se puede extraer cierta información sobre los parámetros del material. La dependencia de P-EMF en el campo externo se presenta en la Fig. 6.15. A primera vista el comportamiento de la señal de la P-EMF difiere dramáticamente de las predicciones teóricas. Sin embargo, al normalizar la señal por la fotocorriente, tal como lo habíamos hecho en el caso del primer armónico se observa un comportamiento muy similar a las curvas teóricas de la Fig. 2.8: la señal crece, se satura, y después vuelve a decaer.

A continuación analizaremos los datos experimentales de las dependencias de la señal P-EMF con el campo externo. Como se había mencionado en la Sección 2.2.4, la amplitud del primer j_{EMF}^{Ω} y segundo armónico $j_{EMF}^{2\Omega}$ de la corriente de P-EMF no estacionaria en conductor monopolar puede ser descrito por las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}
 j^{\Omega} &\approx \sigma_0 E_0 \left\{ \frac{\frac{E_{sc}''}{E_0} (1 + K^2 L_D^2) - \frac{E_{sc}'}{E_0} K L_0}{(1 + K^2 L_D^2)^2 + K^2 L_0^2} \right\} J_0(\Delta) J_1(\Delta) \\
 j^{2\Omega} &\approx \sigma_0 E_0 \left\{ \frac{\frac{E_{sc}'}{E_0} (1 + K^2 L_D^2) + \frac{E_{sc}''}{E_0} K L_0}{(1 + K^2 L_D^2)^2 + K^2 L_0^2} \right\} J_0(\Delta) J_2(\Delta)
 \end{aligned}
 \tag{6.7}$$

Estas expresiones son validas para contraste del patrón de interferencia $m=1$ y las frecuencias intermedias $\Omega_{01} < \Omega < \Omega_{02}$. Nótese que estas ecuaciones están escritas en términos de las componentes desplazada E_{sc}'' y no desplazada E_{sc}' de la amplitud del campo de carga espacial.

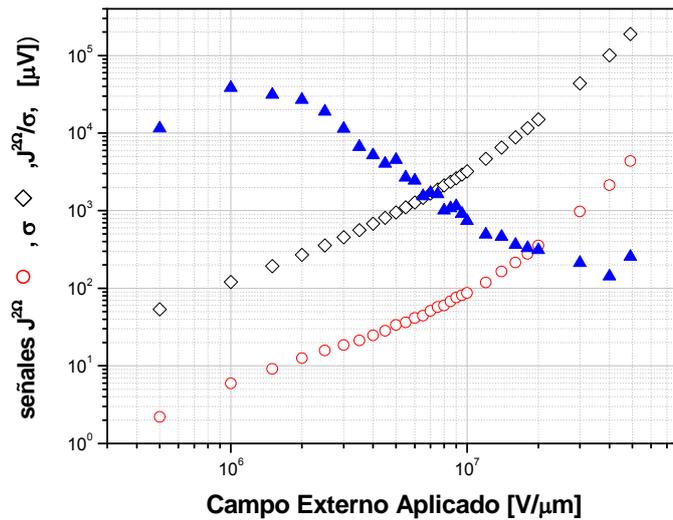


Figura 6.15.- Amplitud del segundo armónico de la corriente P-EMF $j_{EMF}^{2\Omega}$ (\circ), de fotocorriente modulada j_{ph}^{Ω} (\diamond), y la razón entre ellos $j_{EMF}^{2\Omega}/j_{ph}^{\Omega}$ (\blacktriangle) en función del campo externo aplicado E_0 . $\Omega/2\pi = 12$ Hz, $\Delta = 4$ rad.

Las ecuaciones (6.7) nos muestran que midiendo las señales de la P-EMF en primer y el segundo armónico es posible evaluar la contribución de ambas componentes (desplazada y no desplazada) del campo de la carga espacial. Originalmente esto se realiza probando estas componentes por el patrón vibrante de foto portadores móviles. Debido a procesos de transporte de carga (de deriva y difusión) éste último a su

vez se vuelve borroso (pierde el contraste), así como desplazado en fase, respecto el patrón de interferencia original. Es por esto que en la ecuación (6.4) aparecen los parámetros del material responsables por este proceso, i.e. las longitudes de difusión y de deriva.

Nuestros datos experimentales demuestran que la dependencia experimental del segundo armónico de la señal de P-EMF normalizada $j_{EMF}^{2\Omega}/j_0$ (Fig 6.5) muestra el comportamiento bastante usual predicho por la teoría. Por otro lado, el análisis de nuestros datos experimentales de autodifracción revelan que la componente desplazada y no desplazada del campo de carga espacial tienen amplitudes que son comparables, i.e. $E_{sc}''/E_{sc}' \cong 1$ y esta razón es prácticamente constante al aumentar el campo. Esto indica que el decaimiento de la razón $j_{EMF}^{2\Omega}/j_0$ en función del campo externo puede atribuirse al crecimiento de las longitudes de deriva de los foto portadores (i.e. cuando $|KL_0| \geq 1$ en ec. 6.4). Si nosotros asumimos que la longitud de difusión L_D no depende del campo externo (al menos para los valores bajos del campo externo ≤ 10 V/ μ m), la condición $|KL_0| \approx 1$ se cumple experimentalmente para los campos externos alrededor de 5 V/ μ m (Fig. 6.17). Esto permite evaluar el producto movilidad-tiempo de vida $\mu\tau \approx 0.3 \cdot 10^{-10}$ cm²/V.

El valor absoluto de la señal del armónico fundamental de P-EMF es más pequeño comparado con el segundo armónico y presenta un comportamiento bastante más complicado. Al menos para las concentraciones bajas de los cromóforos (5% wt) se observan dos puntos donde la señal de P-EMF cambia de fase aproximadamente 180°. El primer cambio de fase de j_{EMF}^{Ω} todavía puede explicarse dentro del marco de la teoría estándar desarrollada para cristales [23]. Esta atribuido al crecimiento de la componente de la señal de la P-EMF con el signo opuesto. Esta componente está asociada con la rejilla no desplazada (i.e. inducida por el mecanismo de deriva) del campo de carga espacial E_{sc}' y aparece como resultado de interacción de esta rejilla con la rejilla de

fotoconductividad. La distribución de fotoconductividad a su vez esta ligeramente desplazada debido al campo externo y es proporcional a $\sigma_0 E_0 K L_0$ (segundo término con signo negativo de la ec. (2.21)). En fotoconductores monopolares esta componente de la señal de P-EMF siempre esta desplazada en fase 180° respecto de la señal inicial (observada en ausencia del campo) inducida por el mecanismo de difusión. El mínimo de la señal se observa cuando las señales inducidos por difusión y por deriva se compensan completamente. Como se había mencionado, esto ocurre cuando $K L_0 \approx E_D / E_0$. En nuestro caso (Fig. 6.14) este punto característico se observa para el campo externo $E_0 \approx 2 \text{ V}/\mu\text{m}$, lo cual a su vez implica $\mu\tau \approx 0.3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{V}$. Esta evaluación coincide bastante bien con la evaluación obtenida a partir del punto de decaimiento de la señal del segundo armónico de P-EMF $j_{EMF}^{2\Omega}$. Este valor concuerda razonablemente con los datos que se encuentran en literatura [24]. En cambio, la existencia del segundo mínimo en la dependencia de la señal de P-EMF en el campo externo no puede ser explicada dentro del marco teórico desarrollado para los cristales [25]. De hecho, el primer mínimo del armónico fundamental de la señal tampoco es inevitable. Cuando la saturación de los centros de impurezas ($E_0 = E_q$) ocurre antes de que se cumple la condición de las longitudes grandes de la difusión ($K L_0 \geq 1$), entonces la señal $j_{EMF}^{2\Omega}$ crece cuadráticamente con el campo externo sin ningún cambio de signo (Fig. 2.8a). Sin embargo, la situación cuando la señal de P-EMF cambia el signo dos veces no se observa nunca, para ninguna combinación posible de los parámetros del material. Al aumentar el campo después de observar el mínimo la teoría estándar predice decaimiento, o la saturación de las señales del segundo armónico $j_{EMF}^{2\Omega}$ y del armónico fundamental j_{EMF}^{Ω} [25].

Sin embargo, este comportamiento puede ser explicado si recordamos los resultados de análisis de la señal de autodifracción (ver sección 5.2.2). Estos datos, recordamos, revelan la presencia de una fuerte componente no desplazada del campo de carga espacial, que

además crece linealmente con el campo externo. La ecuación para primer armónico de la señal de la P-EMF predice que el segundo cambio del signo puede observarse solo a expensas del primer término (asociado con el proceso de difusión) en el numerador. Esto puede ocurrir cuando este término por alguna razón sobrepasa el primer término asociado con la deriva. Esto implica que los parámetros responsables por difusión (i.e. campo de difusión y longitud de difusión) dependen del campo externo., i.e. que tiene lugar el proceso de difusión anómala. Al asumirlo, es posible hacer algunas evaluaciones. Suponiendo que $(1+K^2L_D^2)$ crece con el campo externo y asumiendo que para los campos bastante altos $(1+K^2L_D^2) \approx K^2D\tau$ y que $E_D = KD/\mu$ obtenemos que el segundo mínimo ocurre (cuando el primer termino de nuevo compensa el segundo) i.e. $(E_{sc}''/E_{sc}') (E_D/E_0) \cong 1$.

Si recordamos una vez más, que los datos en autodifracción indican que $E_{sc}''/E_{sc}' \cong 1$, resulta que la compensación ocurre cuando el campo de difusión E_D se vuelve comparable con el campo de deriva E_0 (campo externo aplicado). Ya que el campo externo aplicado en nuestro experimento alcanza valores de $50 \text{ V}/\mu\text{m}$, pero el valor del campo de difusión inicial es aproximadamente $0.8 \text{ V}/\mu\text{m}$, el factor de incremento del campo de difusión debe ser casi 60! Tomando en cuenta el valor del periodo espacial de las franjas $\Lambda \approx 0.2 \mu\text{m}$, la razón D/μ puede evaluarse como $\approx 1.5 \text{ V}$, i.e. aproximadamente 60 veces más grande que en cristales a temperatura ambiente donde este valor es igual a $\approx 25 \text{ mV}$.

Resumiendo, el análisis de los datos experimentales revela que el fenómeno de la difusión anómala explica de manera satisfactoria el comportamiento de la señal de la P-EMF no estacionaria en dependencia del campo externo, en particular el doble cambio del signo de la señal de la P-EMF no estacionaria. Los resultados de análisis teórico muestran que este comportamiento es posible si el campo de difusión (i.e. coeficiente de difusión) depende del campo externo. Una de las consecuencias de este comportamiento es que la razón de Einstein es también fuertemente

dependiente del campo externo. Esta interpretación es consistente con el transporte dispersivo, típico para los materiales amorfos [2]. Por otro lado estos datos, también son consistentes con los resultados experimentales en mezcla de dos ondas transitoria, donde fue observada una fuerte componente desplazada del campo de carga espacial. Esta fuerte componente no puede ser explicada ni por el campo de difusión "normal" (es despreciable comparando con el campo externo DC), ni tampoco por el fenómeno de saturación de impurezas (el campo externo DC es demasiado bajo comparando con el campo de saturación).

Nótese, que arriba se han discutido los resultados obtenidos en las muestras de baja concentración de los cromóforos 5%, pero los resultados similares fueron obtenidos también en materiales que contienen 10% y 20% de los cromóforos. En todas las muestras fue observada una fuerte componente desplazada del campo de carga espacial en experimentos de mezcla de dos ondas. La Fig. 6.16 muestra que la señal de la P-EMF del segundo armónico en todas las muestras obedece la misma tendencia (dependiendo fuertemente del campo). El valor absoluto de la señal es más bajo al aumentar la concentración de cromóforos. Esta observación es consistente con nuestros datos en fotoconductividad (Fig. 6.2), donde la señal de fotocorriente también decaía al aumentar la concentración de los cromóforos.

Sin embargo, el comportamiento de la señal del primer armónico de la P-EMF difiere dependiendo de la concentración de cromóforos. En particular, el segundo mínimo fue menos pronunciado en las muestras con alta concentración de los cromóforos. Más aun este cambio de signo fue suprimido en la muestra con 20 % de cromóforos. Ahí se observo solo un mínimo poco pronunciado antes del crecimiento de la señal con el campo externo.

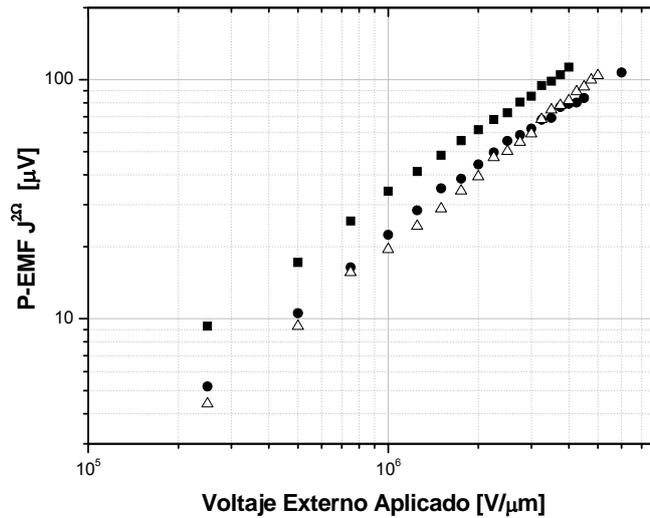


Figura 6.16.- a) Dependencia del segundo armónico de la señal de P-EMF J_{EMF}^2 en función del campo externo aplicado dc. Para diferentes concentraciones de cromóforos $\triangle = 5\%$, $\bullet = 10\%$, $\blacksquare = 20\%$. Amplitud de modulación $\Delta = 5.4$ rad, $\Omega/2\pi = 12$ Hz., $P = 18.6$ mW, $R_L = 1$ M Ω .

Este comportamiento probablemente puede atribuirse al creciente desorden del material debido a la presencia de grandes moléculas polares en la matriz polimérica [7]. Nótese que las curvas teóricas Fig. 5.7 muestran que si la dependencia de los parámetros de difusión en el campo externo es más pronunciada (i.e. se revela para los campos externos más bajos) es posible observar el comportamiento experimental obtenido en las muestras que contienen 20% de cromóforos. Sin embargo, el análisis de estos datos, así como la influencia de concentración de cromóforos en propiedades de transporte de los polímeros fotoconductores requieren una extensa investigación tanto teórica como experimental y puede plantearse como una futura continuación de este trabajo de tesis.

6.3.6 -Evaluación de la relación de Einstein

Como demuestran nuestros datos experimentales, el fenómeno de difusión anómala puede influenciar de manera significativa las propiedades de transporte en polímeros fotoconductores. Una de las

principales manifestaciones de este fenómeno es la fuerte desviación de la razón de Einstein de su valor observado en cristales (25mV). Es por esto que es muy importante tener un método confiable para evaluación de la relación de Einstein en materiales amorfos. En el Capítulo 5 se ha descrito el procedimiento para evaluar la razón de Einstein a partir de las mediciones de la corriente de la P-EMF no estacionaria. En la metodología propuesta se utilizan distintos puntos característicos de la dependencia de la P-EMF no estacionaria: mínimo de la dependencia en el campo espacial, máximo de la señal en la dependencia en la frecuencia espacial, o el valor absoluto de la señal de la P-EMF medido bajo ciertas condiciones. Existen varias combinaciones posibles de puntos característicos para la evaluación de la relación de Einstein, y la elección de combinación apropiada depende de propiedades específicas del material y de la configuración experimental. Nuestros experimentos se han realizado en la configuración de reflexión donde los haces son contra-propagantes. Por lo tanto, no es posible realizar las variaciones del ángulo de intersección de los haces en un rango que haga posible la medición confiable de la dependencia en el periodo espacial K y obtener la información directa acerca de longitud de difusión L_D . Esto también impide conocer el producto KL_D para nuestra configuración experimental: i.e. no se sabe si estamos antes o después del máximo en la curva $j_{EMF}^{\Omega}(K)$. Por lo tanto no podemos usar las mediciones de la posición del mínimo de la curva $j_{EMF}^{\Omega}(E_0)$ para la región de frecuencias espaciales altas ($KL_D \gg 1$). La única posibilidad es la combinación que incluye las mediciones del valor absoluto de la señal y la posición del mínimo en la dependencia $j_{EMF}^{\Omega}(E_0)$.

La dependencia de $j_{EMF}^{\Omega}(E_0)$ se muestra en la Figura 6.17.

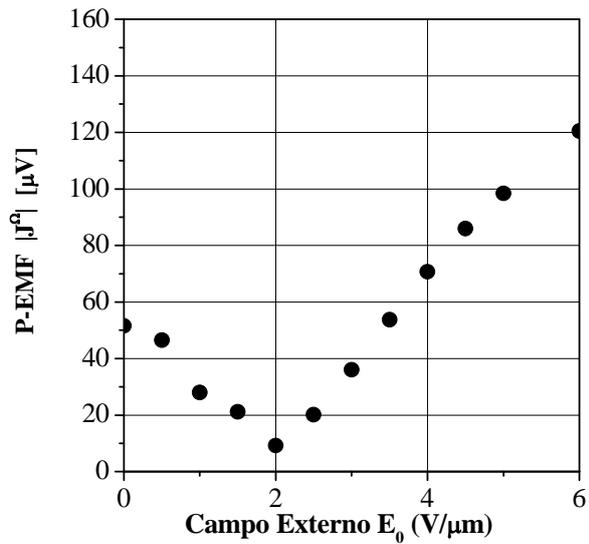


Figura 6.17.- La dependencia experimental del valor absoluto de la señal de P-EMF no estacionaria $|j^{\Omega}_{EMF}(E_0)|$ en el campo externo DC ($\lambda = 633$ nm, $I_0 = 0.80$ W/cm², $\Delta \approx 1$ rad, $R_L = 10$ M Ω).

Nótese, que en el rango de los campos externos utilizado en este experimento ($E_0 < 6$ V/ μ m) la fotoconductividad puede considerarse independiente del campo $\sigma(E_0) = \text{const.}$ (Fig. 6.1). Esto asegura que la posición del mínimo efectivamente está determinada por el producto $\mu\tau$ del material. Observe también que para medir la dependencia presentada en Fig. 6.19, el valor de amplitud de modulación Δ fue fijado en 1 rad, i.e. donde $j^{\Omega}_{EMF}(\Delta)$ alcanza su valor máximo (Fig. 6.10). Por otro lado, la frecuencia de modulación $\Omega/2\pi$ fue elegida en la región de las frecuencias, donde la señal de la P-EMF (Fig. 6.11) es independiente de la frecuencia de modulación $\Omega_{01} \ll \Omega \ll \Omega_{02}$.

Tomando en cuenta la ec. (5.40) y asignando dos variables desconocidas:

$x = \frac{D/\mu}{k_B T/e}$ - la medida de desviación de la relación de Einstein de

su valor en cristales e $y = K^2 L_D^2$.

Obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{x}{1+y} = r$$

$$x^2(1+y) = Ay \quad (6.8)$$

Donde $r \cong \left(\frac{j_{ph}^{\Omega}}{j_{F-FEM}^{\Omega}} \right)_{med} / \left(\frac{j_{ph}^{\Omega}}{j_{F-FEM}^{\Omega}} \right)_{teor} \cong 0.4$ es la razón entre el valor

de la señal normalizada de la P-EMF y el mismo valor, pero evaluado

teóricamente. La constante $A = \left(\frac{E'_0}{Kk_B T/e} \right)^2 \cong 10$ refleja la posición del

mínimo E'_0 en la Fig. 6.19 normalizado al campo de difusión "normal"

$E_D = K \frac{k_B T}{e}$ (sin considerar la difusión anómala), donde $K \cong 33 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Resolviendo el sistema de ec. (6.5) respecto x obtenemos la siguiente ecuación cúbica:

$$x^3 - A^2 x + Ar = 0$$

Resolviendo esta ecuación y tomando en cuenta solo las soluciones que tiene el sentido físico (i.e. positivos y reales) obtenemos los siguientes valores:

$$\frac{D}{\mu} \approx 2.9 * \frac{k_B T}{e}; \quad \mu\tau \approx 7.9 * 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{V}. \quad (6.9)$$

Cabe mencionar que el producto $\mu\tau$ obtenido coincide razonablemente con los valores típicos obtenidos en compuestos poliméricos basados en PVK por métodos alternativos (por ejemplo, TOF).

Utilizando el tiempo efectivo de vida de huecos τ estimado a partir de la dependencia en frecuencia de la señal de la P-EMF podemos también evaluar la movilidad de huecos móviles $\mu_h \approx 7.9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y su coeficiente de difusión $D_h \approx 5.6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Los resultados similares para la razón D/μ también fueron obtenidos en las muestras con las concentraciones distintas de cromóforos (DMNPAA): 10 y 20% wt.

La razón D/μ obtenida ($\approx 78 \text{ mV}$) es aproximadamente tres veces más grande que el valor observado en cristales. Las desviaciones aun mas grandes (aproximadamente 400 veces) de la razón de Einstein del valor convencional también fueron reportados en [20]. Sin embargo, en esta referencia se utilizó la técnica de TOF, la cual requiere la aplicación de los campos externos significativamente altos (hasta $20\text{-}60 \text{ V}/\mu\text{m}$), donde todos los parámetros del material son fuertemente dependientes del campo. En contraste, la técnica experimental utilizada por nosotros usa los campos externos relativamente bajos ($< 6 \text{ V}/\mu\text{m}$), y como resultado la desviación observada del valor D/μ puede atribuirse principalmente a la estructura desordenada del material polimérico.

6.4 REFERENCIAS

- [1] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, (Oxford University Press; 2 edition) 1999.
- [2] Baessler H., *Phys. Stat Sol. (b)* 175, 15 (1993).
- [3] A. Goonesekera, S. Ducharme *J. Appl. Phys.* 85, 6506, (1999).
- [4] R. Bube, *Photoelectronic properties of semiconductors*, (Cambridge University Press), 1992, Chap. 2.
- [5] L. J. A. Koster, a_ V. D. Mihailetschi, and P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* 88, 052104 (2006)
- [6] O. Ostroverkhova, K.D. Singer, *J. Appl. Phys.* 92, 1727 (2002).
- [7] E. Hendrickx, B. Kippelen, S. Thayumanavan, S.R. Marder, A. Persoons, N. Peyghambarian, *N. J. Chem. Phys.* 112, 9557 (2000).

- [8] P. Langevin, *Annal Phys. Chem* VIII, 28, 433 (1906).
- [9] W.D. Gill, *J. Appl. Phys.* 43, 5033 (1972)
- [10] C.M. Verber, R.E. Schwerzel, P.J. Perry, R.A. Craig, Holographic recording materials development, Technical Report No. NASA-CR-144991, National Aeronautics and Space Administration, 1976; reproduction: N76-23544 National Technical Information Service, Springfield, VA, USA.
- [11] P.S. Ramanujam, N.C.R. Holme, L. Nikolova, R.H. Berg, S. Hvilsted, E.T. Kristensen, C. Kulinna, A.B. Nielsen, M. Pedersen, Erasable holographic storage in azobenzene polyesters and peptides, in: S.A. Benton, T. Trout (Eds.), *Practical Holography XI and Holographic Material III*, SPIE Proceedings, vol. 3011, San Jose, 1997, pp. 319–326.
- [12] A.M. Makushenko, B.S. Neporent and O.V. Stolbova, Reversible orientation photodichroism and photoisomerization of aromatic azo compounds I: model of the system. *Optical Spectroscopy (USSR)* 31 (1971), pp. 295–299.
- [13] G.S. Kumar and D.C. Neckers, *Chemical Review* 89 pp. 1915–1925 (1989).
- [14] P.-A. Blanche, Ph.C. Lemaire, C. Maertens, P. Dubois and R. Jérôme, *Optics Communication* 139, pp. 92 (1997).
- [15] A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson, and W. E. Moerner, *J. Opt. Soc. Am. B* 15, 905 (1998)
- [16] G. G. Malliaras, V. V. Krasnikov, H. J. Bolink, and G. Hadziioannou, *Appl. Phys. Lett.* 66, 1038 (1995).
- [17] K. Meerholz, B. Volodin, Sandalphon, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *Nature* 371, 497 (1994).
- [18] J. S. Schildkraut, *Appl. Phys. Lett.* 58, 340 (1990).
- [19] N. Kukhtarev, H. J. Caulfield, and T. Kukhtareva, *Proc. SPIE* 2795, 283 (1995).
- [20] A. Hirao, H. Nishizawa, and M. Sugiuchi, *Phys. Rev. Lett.* 75, 1787 (1995).

- [21] S.I. Stepanov and S. Sochava, Sov. Phys. Tech. Phys. 32, 1054 (1987).
- [22] Ph. Refregier, L. Solymar, H. Rajbenbach, and J. P. Huignard, Electron. Lett. 20, 656 (1984).
- [23] G.S.Trofimov, S.I.Stepanov Sov.Phys.Solid State, 28, 1559, (1986)
- [24] D.P. West, M.D. Rahn, C. Im, and H. Bassler, Chem.Phys. Lett., 326,407, (2000).
- [25] Stepanov in "Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, Vol. II" ed. by H.S. Nalwa (Academic, San Diego, 2000), pp.205-272.
- [26] P.M. Borsenberger and D. Weiss Organic photoreceptors for xerography, Marcel Dekker, Inc., New York, (1998)
- [27] S. Schloter, A. Schreiber, M. Grasruk, A. Leopold, M. Kolchenko, J. Pan, C. Hohle, P. Strohsriegl, S.L. Zilker and D. Haarer, Appl.Phys.B 68, 899, (1999).

CAPITULO 7

CONCLUSIONES GENERALES:

A partir de todos los resultados obtenidos en este trabajo se llega a las siguientes conclusiones:

1. Se realizó un estudio general de los dos efectos: efecto fotorrefractivo y del efecto P-EMF de estado no estacionario. Donde se analiza el comportamiento del campo de carga espacial. Se observó que cuando no se aplica campo de eléctrico el campo de carga espacial está fuera de fase (90°) con respecto al patrón de interferencia y la amplitud de la rejilla desplazada es igual al campo de difusión. Cuando se aplica campo externo y la saturación de impurezas es despreciable el desfase se aproxima a cero. Pero cuando el campo es muy grande existe saturación de impurezas y el campo de carga espacial nuevamente se desfasa.

2. Se desarrolló el modelo teórico que describe el proceso de formación de la rejilla de campo de carga espacial y de la corriente de la P-EMF en fotoconductor monopolar p del tipo de relajación dieléctrica, donde los principales parámetros de generación y transporte de carga (eficiencia cuántica de generación de portadores ϕ , movilidad μ y el coeficiente de difusión D) dependen del campo externo DC.

3. Se obtuvieron y se analizaron las principales ecuaciones que describen la amplitud y fase de la rejilla del campo de carga espacial, así como la amplitud de la densidad de corriente de P-EMF. Se discutió el comportamiento de estas características en función de la frecuencia de modulación y del campo externo aplicado, se analizó el impacto de la dependencia de los parámetros fotoeléctricos con el campo externo aplicado sobre el proceso de formación de la rejilla espacial de carga y sobre el efecto de P-EMF.

4. Se encontró, que a) la dependencia de movilidad y de eficiencia cuántica de generación de carga en el campo DC disminuye la amplitud de la rejilla E_{sc} , pero no cambia la fase. En la corriente de la foto EMF esto se refleja en disminución de la amplitud de la señal a campos bajos. b) En cambio, la dependencia del coeficiente de difusión en el campo externo aumenta la amplitud de la rejilla, así como su fase. En el efecto P-EMF esto se traduce en aparición del segundo mínimo en la dependencia de la señal en el campo. c) Respecto la dinámica de la rejilla, la dependencia de la eficiencia cuántica de generación en el campo puede revertir la tendencia: i.e. el tiempo de grabado de holograma puede disminuir con el campo en lugar de aumentar. Debido a esto el desplazamiento de los picos de resonancia observados en el efecto de la P-EMF cambia de dirección al aumentar el campo DC. d) El efecto de la difusión anómala suprime las resonancias relacionadas con el fenómeno de las “rejillas corrientes” debido al aumento de la componente de la rejilla desplazada en fase $\pi/2$.

5. Se propuso el método para la evaluación de la relación de Einstein entre el coeficiente de difusión D y la movilidad μ utilizando la corriente P-EMF.

Se han utilizado simultáneamente las mediciones de fotocorriente modulada, de mezcla de dos ondas transitoria y de la señal de P-EMF no estacionaria en configuración de reelección para caracterizar las propiedades fotoeléctricas de la película polimérica basada en PVK y dopada con cromóforos (DMNPAA). Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

6. Las mediciones de fotocorriente modulada indican que a partir de ciertos valores del campo ($E_0 > 8 \text{ V}/\mu\text{m}$) tiene lugar una fuerte dependencia superlineal de la fotocorriente en función del campo externo aplicado. Esto indica una fuerte dependencia de parámetros de fotoconductividad en el campo externo DC. Las dependencias de la señal

en función de la frecuencia permiten evaluar el tiempo efectivo de vida de los portadores en el orden de 8 mseg. Este tiempo característico depende fuertemente en el campo externo aplicado.

7. Los datos experimentales en mezcla de dos ondas transitoria demuestra que la componente no desplazada de la rejilla de campo de carga especial crece linealmente con el campo externo y tiene la amplitud cercana al campo eterno aplicado. Esto permite atribuirle a la rejilla de inducida por el mecanismo de deriva y descartar la saturación de impurezas. La componente desplazada de la rejilla a su vez también muestra el crecimiento aproximadamente lineal, pero en ausencia de saturación de impurezas su valor absoluto es inusualmente grande y se acerca a la amplitud de la componente no desplazada para $E_0 \approx 50$ kV/ μ m.

8. Las mediciones de de la señal de P-EMF no estacionaria revelan la presencia de dos tiempos característicos en el proceso de formación de la rejilla del campo espacial: tiempo de relajación dieléctrica $\tau_{di}=0.53$ seg y tiempo de relajación de conductividad $\tau=7.9$ mseg. Al aplicar el campo externo aparece un pico de resonancia en región de la frecuencia característica asociada con el proceso de relajación dieléctrica. La dependencia de la posición del máximo en el campo externo muestra tendencias poco usuales a partir del cierto valor de campo externo el pico de resonancia empieza a desplazarse hacia las frecuencias altas: contrario a lo que ocurre en cristales. Este fenómeno fue explicado tomando en cuenta la fuerte dependencia de la razón de generación de portadores en el campo externo aplicado. La dependencia de la señal de P-EMF en función del campo DC aplicado muestra que el armónico fundamental de P-EMF cambia el signo dos veces, mientras el segundo armónico crece significativamente con el campo externo. Este comportamiento se atribuye al fenómeno de la difusión anómala, i.e. a la fuerte dependencia de los parámetros de difusión en el campo externo aplicado DC.

9. Se propuso y se implemento la metodología para medición de la razón de Einstein por medio de la técnica de la P-EMF no estacionaria. La razón de Einstein evaluada en nuestra muestra resulto ser aproximadamente 3 veces mayor que su valor convencional observado en cristales.

LISTA DE FIGURAS

Pag.

Figura 2.1.- Formación de la rejilla de índice de refracción a través de difusión de portadores en un material fotorrefractivo en ausencia de campo eléctrico aplicado.	16
Figura 2.3.- Fase del campo de carga espacial en función del campo cuando $E_q = 5E_D$ (línea discontinua) y $E_q = 1000E_D$ (línea continua)	19
Figura 2.4.- Difracción de los haces R y S en un material fotorrefractivo.	21
Figura 2.5.- En condiciones estacionarias, las distribuciones del patrón de intensidad $I(x)$ y el patrón de fotoconductividad $\sigma(x)$ están en fase, mientras que el campo de carga espacial E_{sc} se encuentra desfasado $\pi/2$ respecto a $I(x)$ y $\sigma(x)$. Al desplazarse instantáneamente, el patrón $I(x)$ (línea continua) ya no estará $\pi/2$ fuera de fase, dando lugar a un traslape finito de $\sigma(x)$ con E_{sc} , lo que origina un pulso de corriente j	23
Figura 2.6.- Evolución temporal del campo de carga espacial para varios valores del campo eléctrico aplicado. E_D está dado por la ec.(2.7).....	26
Figura 2.7.- Dependencia de la amplitud de la corriente de P-EMF respecto al producto de la frecuencia de modulación y el tiempo de relajación dieléctrica.	28
Figura 2.8.- Dependencia de la amplitud de la corriente de P-EMF respecto a la frecuencia de espacial.....	29
Figura 2.9.- Dependencia de P-EMF en función del campo externo a) señal del Primer armónico b) señal del segundo armónico.	30
Figura 2.10.- Dependencia de la amplitud de la señal P-EMF en función de la frecuencia de modulación para E_0 / E_D : a) 0, b) 2, c) 4 y d) 10.	31
Figura 3.1.- Dependencia de la eficiencia cuántica de generación de portadores usando una distribución isotrópica de generación de excitones (a) y una distribución Gaussiana (b), la cual describe mejor los resultados experimentales. Note la fuerte dependencia de Φ con el campo tomada de [8].	40

Figura 3.2.- Ilustración del salto de portadores carga en medio desordenado.	41
Figura 3.3.- Ilustración esquemática de la localización de los niveles de energía más relevantes para los diferentes componentes de un polímero fotorrefractivo en el contexto de la generación de huecos, transporte, y el proceso de atrapamiento.	43
Figura 3.4.- a) Técnica de TOF. El paquete de carga (línea blanca) se desplaza desde la izquierda donde es generado a la derecha bajo la influencia de un campo eléctrico y b) tiempo de transito en medios no dispersivos se mide cuando la corriente decae bruscamente (línea punteada). En medios dispersivos el tiempo de transito no está bien definido (línea continua).	45
Figura 3.5.- Transporte de carga dispersivo y no dispersivo.	46
Figura 3.6.- Los cromóforos no lineales consisten de un grupo aceptor (A) y un grupo donador de electrones (D) conectados por un puente π	48
Figura 3.7.- Sistema de referencia molecular y del laboratorio.	49
Figura 3.8.- Efecto de realce de la reorientación molecular. Las franjas brillantes y oscuras representan el patrón de interferencia. El campo eléctrico externo es aplicado en la dirección de z. El campo de carga especial esta a lo largo del vector de la rejilla y se supone que esta desplazada en fase respecto al patrón de interferencia por $\pi/2$	53
Figura 3.9.- Orientación del cromóforo con el campo eléctrico, a) sin aplicar campo eléctrico b) aplicando campo eléctrico E_0 c) modulación espacial del campo de carga espacial sumado con el campo eléctrico.	54
Figura 3.10.- Esquema de las moléculas del polímero fotorrefractivo.	56
Figura 3.11.- Parámetros moleculares del cromóforo y del PR FOM.	57
Figura 4.1.- Esquema de medición de la señal fotocorriente generada	63
Figura 4.2.- Configuración experimental por la observación TWM de modulación de fase periódica del haz.	65
Figura 4.3.- Configuración experimental por la observación del efecto foto-EMF (R_L es la resistencia de carga y U_0 es el voltaje externo dc aplicado).	66

Figura 4.5.- Esquema de las estructuras moleculares del polímero	68
Figura 4.6.- Dibujo de la fabricación del polímero.....	69
Figura 5.1.- Modelo de bandas para la generación, transporte y recombinación de cargas en un material orgánico.....	73
Figura 5.2.- (a) Parte real (línea punteada) e imaginaria (línea discontinua) del campo de carga espacial y el modulo del campo (línea continua). (b) es la fase del campo de carga espacial cuando no hay difusión anómala y la movilidad y la eficiencia cuántica son independientes del campo externo.	80
Figura 5.3.- (a) Campo de carga espacial E_{sc} en función de E_0 para diferentes valores de μ (b) es la fase del campo de carga espacial para las mismas condiciones.	81
Figura 5.4.- (a) Campo de carga espacial con difusión anómala para diferentes valores de coeficiente de difusión y (b) es la fase del campo de carga espacial.....	83
Figura 5.5.- Señal P-EMF en función del campo eléctrico aplicado, para diferentes valores de p	92
Figura 5.6.- Señal P-EMF en función del campo eléctrico aplicado para $\eta(E_0)$ diferentes valores de a	93
Figura 5.7.- Amplitud de la corriente de la P-EMF en función del campo eléctrico aplicado E_0 para diferentes valores de c	95
Figura 5.8.-Amplitud de la señal de la P-EMF a) en fotoconductor con parámetros de conductividad independiente del campo (cristales) y b) en fotoconductor con fuerte dependencia de eficiencia cuántica de generación $\phi(E_0)$ en el campo externo aplicado.	96
Fig. 5.9 Efecto de la difusión anómala en la señal de la P-EMF	96
Figura 6.1.- Fotocorriente modulada j_{ph}^{Ω} en función del campo externo E_0 aplicado. $R_L = 1 \text{ M}\Omega$, $\Omega/2\pi = 10 \text{ Hz}$ $I_0 = 440 \text{ mW/cm}^2$ La línea continua es el resultado de un ajuste por mínimos cuadrados a un polinomio de segundo orden y la línea discontinua es un ajuste lineal.....	101

Figura 6.2.- Fotocorriente modulada j_{ph}^{Ω} en función del campo externo aplicado DC E_0 para diferentes concentraciones de cromóforo (5, 10 y 20 wt.-%) $R_L = 1\text{ M}\Omega$, $\Omega/2\pi = 12\text{ Hz}$, $I_0 = 440\text{ mW/cm}^2$	102
Figura 6.3.- a) Amplitud de la señal de fotocorriente modulada j_{ph}^{Ω} en función de la frecuencia de modulación Ω para diferentes intensidades de iluminación: $\bullet I = 2.6\text{ mW/cm}^2$, $\Delta I = 88\text{ mW/cm}^2$, y $\blacksquare I = 0.26\text{ mW/cm}^2$) $R_L = 1\text{ M}\Omega$, $E_0 = 6\text{ V}/\mu\text{m}$. b) Señal normalizada.....	103
Figura 6.4.- Fotocorriente modulada j_{ph}^{Ω} en función de la intensidad de iluminación I_0	104
Figura 6.5.- a) Fotocorriente modulada j_{ph}^{Ω} (No es P-EMF) contra frecuencias de modulación Ω para diferentes E_0 $I_0 = 2\text{ mW/cm}^2$, $R_L = 0.5\text{ M}\Omega$, b) señal normalizada.....	105
Figura 6.6.- Tiempo de respuesta τ_{ph} de fotocorriente modulada j_{ph}^{Ω} en función del campo eléctrico externo E_0	106
Figura 6.7.- Dependencia de armónico fundamental U^{Ω} (\bullet) y segundo armónico $U^{2\Omega}$ (\circ) de la señal TWM transitorio en función de la amplitud de modulación a $\Omega/2\pi = 10\text{ Hz}$, $E_0 = 10\text{ V}/\mu\text{m}$, $R_L = 4.5\text{ M}\Omega$	107
Figura 6.8.- Primer armónico de la señal de TWM transitorio (U^{Ω}) en función del campo externo aplicado E_0 , $R_L = 10\text{ M}\Omega$, $\Omega/2\pi = 100\text{ Hz}$, $\Delta = 1\text{ rad}$. b) La misma señal normalizada al campo externo (U^{Ω}/E_0).	108
Figura 6.9.- a) Segundo armónico de la señal de TWM transitorio ($U^{2\Omega}$) en función del campo externo aplicado E_0 , $R_L = 10\text{ M}\Omega$, $\Omega/2\pi = 100\text{ Hz}$, $\Delta = 1\text{ rad}$. b) La misma señal normalizada al campo externo ($U^{2\Omega}/E_0$). Ajuste lineal	109
Figura 6.10.- Señal del primer armónico (\circ) y segundo armónico (\blacksquare) de la corriente P-EMF j_{EMF}^{Ω} en función de la amplitud de modulación $\Omega/2\pi = 10\text{ Hz}$, $E_0 = 2\text{ V}/\mu\text{m}$. Las líneas continuas son curvas teóricas de $J_0(\Delta)J_1(\Delta)$ para primer armónico y $J_0(\Delta)J_2(\Delta)$ para el segundo.....	116
Figura 6.11.- Señal del primer armónico P-EMF en función de la frecuencia de modulación para dos intensidades diferentes: $\blacktriangle I_0 = 6.1\text{ mW}$ y $\bullet I_0 = 18.6\text{ mW}$, con $E_0 = 0\text{ V}$, $\Delta = 0.6\text{ V}_{p-p}$, $R_L = 10\text{ M}\Omega$. Las líneas rectas se utilizan para encontrar las frecuencias de corte gráficamente.....	117

Figura 6.12.- Dependencia de la corriente P-EMF j_{EMF}^{Ω} en función de la frecuencia $\Omega/2\pi$, de modulación para diferentes campos aplicados E_0 : $\blacktriangle = 0$ V, $\blacksquare = 80$ V, $\diamond = 160$ V, $\triangle = 300$ V, $\bullet = 600$ V, $\Delta = 0.6$ V_{p-p}, $R_L = 10$ M Ω , $I_0 = 18.6$ mW..... 121

Figura 6.13.- Señal de P-EMF j_{EMF}^{Ω} en función del campo externo aplicado, en el cual se muestra las dos componentes ortogonales x (\square), y (\diamond) y el modulo de la señal (\bullet), a una frecuencia de $\Omega/2\pi = 10$ Hz, $I_0 = 18.6$ mW, $R_L = 1$ M Ω 124

Figura 6.14.- La razón entre la corriente P-EMF j_{EMF}^{Ω} y fotocorriente j_{ph}^{Ω} en función del campo externo aplicado E_0 . $R_L = 10$ M Ω , $\Omega/2\pi = 10$ Hz, $\Delta = 1$ rad. 124

Figura 6.15.- Amplitud del segundo armónico de la corriente P-EMF $j_{EMF}^{2\Omega}$ (\circ), de fotocorriente modulada j_{ph}^{Ω} (\diamond), y la razón entre ellos $j_{EMF}^{2\Omega} / j_{ph}^{\Omega}$ (\blacktriangle) en función del campo externo aplicado E_0 . $\Omega/2\pi = 12$ Hz, $\Delta = 4$ rad.. 126

Figura 6.16.- a) Dependencia del segundo armónico de la señal de P-EMF $j_{EMF}^{2\Omega}$ en función del campo externo aplicado dc. Para diferentes concentraciones de cromóforos $\Delta = -5\%$, $\bullet = 10\%$, $\blacksquare = 20\%$. Amplitud de modulación $\Delta = 5.4$ rad, $\Omega/2\pi = 12$ Hz., $I_0 = 18.6$ mW, $R_L = 1$ M Ω 131

Figura 6.17.- La dependencia experimental del valor absoluto de la señal de P-EMF no estacionaria $|j_{EMF}^{\Omega}(E_0)|$ en el campo externo DC ($\lambda = 633$ nm, $I_0 = 0.80$ W/cm², $\Delta \approx 1$ rad, $R_L = 10$ M Ω). 133