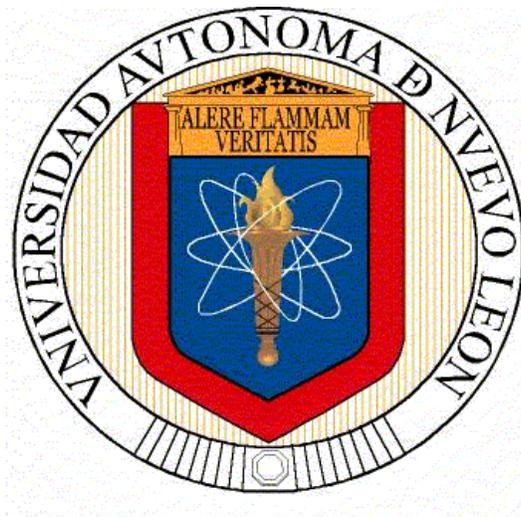


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**TESIS**

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELÉCTRICO (CORRIENTE  
VS TIEMPO) DE MATERIALES POLIMÉRICOS**

**PRESENTADA POR**

**CARLOS ENRIQUE GUTIÉRREZ DURÁN**

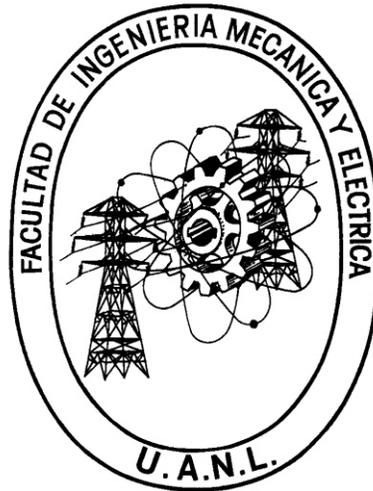
**CON OPCIÓN AL TÍTULO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**CIUDAD UNIVERSITARIA**

**NOVIEMBRE 2014**

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACUTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA



ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTRICO (CORRIENTE VS TIEMPO)  
DE MATERIALES POLIMERICOS

Por

CARLOS ENRIQUE GUTIERREZ DURAN

TESIS

EN OPCION AL TITULO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA  
MECANICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA

NOVIEMBRE 2014

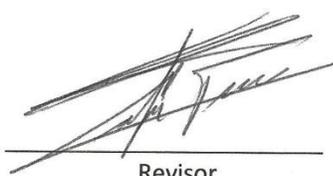
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“Estudio del Comportamiento Eléctrico (Corriente vs Tiempo) de Materiales Poliméricos”** realizada por el Ingeniero Carlos Enrique Gutiérrez Durán con número de matrícula 1505406 sea aceptada para su defensa como opción para al grado Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El comité de tesis.



Asesor  
Dr. Edgar Reyes Melo



Revisor  
Dr. Alejandro Torres Castro

Revisor  
Dr. Juan Francisco Luna Martínez

# Índice General

Índice de Figuras.	6
Índice de Tablas.	10
Resumen.	11
I      Introducción.	13
II     Fundamentos Teóricos.	16
Aspectos generales del comportamiento eléctrico de materiales poliméricos.	16
Estructura y propiedades eléctricas de polímeros.	25
Los polímeros como materiales aislantes eléctricos.	28
Los polímeros como materiales dieléctricos.	31
Aspectos generales del quitosán.	33
III    Hipótesis y objetivo.	37
IV    Metodología.	38
Diseño del dispositivo experimental.	38
Material polimérico bajo estudio: Quitosán.	42
Autimatización de mediciones.	42
Mediciones experimentales I vs tiempo.	49
Análisis de Mecanismos de Conducción en la muestras.	52

	Mecanismos de Conducción Eléctrica Controlados por la Interfase.	54
	Mecanismos de Conducción Eléctrica Controlados por el Volumen.	58
	Modelo Empírico Aplicado.	59
	Análisis de Fourier.	60
V	Resultados y discusión	63
	Resultados de Gráficos I vs tiempo.	63
	Resultados de Gráficos de I vs Voltaje.	68
	Derivadas de los ajustes de las curvas experimentales.	70
	Intervalos de Tiempo para el Análisis de Mecanismos de Conducción.	72
	Análisis de la primera sección de las curvas experimentales (0 – 5 x10 <sup>3</sup> s.).	73
	Análisis de la segunda sección de curvas experimentales (5x10 <sup>3</sup> a 10x10 <sup>3</sup> s)	84
	Análisis de la tercera sección de curvas experimentales (10.21 x 10 <sup>3</sup> a 13.02 x 10 <sup>3</sup> s)	93
	Resultados del análisis de Fourier	102
VI	Conclusión	113
VII	Bibliografía	114
VIII	Anexos	
	Transformada Rápida de Fourier	

# Índice de Figuras

Figura 1. Curva típica I vs tiempo para polímeros sintéticos.	14
Figura 2: Estructura química de la quitina y el quitosán.	15
Figura 3. Estructura de la molécula de agua que muestra su carácter polar.	20
Figura 4. Esquema de la presencia de dipolos eléctricos en un segmento de cadena polimérica (PVC).	21
Figura 5. Esquema de los enlaces covalentes en el Etileno.	24
Figura 6. Estructura y morfología típicas de un polímero semicristalino.	25
Figura 7. Curvas típicas para un polímero sometido a un ensayo de relajación de esfuerzos.	26
Figura 8. Curva típica del comportamiento eléctrico de polímeros	27
Figura 9. Esquema de los mecanismos de conducción eléctrica controlados por la interfase metal-polímero.	29
Figura 10. Esquema de la carga de espacio.	30
Figura 11. Esquema de la corriente de polarización y despolarización en un material polimérico	32
Figura 12. Estructuras químicas de la quitina, el quitosán y celulosa.	34
Figura 13. Estructura del quitosán vista como una proyección de la celda unidad dentro del plano ac. (A) y el plano bc (B). Las líneas punteadas corresponden a puentes de hidrogeno.	36
Figura 14. Disposición esquemática del dispositivo experimental.	39
Figura 15. Panel Frontal, sirve de Interfaz con el usuario del programa de sincronización del electrómetro y automatización del proceso de medición.	44
Figura 16. Diagrama de bloques del programa de sincronizacion del	45

electrometro con el ordenador y la automatizazion de mediciones.	
Figura 17. Configuración del programa para la operación de la fuente CC del electrómetro.	47
Figura 18. Para el control del Amperímetro se diseñó un programa basado principalmente en un ciclo While.	48
Figura 19. Pinzas de sujeción con electrodos y muestra entre ellas.	50
Figura 20. Muestra de quitosan recubierta con oro entre los electrodos.	50
Figura 21. Montaje de la muestra, electrodos, desecador conectados al ordenador y al electrómetro.	51
Figura 22. Toma de mediciones con la fuente del electrómetro encendida. La grafica en la pantalla del ordenador muestra una gráfica parcial en tiempo real de los datos.	51
Figura 23. Se muestra el ordenador, la tarjeta de adquisición de datos por puerto GPIB conectada al electrómetro. A la Izquierda se aprecia el arreglo de pinzas-electrodos-muestra.	52
Figura 24. Diagrama de la densidad de corriente en funcion del campo electrico por el mecanismo de tipo Schottky.	56
Figura 25. Medición con diferencia de potencial constante a 1 Volt.	64
Figura 26. Diferencia de potencial constante de 5 volts.	65
Figura 27. Datos para la medición con una diferencia de potencial de 10 Volts.	66
Figura 28. Datos para la medición con una diferencia de potencial de 50 V.	67
Figura 29. Datos para la medición con una diferencia de potencial de 100 V.	68
Figura 30. Intensidad de Corriente con respecto al Voltaje para diferentes tiempos (160 s, 1550 s, 3050 s, 4400 s., 5460 s, 6930 s, 8460 s, 9810 s., 10,210 s, 11,000 s, 12,010 s, 13,020 s.).	69

Figura 31. Representación general del cambio de la intensidad de corriente eléctrica observado en las curvas experimentales. En este caso es la derivada de la curva de Intensidad de corriente vs Tiempo a 100 Voltios.	70
Figura 32. Derivadas calculadas a partir de las curva de ajuste I vs t, para voltajes constantes de 1 volt (a), 5 voltios (b),10 voltios (c) y 50 voltios (d).	71
Figura 33. Primera sección de tiempo analizado 0 a $5 \times 10^3$ segundos.	73
Figura 34. Curvas de Intensidad de corriente eléctrica vs voltaje para el primer Intervalo de 160 -4400 s.	74
Figura 35. Efecto Schottky (a) 160 s, (b) 1550 s, (c) 3050 s, 4400 s.	76
Figura 36. Efecto Fowler-Nordheim (a) 160 s, (b) 1550 s, (c) 3050 s, 4400 s.	78
Figura 37. Mecanismos de conducción eléctrica controlados por el volumen al tiempo de 160 s, (b) 1550 s, (c) 3050 s, 4400 s.	81
Figura 38. Segunda sección de tiempo analizado 0 a $5 \times 10^3$ segundos.	84
Figura 39. Curvas de Intensidad de corriente eléctrica vs voltaje para la segunda sección, de $5 \times 10^3$ s a $10 \times 10^3$ s.	85
Figura 40. Efecto Schottky (a) 5460 s, (b) 6930 s, (c) 8460 s, 9810 s.	86
Figura 41. Efecto Fowler-Nordheim (a) 5460 s, (b) 6930 s, (c) 8460 s, 9810 s.	88
Figura 42. Mecanismos de conducción eléctrica controlados por el volumen al tiempo de (a) 5460 s, (b) 6930 s, (c) 8460 s, 9810 s	90
Figura 43. Curvas de Intensidad de corriente eléctrica vs voltaje para la tercera sección, de $10.21 \times 10^3$ s a $13.02 \times 10^3$ s.	93
Figura 44. Curvas de Intensidad de corriente eléctrica vs voltaje para la tercera sección, de $10.21 \times 10^3$ s a $13.02 \times 10^3$ s.	94
Figura 45. Efecto Schottky (a) 10,210 s, (b) 11,000 s, (c) 12,010 s, 13,020 s.	95

Figura 46. Fowler-Nordheim (a) 10,210 s, (b) 11,000 s, (c) 12,010 s, 13,020 s.	97
Figura 47. Mecanismos de conducción eléctrica controlados por el volumen al tiempo de (a) 10,210 s, (b) 11,000 s, (c) 12,010 s, 13,020 s.	99
Figura 48. Ajuste mediante un modelo empírico. Curva experimental de 1 Voltio con $n = - 201.773 \times 10^{-3}$ , $k = 470.293 \times 10^{-6}$ .	103
Figura 49. (a) Parte Real y (b) Parte Imaginaria de la transformada de Fourier para la medición con diferencia de potencial de 1 voltio.	104
Figura 50. Ajuste a modelo empírico de la curva experimental con Diferencia de potencial constante de 5 Voltios. $n = - 340.258 \times 10^{-3}$ , $k = - 163.167 \times 10^{-5}$ .	105
Figura 51. (a) Parte Real y (b) Parte Imaginaria de la transformada de Fourier para la medición con diferencia de potencial de 5 voltios.	106
Figura 52. Ajuste mediante el modelo de Carreau. Curva experimental de 10 Voltios con $n = - 362.239 \times 10^{-3}$ , $k = - 229.726 \times 10^{-5}$ .	107
Figura 53. (a) Parte Real y (b) Parte Imaginaria de la transformada de Fourier para la medición con diferencia de potencial de 10 voltios.	108
Figura 54. En rojo, ajuste mediante el modelo empírico, en negro, curva experimental a 50 V. Valores de $n = - 125.274 \times 10^{-3}$ , $k = - 861.253 \times 10^{-6}$ .	109
Figura 55. (a) Parte Real y (b) Parte Imaginaria de la transformada de Fourier para la medición con diferencia de potencial de 50 voltios.	110
Figura 56. Ajuste para curva experimental a 100 voltios con $n = - 281.371 \times 10^{-3}$ , $k = 861.253 \times 10^{-6}$ .	111
Figura 57. (a) Parte Real y (b) Parte Imaginaria de la transformada de Fourier para la medición con diferencia de potencial de 50 voltios.	112

# Índice de Tablas

Tabla 1. Dimensiones de las celdas unidad de las diferentes morfologías del quitosán	36
Tabla 2. Valores de la Intensidad de corriente eléctrica (A) para tiempos fijos en las curvas de Intensidad de Corriente vs Tiempo.	72
Tabla 3. Resumen de la primera sección de tiempo para curvas obtenidas experimentalmente.	83
Tabla 4. Resumen de la segunda sección de tiempo para curvas obtenidas experimentalmente.	92
Tabla 5. Resumen del tercera sección de tiempo para curvas obtenidas experimentalmente.	101
Tabla 6. Valores de lo parámetro de ajuste con respecto al modelo de Carreau para la curva experimental a 1 volt.	103
Tabla 7. Valores de lo parámetro de ajuste con respecto al modelo de Carreau para la curva experimental a 5 volt.	105
Tabla 8. Valores de lo parámetro de ajuste con respecto al modelo de Carreau para la curva experimental a 10 volt.	107
Tabla 9. Valores de lo parámetro de ajuste con respecto al modelo de Carreau para la curva experimental a 50 volt.	109
Tabla 10. Valores de lo parámetro de ajuste con respecto al modelo de Carreau para la curva experimental a 100 volt.	111

# Resumen

Los materiales poliméricos se caracterizan por tener una estructura macromolecular y una distribución estadística de pesos moleculares. Por las macromoléculas poliméricas tienen una morfología en forma de cadena, con cierto grado de ramificaciones a lo largo de su longitud. Siendo, los enlaces covalentes del tipo C-C, los que sirven de base para mantener la cohesión de cada macromolécula, y siendo las fueras de tipo Van der Waals las que mantienen la cohesión entre las macromoléculas. Estas cadenas poliméricas, por lo general tienden a incrementar su entropía, con la finalidad de minimizar su estado energético.

Debido al carácter entrópico de la estructura de los polímeros, estos materiales presentan una viscoelasticidad importante. Debido a esto y entre otros aspectos, en sus inicios, estos materiales tuvieron como principal aplicación, la de contenedor mecánico de bajo costo en comparación con los metales. Hoy en día sus aplicaciones se extienden no solamente a su utilización como aislante térmico y/o eléctrico, sino que también pueden tener aplicaciones como conductores, semiconductores o materiales dieléctricos. Aún con las aplicaciones potenciales que pueden llegar a tener los materiales poliméricos, existen todavía muchas interrogantes principalmente en lo referente al comportamiento eléctrico de dichos materiales.

En este sentido, en este trabajo de tesis, se llevó a cabo el estudio del comportamiento eléctrico de películas delgadas ( $\sim 200 \mu\text{m}$  de espesor o menos) de quitosán. Para el logro de dicho objetivo, en primer lugar se diseñó e implementó un dispositivo experimental que permitiera medir experimentalmente corrientes eléctricas con un orden de magnitud alrededor de los pico Amperes. Posteriormente, las curvas experimentales obtenidas  $I$  vs tiempo, fueron analizadas bajo el marco de los modelos de Shottky, de Fowler-Nordheim y los modelos de conducción eléctrica controlados por el volumen de la muestra, esto con ña finalidad de determinar el mecanismo de conducción que se presentó en la muestras analizadas.

Los resultados obtenidos de este análisis, muestran que los mecanismos de conducción controlados por la interfase (Shottky y Fowler-Nordheim) no son importantes, siendo los mecanismos de conducción controlados por el volumen los que fueron identificados, debido al carácter polimérico de la estructura de las muestras estudiadas y también a la presencia de dipolos eléctricos en las cadenas poliméricas, se establece que es el mecanismo de orientación de dipolos eléctricos, quien controla en el volumen de la muestra a la corriente eléctrica.

Finalmente las curvas experimentales I vs tiempo, fueron sometidas a un análisis de Fourier, con la finalidad de separar o deconvolucionar la corriente eléctrica I(t) en dos corrientes en función de la frecuencia; una corriente eléctrica disipativa y una corriente eléctrica capacitiva. Los resultados obtenidos muestran que en todos los casos la corriente capacitiva tiene una magnitud importante, como para que el polímero bajo estudio (quitosán) sea considerado un candidato serio para ser utilizado como material dieléctrico.

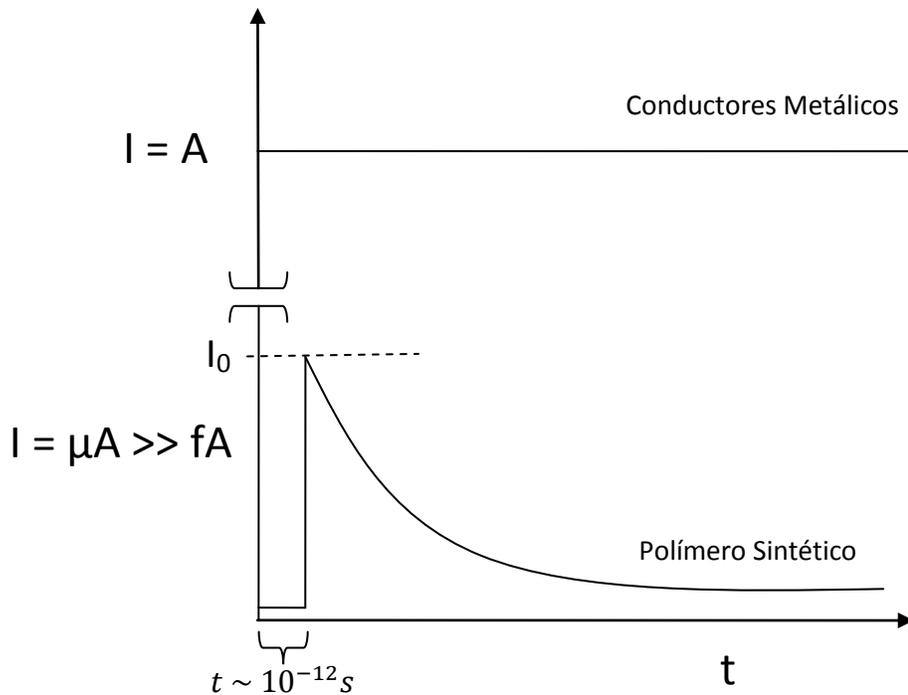
Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, constituyen una metodología sistematizada, que puede ser utilizada para el estudio del comportamiento eléctrico de materiales poliméricos y sus compósitos.

# I. Introducción

Debido al carácter entrópico de la estructura de los polímeros, la cual está basada principalmente en enlaces covalentes del tipo C-C, estos materiales presentan una viscoelasticidad importante. Debido a esto y entre otros aspectos, en sus inicios, estos materiales tuvieron como principal aplicación, la de contenedor mecánico de bajo costo en comparación con los metales. Hoy en día sus aplicaciones se extienden no solamente a su utilización como aislante térmico y/o eléctrico, sino que también pueden tener aplicaciones como conductores, semiconductores o materiales dieléctricos. También pueden ser utilizados como componentes de sistemas de la “electrónica orgánica e impresa”. Orgánica, porque sus transistores, sensores y diodos luminosos no tienen una base de silicio o arseniuro de galio, sino de derivados del carbono. Impresa porque es un diseño plano, con unidades estructurales de unos diez micrómetros, usando procedimientos de impresión masiva habituales (flexografía, serigrafía, Inkjet), de forma continua, sobre sustratos flexibles y transparentes. Cabe hacer mención que dichas aplicaciones son llevadas a cabo con una movilidad limitada de los portadores de carga eléctrica.

A pesar de los avances antes mencionados, aún quedan muchas interrogantes por resolver en lo referente al comportamiento eléctrico de los materiales poliméricos. Entre otros aspectos, en comparación con los materiales conductores tradicionales, para llevar a cabo mediciones experimentales del comportamiento eléctrico de polímeros sintéticos, se requiere de equipo especializado, que permita el registro de datos, en este caso de corriente eléctrica a través del material, cuyos órdenes de magnitud se encuentran en un intervalo que va desde los micro-amperes a los femto-amperes, y además tomar en cuenta que el registro de dichos datos deben llevarse a cabo en función del tiempo. Esto se debe a que los materiales poliméricos debido a su viscoelasticidad pueden presentar diversos fenómenos de relajación eléctrica.

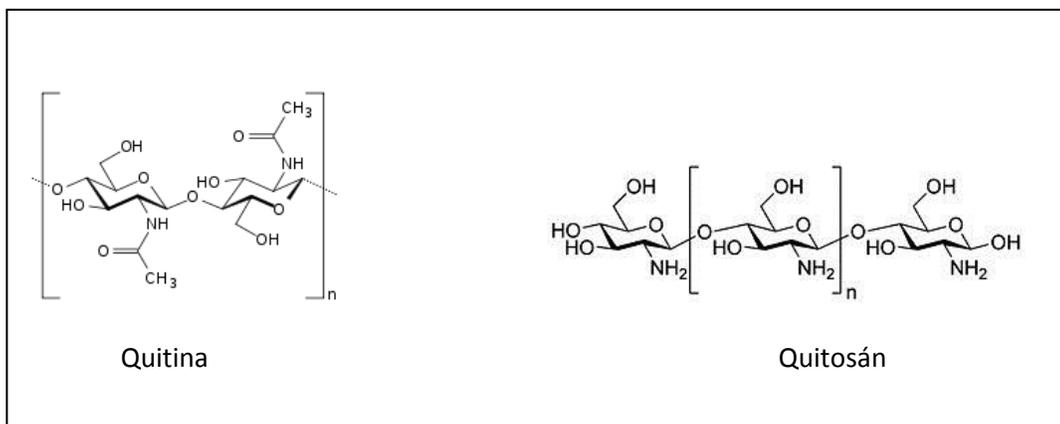
La figura 1 muestra una curva típica de corriente eléctrica vs tiempo para una material polimérico sintético, y para un material conductor, en ambos casos se aplica un voltaje constante.



*Figura 1. Curva típica I vs tiempo para polímeros sintéticos*

La curva de la figura 1 correspondiente a polímeros sintéticos es la resultante del movimiento en una dirección de los portadores de carga eléctrica del material polimérico, razón por la cual a partir de dicha curva debe ser posible inferir el comportamiento eléctrico de dichos materiales, con la finalidad de tener un mejor aprovechamiento de las propiedades eléctricas de estos materiales.

Los últimos avances científicos y tecnológicos en el área de la ciencia e ingeniería de materiales, permiten la síntesis de nuevos materiales con las propiedades requeridas para el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos y/o mecatrónicos. Así mismo, los materiales convencionales se han podido modificar principalmente a nivel de su estructura con la finalidad de extender sus aplicaciones a las diversas áreas de la ingeniería. En este sentido, la quitina, quien ocupa un segundo lugar en abundancia en la naturaleza <sup>[1]</sup>, después de la celulosa, se ha modificado someténdola a un proceso de desacetilación, dando origen a lo que comercialmente se conoce como quitosán. La Figura 2 muestra la estructura química de las unidades repetitivas para la quitina y el quitosán respectivamente.



*Figura 2: Estructura química de la quitina y el quitosán*

Es importante mencionar que, la quitina es un carbohidrato que forma parte de las paredes celulares de los hongos, del resistente exoesqueleto de los artrópodos (arácnidos, crustáceos e insectos), y de algunos órganos de otros animales (quetas de anélidos, perisarco de cnidarios).

Tal y como ya se mencionó, para poder utilizar este abundante polímero natural, fue necesario modificarlo químicamente, el producto que se obtiene, denominado quitosán, tiene entre otras virtudes, que sus propiedades viscoelásticas permiten la manufactura de películas delgadas (del orden de 200  $\mu\text{m}$  de espesor) con propiedades interesantes para el sector industrial.

Una de las primeras aplicaciones de estas películas delgadas, fue la de protección o empaque de alimentos, o bien en el desarrollo de dispositivos que interaccionan con sistemas biológicos. Hoy en día se busca extender estas aplicaciones a lo que se conoce como “electrónica orgánica”, para lo cual se requieren estudios de su comportamiento eléctrico. En este sentido, en este trabajo de tesis se propone desarrollar un estudio del comportamiento eléctrico de películas delgadas de quitosán, con la finalidad de registrar la información de base necesaria que nos permita en futuros trabajos, establecer los alcances de la extensión de sus aplicaciones al área de la electrónica orgánica por poner un ejemplo.

Se busca que como resultado de lo anterior, materiales biocompatibles como el quitosán puedan encontrar amplias aplicaciones en la electrónica moderna como diodos emisores de luz (LED), transistores de película delgada, sensores químicos y biológicos, entre otros<sup>[2]</sup>. También es importante considerar que a diferencia de las películas metálicas, los polímeros conductores son más ligeros, más flexibles, no se corroen y son materiales de bajo costo.

## II. Fundamentos Teóricos

En esta sección se describen los conceptos y experiencias que fundamentan el estudio del comportamiento eléctrico de materiales poliméricos. En general el comportamiento eléctrico de los materiales es función de sus propiedades eléctricas, y éstas a su vez son función de su estructura y morfología; dicho comportamiento en el caso de los polímeros es más crítico que el comportamiento mecánico. Sin embargo, los comportamientos mecánico y eléctrico de estos materiales deben ser considerados como manifestaciones diferentes de su viscoelásticidad. En lo referente al comportamiento eléctrico, en este trabajo de tesis se aborda el estudio del comportamiento dieléctrico (almacenamiento de carga eléctrica), que es propio de los materiales que impiden el flujo de corriente eléctrica, y no solo de aquellos que proporcionan aislamiento.

### **Aspectos generales del comportamiento eléctrico de materiales poliméricos**

Como punto de partida para abordar el estudio del comportamiento eléctrico de materiales poliméricos como el quitosán, se requieren algunos conceptos fundamentales de física, los cuales se describen a continuación.

#### **El concepto de carga eléctrica**

La carga eléctrica es una propiedad intrínseca de la materia, que se manifiesta a través de una fuerza en un radio de acción definido que depende de la intensidad de la carga, de una manera análoga a cómo se comporta la fuerza gravitacional, la cual es función de la masa, en este sentido masa y carga eléctrica son análogas, pero existen diferencias importantes, la carga eléctrica está asociada a una fuerza de tipo atractivo y repulsivo, mientras que la fuerza gravitacional es solamente atractiva. Otra diferencia importante es que la fuerza eléctrica es mucho más intensa que la fuerza gravitacional.

Una propiedad importante de la carga eléctrica es que está cuantizada. La unidad más elemental de carga es la del electrón (-e), alrededor de  $1.602176487 \times 10^{-19}$  culombios y es conocida como carga elemental. La física de partículas postula que la carga de los quarks<sup>[3]</sup>, partículas que componen a protones y neutrones toman valores fraccionarios de esta carga elemental. Sin embargo, nunca se han observado quarks libres y el valor de su carga en conjunto, en el caso del protón suma +e y en el neutrón suma 0.

Como se mencionó anteriormente la manifestación macroscópica de la presencia de cargas eléctricas es una fuerza eléctrica, la cual para cargas eléctricas puntuales y estáticas se define mediante la Ley de Coulomb: entre 2 cargas eléctricas la fuerza es directamente proporcional al producto de la magnitud de ambas cargas e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia que las separa y tiene la dirección de la línea que las une. La fuerza es de repulsión si las cargas son de igual signo, y de atracción si son de signo contrario. La ecuación 1 representa la ley de Coulomb.

$$\vec{F} = K \frac{q_1 q_2}{|\vec{r}|^2} \hat{r} \quad \text{Donde: } K = \frac{1}{4\pi\epsilon} \quad \text{y} \quad \hat{r} = \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|} \quad (1)$$

En la ecuación anterior  $\epsilon$  es la permitividad del material entre las dos cargas  $q_1$  y  $q_2$ , y  $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ , donde  $\epsilon_r$  es la permitividad relativa del material y  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \frac{F}{m}$  es la permitividad del vacío. Es importante remarcar que la ley de Coulomb es válida sólo en condiciones estacionarias, es decir, cuando no hay movimiento de las cargas o, como aproximación cuando el movimiento se realiza a velocidades bajas y en trayectorias rectilíneas uniformes. Es por ello que se le identifica como fuerza electrostática.

Por lo general en un material, la distribución espacial de cargas eléctricas es tal que se tiene un equilibrio entre ellas ( $+nq=-nq$ ), inclusive al interior del átomo se tiene este equilibrio, el cual define la estructura electrónica de cada átomo en particular. Bajo estas condiciones no solamente la carga es de tipo cuántico, sino que también la fuerza entre las cargas positivas (localizadas en el núcleo) y las cargas negativas en el exterior de dicho núcleo. Siendo la carga eléctrica de los electrones más alejados del núcleo, así como también su correspondiente estructura electrónica, quienes definen la manera en como interacciona dicho átomo, con otros átomos a su alrededor, dicho en otras palabras, estos dos aspectos entre otros son los que definen el tipo de enlace químico que se puede construir. Y que para el caso de los materiales poliméricos dicho enlace es el enlace covalente, quien forma la estructura de base macromolecular en forma de cadenas para estos materiales. Por supuesto, existen otro tipo de interacciones entre las cadenas poliméricas, que es a lo que comúnmente conocemos como fuerzas de Van der Waals.

Las cargas eléctricas no precisan de ningún medio material para influir entre ellas y por ello las fuerzas eléctricas son consideradas “fuerzas de acción a distancia”. En virtud de ello se recurre al concepto de campo eléctrico para facilitar la descripción, en términos físicos, de la influencia que una o más cargas ejercen sobre el espacio que las rodea, sin embargo es importante mencionar que hoy en día se acepta que las teorías que tienen la propiedad de acción a distancia, no son

una descripción adecuada de la realidad y son sólo una aproximación conveniente en el caso de partículas que se mueven con velocidades mucho menores que la velocidad de la luz. En la siguiente sección se describe el campo eléctrico.

### El campo eléctrico

El campo eléctrico es un vector cuya magnitud se define como la fuerza eléctrica por unidad de carga. La dirección del vector campo se toma como la dirección de la fuerza que ejercería sobre una carga positiva de prueba. El campo eléctrico está dirigido radialmente hacia fuera de una carga positiva y radialmente hacia el interior de una carga puntual negativa. Es muy importante considerar que el campo eléctrico generado por cargas eléctricas también es función de la geometría del objeto donde se encuentran distribuidos los portadores de cargas eléctricas.

Si consideramos una carga puntual, la ecuación que define al campo eléctrico se obtiene fácilmente a partir de la Ley de Coulomb (ecuación 1). La ecuación 2 representa al campo eléctrico de una carga puntual.

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}}{q} = \frac{kQ}{|r|^2} \vec{u}_r \quad (2)$$

Donde  $\vec{u}_r$  es un vector unitario con dirección radial, que define la dirección del campo eléctrico.

El campo eléctrico de cualquier número de cargas puntuales, se puede obtener mediante la suma vectorial de los campos individuales. Un campo dirigido hacia fuera se toma como positivo; y el campo de carga negativa está dirigido hacia el interior de la carga. Esta expresión de campo eléctrico se puede obtener también, aplicando la ley de Gauss. Esta ley establece que el flujo eléctrico total (cantidad escalar que expresa una medida del campo eléctrico que atraviesa una determinada superficie, o expresado de otra forma, es la medida del número de líneas de campo eléctrico que penetran una superficie) fuera de una superficie cerrada es igual a la carga encerrada, dividida por la permitividad (también conocida impropriamente como constante dieléctrica). El flujo eléctrico a través de un área, se define como el campo eléctrico multiplicado por el área de la superficie proyectada sobre un plano perpendicular al campo. La ley de Gauss es una ley general (ecuación 3), que se aplica a cualquier superficie cerrada, y es una herramienta importante puesto que nos permita la evaluación de la cantidad de carga encerrada, por medio de una cartografía del campo sobre una superficie exterior a la distribución de las cargas. Para geometrías con suficiente simetría, se simplifica el cálculo del campo eléctrico.

$$\text{Flujo eléctrico}=\Phi = \oint \vec{E} \cdot \vec{dA} = \frac{Q}{\epsilon} \quad (3)$$

Además de los electrones y protones como portadores de carga en los materiales, también pueden existir dipolos eléctricos, que en el caso de materiales poliméricos son muy importantes, en la siguiente sección se describe lo que es un dipolo eléctrico.

### El dipolo eléctrico

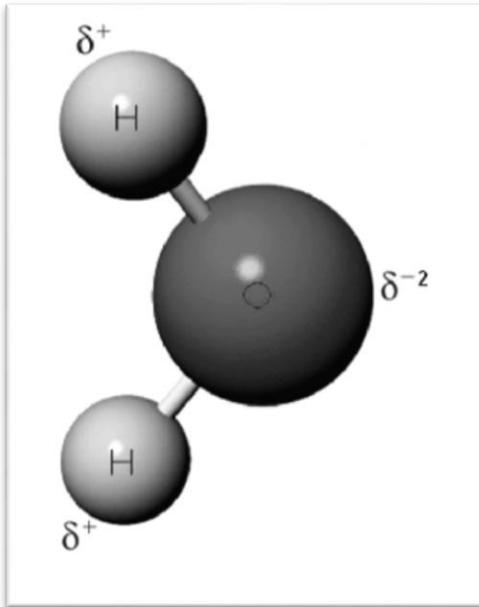
El dipolo eléctrico es un elemento fundamental en el comportamiento eléctrico de los materiales poliméricos, esto se debe a que la estructura de estos materiales se fundamenta en enlaces covalentes, razón por la cual el efecto de los electrones libres como portadores de carga eléctrica es casi nulo, siendo los dipolos eléctricos los portadores de carga principalmente los que definen los bajos niveles de corriente eléctrica en estos materiales.

La principal característica de los dipolos eléctricos es su momento dipolar eléctrico, que para un par de cargas opuestas de magnitud  $q$ , se define como el producto de la carga por la distancia entre ellas y la dirección definida es hacia la carga positiva (ecuación 4). Es un concepto útil para los átomos y las moléculas donde los efectos de la separación de cargas se pueden medir, pero las distancias entre las cargas son demasiado pequeñas para su medición experimental. También es un concepto útil en los dieléctricos y otras aplicaciones de materiales sólidos y líquidos<sup>[22]</sup>.

La aplicación de un campo eléctrico a un materia polimérico, puede causar la formación y el movimiento de dipolos. Los dipolos son átomos o grupos de átomos que presentan carga desequilibradas. En un campo aplicado, los dipolos se alinean en el material. El alineamiento de los dipolos causa polarización. La facilidad con que ocurre la misma determina el comportamiento del material dieléctrico.

$$\vec{p} = q\vec{d} \quad (4)$$

La figura 3 muestra una molécula de agua, que se caracteriza por la presencia de 2 dipolos eléctricos, los cuales definen su capacidad como solvente a través de la magnitud de su constante dieléctrica.



*Figura 3. Estructura de la molécula de agua que muestra su carácter polar.*

La presencia de dipolos eléctricos en una macromolécula como la de los materiales poliméricos, también es función de la presencia de grupos químicos que debido a su carácter asimétrico en la distribución de cargas eléctricas presentan dipolos eléctricos. La figura 4, es un segmento de cadena polimérica, a lo largo del cual existen dipolos eléctricos.

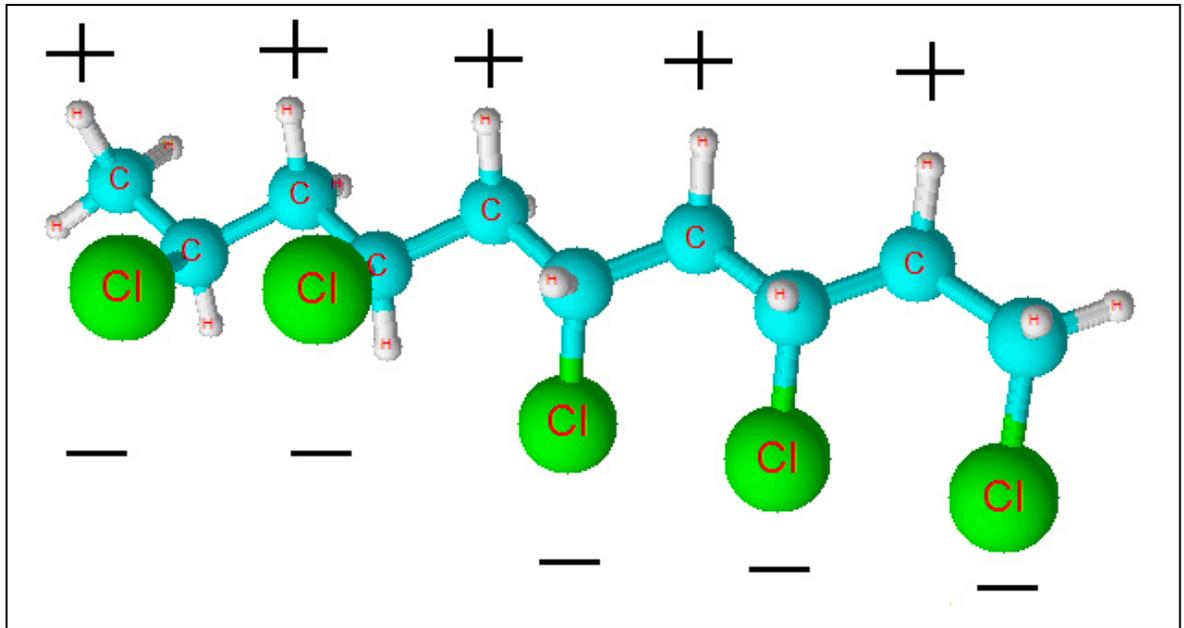


Figura 4. Esquema de la presencia de dipolos eléctricos en un segmento de cadena polimérica (PVC).

### El potencial eléctrico

Para determinar el potencial eléctrico entre dos puntos A y B en un campo eléctrico, movemos una carga de prueba  $q_0$  de A a B, manteniéndola siempre en equilibrio y medimos el trabajo  $W_{AB}$  que debe hacer el agente que mueva la carga. Entonces, la diferencia de potencial eléctrico se define por:

$$V_B - V_A = \frac{W_{AB}}{q_0} \quad (5)$$

La unidad SI de diferencia de potencial se deduce de la ecuación (5), es joule/coulomb. Esta combinación se encuentra tan frecuentemente que para representarla se usa una unidad especial, el volt (V), esto es:  $1 \text{ volt} = \frac{1 \text{ joule}}{1 \text{ coulomb}}$ .

Regularmente se escoge el punto A de tal manera que se encuentre a una distancia grande, estrictamente el infinito, de todas las cargas, y el potencial eléctrico  $V_A$  a esta distancia infinita se toma arbitrariamente como cero. Esto nos permite definir el potencial eléctrico en un punto. Haciendo que  $V_A = 0$  en la ecuación (5) y quitando los subíndices, se tiene:

$$V = \frac{W}{q_0} \quad (6)$$

Donde  $W$  es el trabajo que debe realizar un agente externo para mover la carga de prueba  $q_0$ , desde el infinito hasta un punto en cuestión <sup>[4]</sup>.

El potencial eléctrico en un punto determinado es la energía potencial que estaría asociada con una carga unitaria situada en ese punto tendiendo presente que no es necesario que haya una carga en un punto dado para que exista un potencial  $V$  en ese punto.

### Corriente eléctrica

Una corriente eléctrica consiste en portadores de cargas (electrones, protones, iones, dipolos eléctricos, carga de espacio, etc.) en movimiento en una sola dirección. La corriente eléctrica se manifiesta macroscópicamente cuando una carga neta,  $q$ , pasa a través de un “conductor” en un tiempo  $t$ . La corriente, considerada constante en este caso es <sup>[4]</sup>:

$$i = \frac{q}{t} \quad (7)$$

En el SI, la unidad para  $i$  es el ampere (A), para  $q$  el coulomb y para  $t$  el segundo. Por otra parte, si la rapidez de flujo de la carga en el tiempo no es constante, la magnitud de la corriente cambia con el tiempo y se encuentra dada por el límite diferencial de la ecuación (7).

$$i = \frac{dq}{dt} \quad (8)$$

Para tener una visión localizada y enfocar la atención sobre el flujo de los portadores de carga eléctrica en puntos determinados dentro de un conductor se introduce un vector denominado *densidad de corriente*  $j$ . Este vector es característico de un punto dentro del conductor, y no del conductor como un todo. Cuando se tiene una corriente que se distribuye uniformemente a través del conductor, la magnitud del vector de densidad de corriente para todos los puntos que están sobre la sección es:

$$j = \frac{i}{A} \quad (9)$$

La densidad de corriente,  $j$ , se relaciona con la magnitud del campo eléctrico externo a través de la conductividad eléctrica  $\hat{\sigma}$ , o simplemente conductividad. Definiremos conductividad o  $\hat{\sigma}$  a partir de la densidad de corriente  $j$  y el campo eléctrico  $E$  como:

$$j = \hat{\sigma}E \quad (10)$$

Si aplicamos un campo eléctrico constante y homogéneo en un conductor, habrá choques entre los átomos circundantes y los electrones en movimiento, por lo tanto, tendremos que entre una colisión y la siguiente un electrón se acelera con una magnitud de:

$$a = -\frac{eE}{m} \quad (11)$$

Así, su velocidad en el tiempo  $t$  sería:

$$v(t) = v_0 - \frac{eE}{m}t \quad (12)$$

Siendo  $v_0$  la velocidad del mismo justo después de la última colisión. Como la velocidad tiene una dirección arbitraria, la velocidad media

$$\bar{v} = -\frac{eE}{m}\tau \quad (13)$$

A su vez, la densidad de corriente  $j$  la podemos relacionar con la velocidad media antes calculada

$$j = ne(\bar{v}) \quad (14)$$

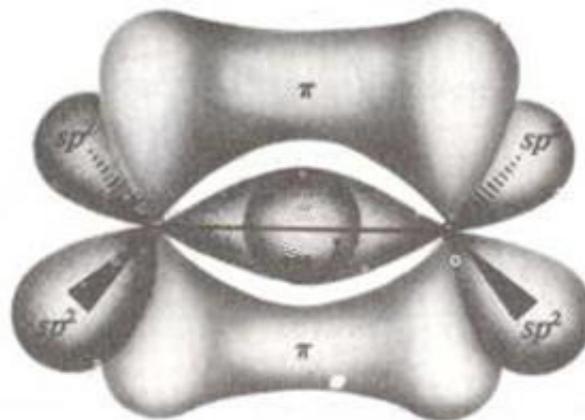
Por lo tanto, la conductividad se redefine de la siguiente manera:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (15)$$

De esta expresión, el único parámetro desconocido es  $\tau$  (también denominado tiempo libre medio) y éste es el único que puede variar con la temperatura. El tiempo libre medio es inverso a la densidad de probabilidad de una colisión y ésta probabilidad es proporcional al número de electrones (constante en los materiales metálicos) y al de vibraciones con los nodos de la red, que aumenta con las vibraciones. Por lo tanto la conductividad disminuye cuando aumenta la temperatura. A temperaturas bajas la resistividad disminuye a valores muy bajos, siempre distinta de cero en presencia de superconductividad. La saturación de esta resistividad es debida a que, aunque el número de fonones (vibraciones cuánticas de la red), disminuye a cero a temperaturas muy bajas, los electrones colisionan con defectos cristalinos, impurezas, etc. <sup>[4]</sup>.

Por lo general, en materiales conductores convencionales como el Cu, los portadores de carga eléctrica son los electrones, este no es el caso de los materiales poliméricos, debido a que los electrones de valencia de los átomos que constituyen la estructura de estos materiales, se encuentran localizados y con menos libertad de movimiento, ya que conforman los enlaces covalentes.

La figura 5, muestra un esquema que muestra las nubes electrónicas que corresponden a la probabilidad de localización de los electrones de valencia y que por ende no pueden participar en la manifestación macroscópica de una corriente eléctrica tal y como sucede con los metales.



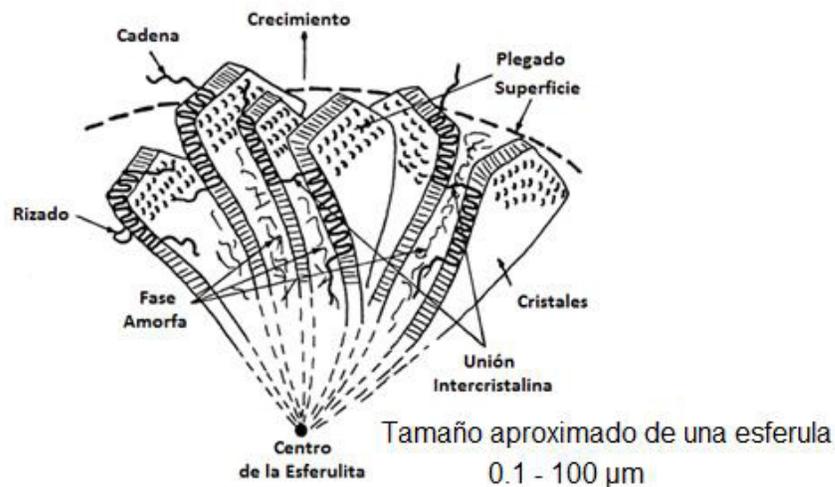
*Figura 5. Esquema de los enlaces covalentes en el Etileno.*

En consecuencia los niveles de corriente eléctrica que se pueden presentar en los polímeros son muy pequeños en comparación con los materiales conductores. Lo anterior se asocia entre otros factores a que los portadores de carga eléctrica que manifiestan corriente eléctrica en estos materiales presentan mayor masa que los electrones, dependiendo del polímero entre los portadores de carga se tienen a los siguientes: iones, orientación de dipolos eléctrico, movimiento de carga de espacio<sup>[20]</sup>, etc.)

## Estructura y propiedades eléctricas de polímeros

Debido a su carácter macromolecular los materiales poliméricos presentan una estructura y morfología muy particular en comparación con materiales convencionales de bajo peso molecular. Una característica muy importante, es la dificultad para formar estructuras tridimensionales de largo alcance (cristales), de hecho estos materiales están impedidos para cristalizar en un 100%.

Muchos polímeros solamente alcanzan a formar estructuras tridimensionales de corto alcance, del orden de magnitud del tamaño de su unidad repetitiva, de tal manera que se consideran completamente amorfos, y en consecuencia no se encuentran en equilibrio termodinámico, razón por la cual siempre tienen una tendencia a buscar dicho equilibrio, proceso que se conoce como envejecimiento. La figura 6 muestra la estructura y morfología de un polímero típico a diferentes escalas.

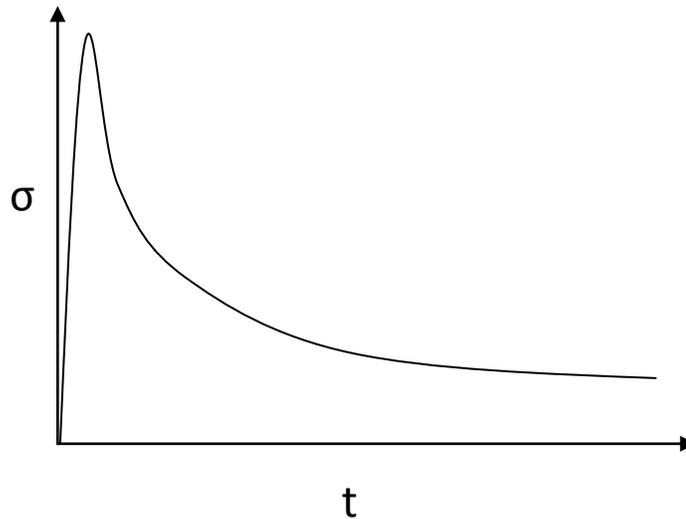


*Figura 6. Estructura y morfología típicas de un polímero semicristalino.*

Desde un punto de vista mecánico, los polímeros presentan un comportamiento intermedio entre el comportamiento mecánico de un sólido elástico ideal (ley de Hooke) y un líquido viscoso puro (ley de Newton). Razón por la cual a este comportamiento se le conoce como viscoelasticidad.

Un aspecto importante de la viscoelasticidad es que la respuesta de estos materiales a un estímulo mecánico tiene un tiempo respuesta importante, dicho de otra manera el comportamiento mecánico es función del tiempo.

La Figura 7 nos muestra un gráfico correspondiente a un ensayo de relajación de esfuerzos, en este ensayo el polímero se somete a un deformación “abrupta” y constante durante un intervalo de tiempo definido (este es el estímulo mecánico), y la respuesta que se monitorea en función del tiempo, es el esfuerzo.



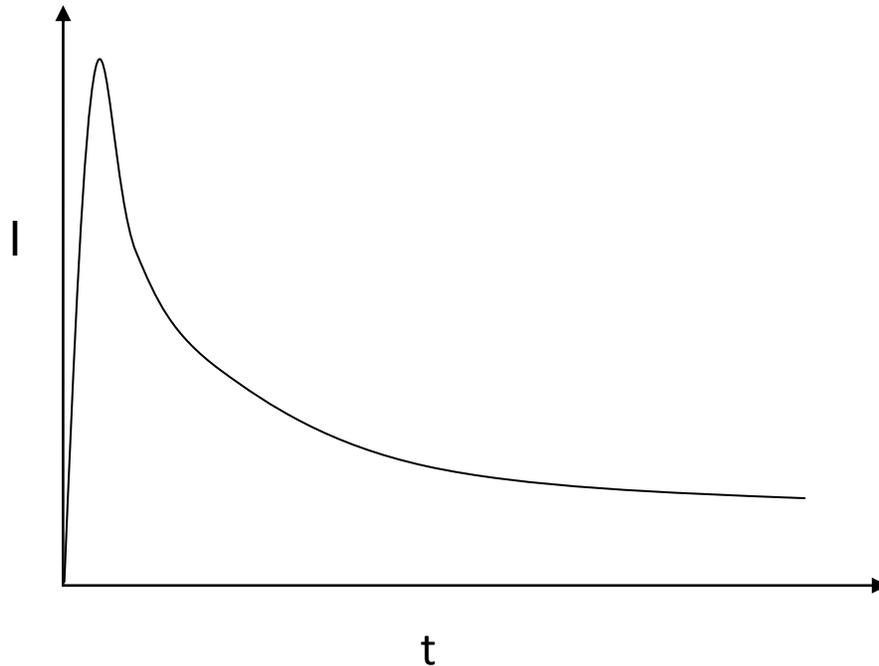
*Figura 7. Curvas típicas para un polímero sometido a un ensayo de relajación de esfuerzos.*

En este gráfico se observa como el esfuerzo disminuye cuando transcurre el tiempo, aún y cuando la deformación permanece constante, Este comportamiento se explica por el hecho de que la deformación macroscópica permanece constante, pero a nivel molecular las cadenas poliméricas tienden a incrementar su entropía, la cual fue reducida cuando se deformó el material de manera abrupta, dicho en otras palabras, durante el ensayo de relajación de esfuerzos, la disminución del esfuerzo en el tiempo, es una manifestación macroscópica del paso de las cadenas poliméricas estiradas o alineadas con una entropía menor, a una conformación en forma de ovillo, donde se tiene una tendencia a un máximo de la entropía.

Un comportamiento análogo se observa cuando en lugar de un estímulo mecánico (deformación) se aplica un estímulo eléctrico (voltaje), y la respuesta monitoreada en lugar de ser el esfuerzo es una corriente eléctrica.

La figura 8 nos muestra una curva típica para un material polimérico, bajo la aplicación de un campo eléctrico constante (que es equivalente a un voltaje

constante), la curva corriente eléctrica vs tiempo que se obtiene es similar a la respuesta del ensayo de relajación de esfuerzos.



*Figura 8. Curva típica del comportamiento eléctrico de polímeros*

La similitud entre las curvas de las figuras 8 y 7, puede explicarse por el hecho de que son función de propiedades diferentes, sin embargo en ambos casos son el resultado de una manifestación macroscópica de la viscoelasticidad.

Los modelos físicos que describen la curva de la figura 8, relacionan el estímulo eléctrico aplicado al polímero (campo eléctrico o voltaje) con la medición experimental que se obtiene como respuesta (corriente eléctrica) a través de las propiedades eléctricas del polímero, algunas de ellas ya han sido mencionadas y descritas con anterioridad.

## **Los polímeros como materiales aislantes eléctricos**

Desde un punto de vista de sus propiedades eléctricas, una de las primeras aplicaciones que tuvieron estos materiales, fue la de aislante eléctrico<sup>[23]</sup>. Sin embargo la estructura de estos materiales hace que cuando su geometría es de una película delgada, exista la posibilidad de creación de dipolos eléctricos, o bien si la estructura cuenta ya con dipolos permanentes, estos se puedan orientar elásticamente bajo la acción de un campo eléctrico, y en consecuencia dichas películas o filmes delgados pueden llevar a cabo la función de almacenadores de carga eléctrica (capacitores eléctricos), dicho en otras palabras, también son materiales dieléctricos. Lo anterior nos permite establecer que, “todos los materiales aislantes eléctricos son materiales dieléctricos, pero los materiales dieléctricos no necesariamente son buenos aislantes eléctricos.

Mientras que en las aplicaciones industriales como aislantes eléctricos la magnitud clave es la conductividad, en la vertiente dieléctrica el interés se centra en la polarización eléctrica, incluyendo fenómenos transitorios, en campos variables con el tiempo, y los estacionarios<sup>[24]</sup>.

Los materiales poliméricos tienen la particularidad de que sus electrones de valencia no tienen la libertad de movimiento que tienen los metales, de hecho una de sus principales aplicaciones en el área de la ingeniería eléctrica, es su utilización como aislante eléctrico. Sin embargo, considerar que estos materiales no conducen la electricidad, es un error, ya que como se mencionó con anterioridad, existen otros portadores de carga eléctrica diferentes a los electrones, que si tributan a la manifestación de una corriente eléctrica.

Por otra parte, se ha demostrado experimentalmente, que cuando estos materiales son utilizados como aislantes eléctricos en materiales conductores para alta tensión (voltaje muy elevado, dependiendo de su espesor puede ser mayor a 1000 volts para películas delgadas del orden de los micrómetros de espesor<sup>[25]</sup>), electrones de valencia del material conductor (electrodos), pueden ser inyectados al material poliméricos, venciendo una determinada barrera energética, logrando inclusive dichos electrones moverse a través del material polimérico y tributar de manera importante en la manifestación de una corriente eléctrica. Los factores que controlan este fenómeno pueden ser varios, sin embargo se han logrado clasificar o establecer los siguientes mecanismos de conducción eléctrica, clasificándolos en dos grupos:

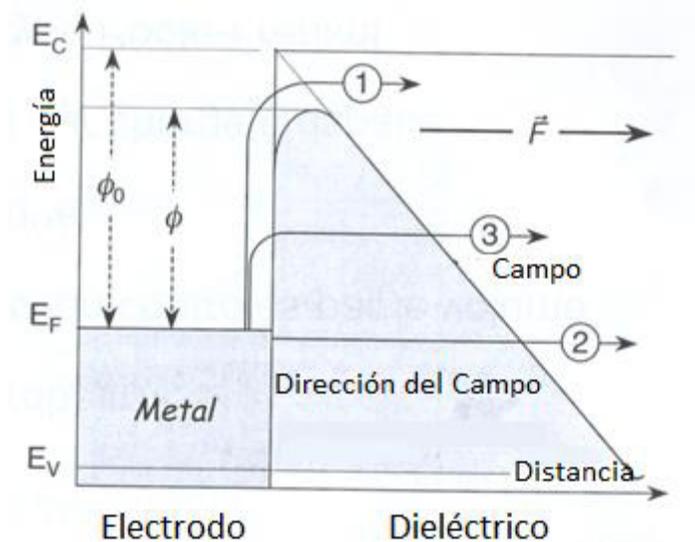
Mecanismos de conducción controlados por la interfase metal-polímero:

- Efecto Schottky
- Efecto Fowler-Nordheim

Mecanismos de conducción controlados por el volumen del polímero:

- Conducción iónica
- Corrientes eléctricas debido a la carga de espacio
- Conducción de tipo Poole-Frenkel
- Mecanismos dipolares

La figura 9 es un esquema en donde se representan a los dos mecanismos de conducción controlados por la interfase metal-polímero. Es importante mencionar en este caso en particular, que los portadores de carga eléctrica (electrones) son inyectados a la muestra del polímero desde el metal (el cual tiene electrones libres), para lo cual es necesario superar una barrera energética que se presenta entre el metal y el polímero, ver figura 9.



*Figura 9. Esquema de los mecanismos de conducción eléctrica controlados por la interfase metal-polímero.*

En la figura 9.  $E_F$  es el nivel de Fermi en el metal,  $E_V$  es el nivel superior de la Banda de Valencia del polímero,  $E_C$  es el nivel superior de la Banda de Conducción del polímero.

Para que un electrón del metal penetre en el material polimérico (en forma de película delgada-espesor del orden de magnitud de lo micrómetros), existen 3 posibilidades:

1. Paso por encima de la barrera energética: Es el efecto termoelectrónico o efecto Schottky
2. Paso a través de la barrera energética, con una energía constante.
3. Paso a través de la barrera energética, después de haber ganado energía que puede ser de origen térmico.

Los mecanismos 2 y 3 se denominan efecto Fowler-Nordheim y son tratados como el efecto túnel a través de una barrera de energía triangular.

En lo referente a los mecanismos de conducción controlados por el volumen del polímero, estos mecanismos constituyen la movilidad de los diferentes portadores de carga eléctrica al interior de la muestra de polímero.

En lo referente a la conducción iónica, el transporte de carga eléctrica es en forma de IONES, lo que da como resultado un transporte de materia o transferencia de masa a través del volumen del polímero de un electrodo al otro electrodo, según sea la relación carga eléctrica/masa de los IONES en cuestión.

Otro mecanismo controlado por el volumen, es la corriente eléctrica debido a la carga de espacio, es importante mencionar que no existe una definición científica de lo que es la carga de espacio, sin embargo se acepta que está asociada a la formación de gradientes de concentración de portadores de carga eléctrica (electrones principalmente, lo cuales pudieron haber sido inyectados) al interior del volumen del polímero<sup>[26]</sup>. Si pudiéramos observar dicha carga de espacio la observaríamos como una nube, ver figura 10.

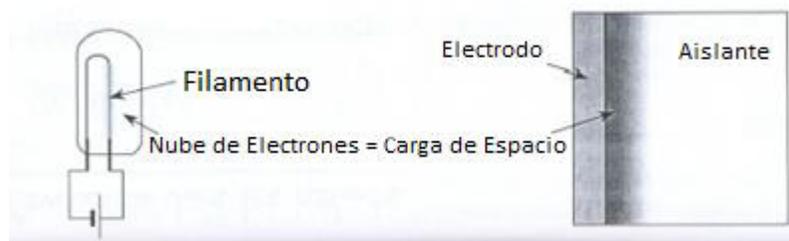


Figura 10. Esquema de la carga de espacio.

Los portadores de carga eléctrica que forman la carga de espacio, pueden moverse por la acción de un campo eléctrico externo o bien por efecto de

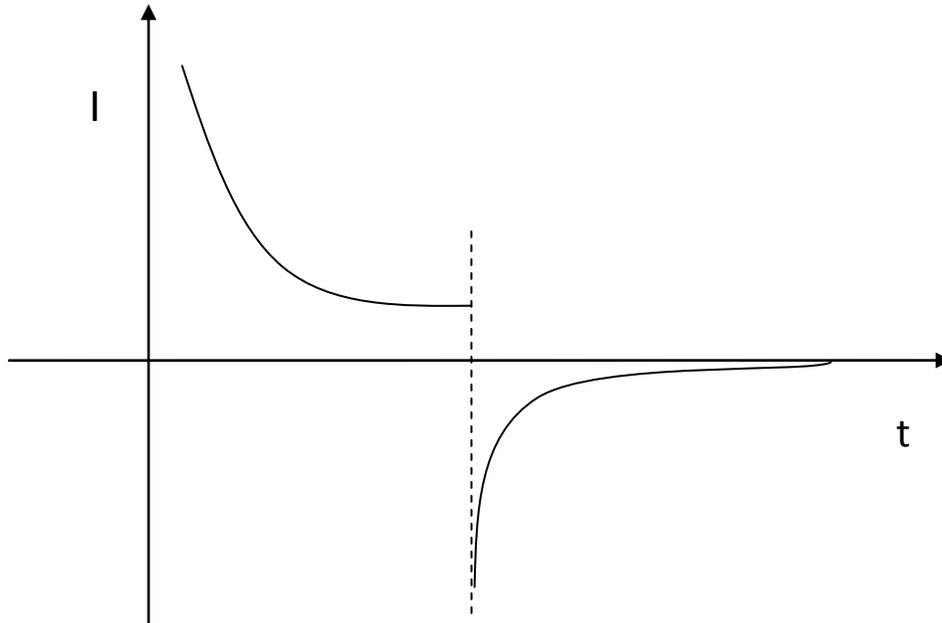
gradientes de concentración en el volumen del polímero, lo que genera la corriente eléctrica de la carga de espacio.

En lo que respecta al mecanismo de conducción Poole-Frenkel, este mecanismo es equivalente al efecto Shottky, pero en el volumen del polímero, y en donde la barrera energética está asociada a una trampa o atrapadores de portadores de carga eléctrica en la estructura del polímero principalmente.

Finalmente el mecanismo de conducción asociado a mecanismos dipolares, aunque este fenómeno está más relacionado con los polímeros que son utilizados como materiales dieléctricos (siguiente sección), describiremos de manera resumida dicho mecanismo y en la siguiente sección se describirán más detalles. La corriente eléctrica generada en este mecanismo se debe a los efectos que produce un campo eléctrico externo, en ciertos casos cuando el material polimérico no presenta grupos iónicos en su estructura, el campo eléctrico dependiendo de su intensidad, produce que las nubes electrónicas se deformen, induciéndose con esto la formación de dipolos eléctricos<sup>[27]</sup>. Posteriormente los dipolos eléctricos se orientan alineándose con el campo eléctrico aplicado, lo que genera una corriente eléctrica. Por otra parte, si la estructura del polímero presenta grupos iónicos, entonces presenta dipolos eléctricos denominados “dipolos permanentes”, y el campo eléctrico aplicado genera un proceso de orientación de dichos dipolos, induciéndose con esto una corriente eléctrica de polarización<sup>[28]</sup>.

### **Los polímeros como materiales dieléctricos**

Tal y como se mencionó en la sección anterior el comportamiento dieléctrico de los materiales poliméricos se puede interpretar recurriendo a conceptos basados en polarización inducida y de orientación de dipolos bajo la acción de campos eléctricos externos. La Figura 11 muestra un esquema de la corriente de polarización inducida mediante un campo eléctrico externo, después de cierto tiempo en el que se desarrolla el fenómeno de polarización en el polímero, si se elimina el campo eléctrico aplicado, entonces se registra una corriente eléctrica de despolarización, la cual es en dirección contraria a la corriente de polarización<sup>[21]</sup>.



*Figura 11. Esquema de la corriente de polarización y despolarización en un material polimérico.*

El comportamiento dieléctrico queda reflejado en la susceptibilidad dieléctrica y en otras propiedades o funciones que se pueden derivar de ella, como la permitividad eléctrica. Las técnicas de espectroscopias dieléctrica (análisis eléctrico y corrientes de despolarización estimulada) son las herramientas básicas para el estudio de estos fenómenos.

La evidencia experimental del fenómeno de polarización en los polímeros, requiere de colocar entre dos electrodos de superficie plana (capacitor eléctrico) al material polimérico, la permitividad del material polimérico dieléctrico produce un aumento en la capacitancia del capacitor eléctrico, con respecto a la capacitancia cuando no se tenía material entre los electrodos. Este aumento en la capacitancia, está asociado a la capacidad que tiene el material polimérico a polarizarse bajo la acción de un campo eléctrico externo, debido al movimiento en sentidos opuestos de portadores de carga positivos y negativos.

Desde un punto de vista macroscópico, la polarización ( $\vec{P}$ ) del material polimérico (considerando que es lineal e isotrópico) está relacionado al campo eléctrico exterior aplicado ( $\vec{E}$ ) y al vector desplazamiento eléctrico ( $\vec{D}$ ), para el caso de campos eléctricos bajos, por las ecuaciones siguientes:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (16)$$

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} = \vec{P} + \varepsilon_0 \vec{E} \quad (17)$$

Donde  $\varepsilon$  es la permitividad relativa del material polimérico, y  $\chi$  es la susceptibilidad dieléctrica del material polimérico ( $\varepsilon = 1 + \chi$ ).

La polarización puede tener su origen en cuatro mecanismos que a continuación se describen de manera resumida:

- Polarización electrónica. Se debe a la deformación de la nube electrónica en los átomos que constituyen la estructura del polímero.
- Polarización iónica o atómica. Se debe a la distorsión del campo eléctrico que se presenta en los arreglos atómicos de una molécula.
- Polarización dipolar o de orientación dipolar. Cuando los polímeros presentan grupos químicos con momentos dipolares permanentes, entonces bajo la acción del campo eléctrico externo, los dipolos tienden a orientarse en la dirección del campo eléctrico externo aplicado.
- Polarización interfacial o de carga de espacio. Debido a la presencia en el interior del material de un exceso de portadores de carga eléctrica.

### **Aspectos generales del Quitosán**

En temas de interés actual, para el caso específico de nuestro país, en cuanto al aprovechamiento de recursos naturales renovables, en este trabajo se utiliza un biopolímero que es desechado en grandes cantidades por nuestra industria camaronera y de otros crustáceos como langostas, jaibas y cangrejos. El biopolímero al que nos referimos es la quitina y su derivado el quitosán <sup>[5]</sup>.

La quitina y el quitosán son polímeros naturales no tóxicos y con capacidad quelante, otros aspectos prácticos que están relacionados a estos materiales son: biocompatibilidad, recubrimiento de fruta, purificación de aguas, diálisis, empaque de alimentos, recuperación de materiales preciosos, electrónica y aplicaciones médicas, entre otras. Después de la celulosa, la quitina y el quitosán representan el segundo polímero más abundante en la naturaleza <sup>[6]</sup>, siendo también un producto natural renovable ya que se encuentra en el exoesqueleto de los artrópodos <sup>[7]</sup>. La palabra proviene del griego y significa “túnica” o “envoltura”.

El quitosán poli-( $\beta$ -(1,4)-2-amino-2-deoxi-D-glucosa)<sup>[8]</sup> Figura 12 se obtiene por modificación química de la quitina, la cual es tratada con una solución alcalina concentrada y caliente, el polímero que se obtiene posee un comportamiento marcadamente básico debido al grupo amino libre en su estructura <sup>[9]</sup>.

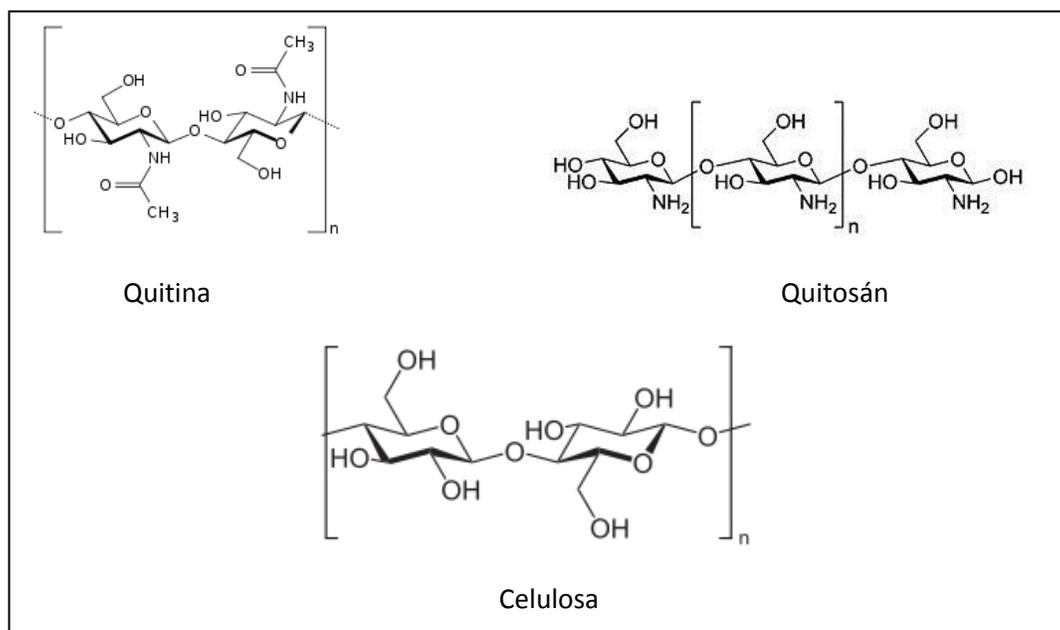


Figura 12. Estructuras químicas de la quitina, el quitosán y celulosa.

Henri Braconnot, en 1811, aisló por primera vez la quitina, mediante extracciones con álcalis diluidos del hongo *Agricus volcavvus*, por lo que la llamó fungina, llegando a la conclusión de que aunque tenía estructura parecida a celulosa, la fungina contenía mayor cantidad de nitrógeno, por lo que no podía ser la misma sustancia <sup>[7]</sup>.

En 1823, Oider encontró esta sustancia en los élitros de los insectos y la llamó quitina, sin embargo, Oider no encontró nitrógeno en la composición de la quitina, lo que hizo que la discusión sobre las diferencias estructurales entre la quitina y la celulosa se mantuviera por más de cien años <sup>[10]</sup>.

En 1843, Lasaige demostró la presencia de nitrógeno en la quitina proveniente del exoesqueleto de insectos, siendo hasta 1878 cuando Ledderhose determinó claramente que la quitina está compuesta por unidades de glucosamida. Este descubrimiento fue confirmado por Glison en 1894 <sup>[5]</sup>.

En 1859 Ruoget descubrió el quitosán al deacetilar la quitina en soluciones concentrada de hidróxido de potasio, llamándolo quitina modificada, en 1894 hopper-Seyler lo llamó quitosán.

No fue sino hasta 1946 que Purchase y Braun reportaron la quitina como un polisacárido de glucosamida y en 1948 aparece la primera patente donde se utiliza la quitina para la producción de glucosamida a partir del exoesqueleto de cangrejos, que fue asignada a Matsushima. En los años 50 comenzaron a editarse libros sobre la quitina, contándose actualmente con más de una docena de libros y monografías sobre los polímeros quitina y quitosán.

La quitina y el quitosán son comercialmente importantes debido a su alto contenido de nitrógeno (6.89%), además son recomendados como probables sustituyentes de los polímeros sintéticos debido a que estos tienen excelentes propiedades tales como biocompatibilidad, biodegradabilidad y toxicidad nula <sup>[11]</sup>.

El quitosán es una modificación química de la quitina, quitina desacetilada, aunque existe una enzima, deacetilaza, que permite que la desacetilización se produzca dentro de organismos vivos. De cualquier forma que se produzca el quitosán, natural o sintético, la desacetilización nunca es completa, por lo que en realidad siempre se tiene un co-polímero de quitina, quitosán <sup>[5]</sup>.

Las propiedades mecánicas del quitosán no han llamado la atención de los investigadores, debido posiblemente a que las características de este material están relacionadas con su capacidad de quelación de metales y su biocompatibilidad. Sin embargo se han realizado esfuerzos exitosos en la obtención de fibras de quitosán, quitosán entrecruzado, y membranas de quitosán modificado químicamente, en donde se reportan propiedades aceptables para usos relacionados a estos materiales. La Tg del quitosán se ha reportado entre 140 y 150 grados centígrados <sup>[12]</sup>.

Aunque se han reportado varias formas alotrópicas del quitosán <sup>[13-15]</sup> véase Tabla 3. Sólo se han elucidado a ciencia cierta cristales simples con celdas ortorrómbicas <sup>[10]</sup> cuya estructura cristalina se muestra en la Figura 13 y la forma amorfa que es la comúnmente encontrada en materiales que no fueron manipulados escrupulosamente para favorecer la cristalización.

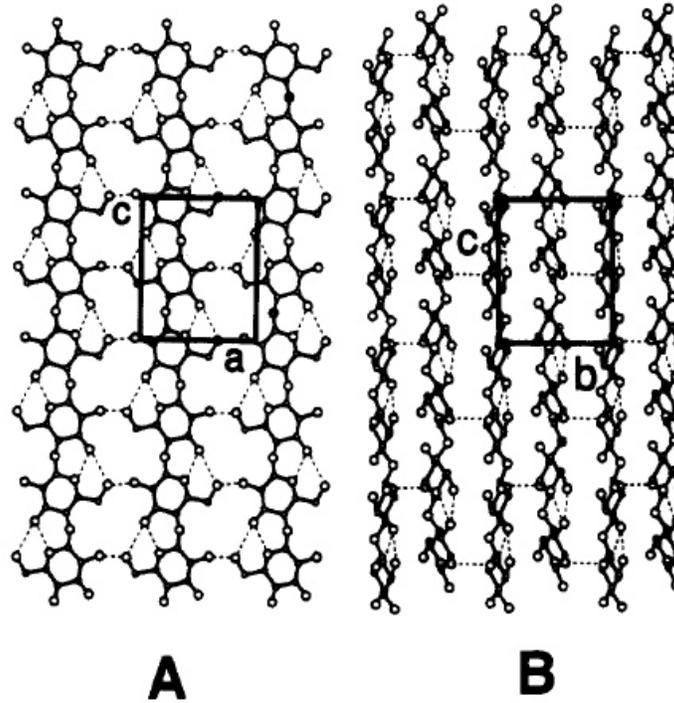


Figura 13. Estructura del quitosán vista como una proyección de la celda unidad dentro del plano *ac*. (A) y el plano *bc* (B). Las líneas punteadas corresponden a puentes de hidrogeno <sup>[16]</sup>.

Nombre	Quitosán I*	Quitosán II**	Quitosán S.C.
Celda unidad	Ortorrómbica	Ortorrómbica	Ortorrómbica
a (Å)	7.76	4.40	8.07
b (Å)	10.91	10.00	8.44
c (Å)	10.30	10.30	10.34

\*Datos incompletos

\*\*Dimensiones tentativas de resultados no concluyentes

Tabla 1. Dimensiones de las celdas unidad de las diferentes morfologías del quitosán <sup>[16]</sup>.

### III. Hipótesis y Objetivo

En base a los fundamentos teóricos descritos anteriormente se plantea la siguiente hipótesis y objetivo.

#### Hipótesis

El carácter polimérico del quitosán define un comportamiento eléctrico similar a los polímeros sintéticos utilizados como materiales dieléctricos.

#### Objetivo

A partir de mediciones experimentales Corriente vs Tiempo, inferir el comportamiento eléctrico del quitosán y mediante un análisis de Fourier separar el comportamiento dieléctrico del comportamiento aislante eléctrico del material polimérico bajo estudio.

## IV. Metodología

En esta sección se describen las técnicas experimentales y metodologías utilizadas para el análisis de cada una de las muestras, con el objetivo de determinar el comportamiento eléctrico en función del tiempo, y posteriormente discernir a partir de estos datos experimentales su comportamiento dieléctrico (efecto capacitivo) y su comportamiento como aislante eléctrico (efecto resistivo).

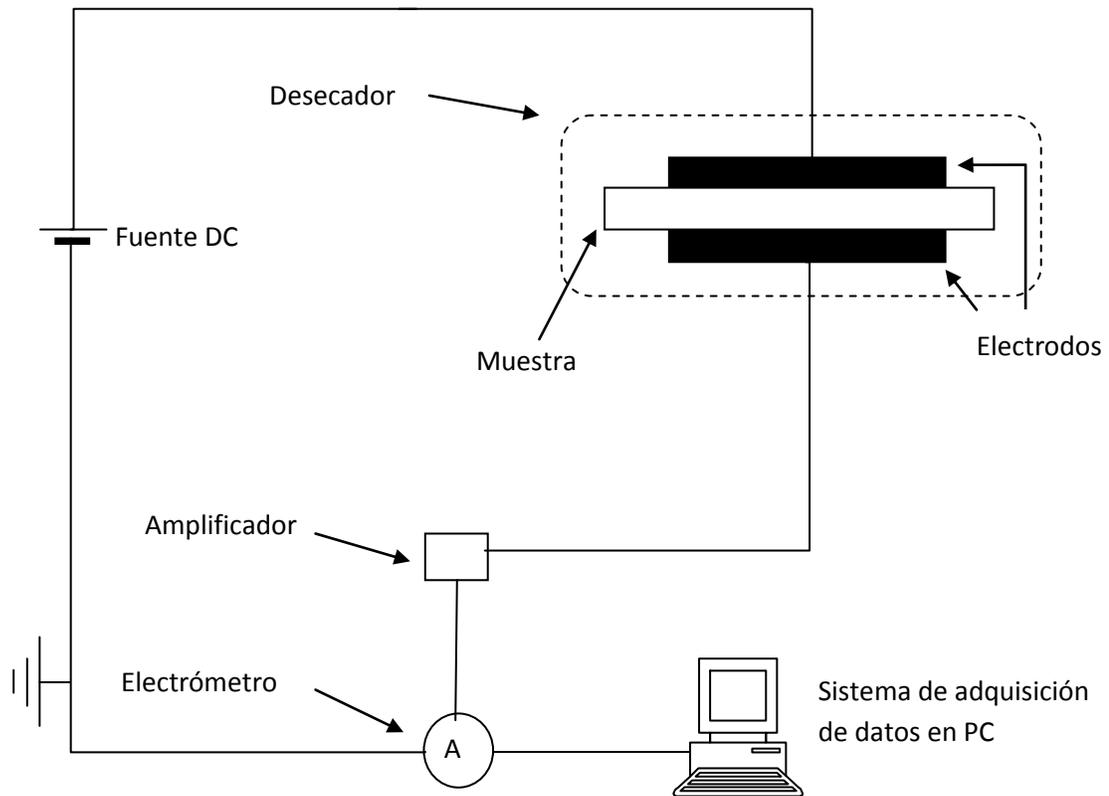
En primer lugar se describen los elementos que constituyen el dispositivo experimental necesario para medir los niveles de corriente eléctrica típicos en materiales poliméricos. Posterior a esto se describen los aspectos generales del material polimérico bajo estudio, el quitosán. En tercer lugar, se aborda el proceso de automatización de las mediciones experimentales. Como etapa siguiente se describe el protocolo a seguir para las mediciones experimentales de corriente eléctrica vs tiempo.

Finalmente se describe la metodología sistemática propuesta para el análisis de los resultados experimentales obtenidos, esta metodología se divide en dos partes, en una primera parte se busca identificar a los mecanismos de conducción eléctrica a los cuales corresponden los resultados experimentales obtenidos; y en la segunda etapa se utiliza el análisis de Fourier para deconvolucionar el comportamiento registrado de los datos experimentales, en una corriente eléctrica resistiva y una corriente eléctrica capacitiva.

### **Diseño del dispositivo Experimental**

Es importante mencionar, que debido al carácter de “aislante eléctrico” que tienen los materiales poliméricos, se requiere de un dispositivo experimental especial, con este dispositivo experimental se debe poder registrar la corriente eléctrica en función del tiempo bajo la acción de un campo eléctrico externo, para una muestra en forma de película delgada con espesor uniforme de un orden magnitud de los micrómetros o menos.

Para el control de la intensidad del campo eléctrico aplicado a la muestra se utilizan electrodos metálicos con una geometría de planos paralelos y una distancia entre ellos que es función del espesor de la muestra polimérica a analizar, tal y como se muestra en la Figura 14. Es importante considerar que se debe establecer un contacto óhmico entre los electrodos y la muestra de material polimérico.



*Figura 14. Disposición esquemática del dispositivo experimental.*

El dispositivo diseñado debe ser capaz de aplicar una diferencia de potencial constante (campo eléctrico constante) al material en estudio. Seguido a esto, registrar cada valor de la intensidad de la corriente generada en la muestra a través del tiempo. Finalmente los datos registrados deben ser sometidos a un análisis para determinar la relación entre el comportamiento eléctrico obtenido y la micro estructura del material polimérico.

Debido a que la corriente eléctrica en polímeros es muy variable, desde femto amperes hasta cientos de mili amperes: se requiere entonces de un instrumento con la capacidad de medir la intensidad de corriente en tan extenso espectro. El dispositivo usado para este fin fue un electrómetro Keithley 6517A.

Para obtener un contacto óptimo entre la muestra y los electrodos planos y paralelos, éstos fueron maquinados en aluminio comercial en forma de disco. Para evitar efectos no deseados por los bordes de los electrodos, estos se utilizaron con distinto diámetro, el primero de 5 cm., el segundo con 2 cm., y un espesor de 0.5 cm para ambos casos. Los electrodos se pulieron hasta obtener un acabado espejo. A ambos electrodos se les adaptó una terminal de cable de cobre para conectarse a la fuente de voltaje. Para tal efecto, se utilizaron pinzas plásticas de sujeción con portaobjetos en los extremos pretool de cuatro pulgadas, para sujetar los electrodos con la muestra entre ellos.

La muestra, en conjunto con los electrodos y las pinzas, se introdujeron en un desecador de Pyrex de 2 litros, y de tapa esmerilada con 3 orificios. A la tapa del desecador, se conectó una bomba de vacío. Se utilizó un bajo vacío para aminorar los efectos de la humedad del aire.

Tal y como se mencionó con anterioridad, dada la baja magnitud de intensidad de corriente eléctrica en estos materiales, se utilizó un electrómetro Keithley 6517A. Éste instrumento tiene una resolución de 100 aA (ato-amperes  $10 \times 10^{-18}$  A) y una precisión de  $\pm (1 + 30) \%(\text{rdg}+\text{counts})$ . El cual tiene integrada una fuente de corriente directa de 100 voltios con una resolución de 5 mV y una precisión de  $\pm 0.15 + 10$  mV (% setting + offset). Además tiene un puerto GPIB que funciona como interfaz con la computadora utilizada y otros dispositivos <sup>[17]</sup>.

Por otra parte se utilizó un amplificador Femto LCA-200K-20M, para atenuar el ruido electrónico, así como ampliar la señal de la corriente hacia el electrómetro. El amplificador tiene conexiones BNC, de esta forma se le conectaron las pinzas de pruebas y el electrómetro.

Las pinzas de prueba utilizadas fueron las Keithley 7754-3 BNC. Estas pinzas fueron fijadas a la tapa del desecador de manera que pudiesen ser conectadas a los electrodos y evitar la entrada de aire al desecador.

También se utilizó una tarjeta de adquisición de datos GPIB Keithley - KUSB-488A. La tarjeta fue conectada al electrómetro mediante el puerto GPIB del equipo, con la salida USB hacia la computadora. Entre otras características, tiene una salida a puerto USB, lo que facilita la conexión de este equipo a dispositivos de computo, permitiéndos la comunicación entre múltiples dispositivos hacia una sola computadora, en particular, la velocidad de adquisición de datos es superior al puerto paralelo.

Para sincronizar y automatizar el proceso se utilizó también una PC con sistema operativo Windows Vista. Por otra parte, con las “suite de programación visual LabView 7.1”, Este software, producido por National Instrumens, está dedicado, mediante programación gráfica, al control, automatización y adquisición de datos. Algunas interfaces de comunicación que soporta son, puerto serial, puerto paralelo, GPIB, USB, TCP/IP, entre otros. Como se mencionó anteriormente es una herramienta gráfica de programación, esto significa que los programas no se escriben, sino que se dibujan, facilitando su comprensión. Al tener pre-diseñados una gran cantidad de bloques, se le facilita al usuario la programación, con lo cual en vez de consumir una gran cantidad de tiempo en programar un dispositivo/bloque, se le permite invertir mucho menos tiempo y dedicarse un poco más en la interfaz gráfica y la interacción con el usuario final.

Existen dos paneles de trabajo en LabView <sup>[18]</sup>:

**Panel Frontal:** El Panel Frontal es la interfaz con el usuario, la utilizamos para interactuar con el usuario cuando el programa se está ejecutando. Los usuarios podrán observar los datos del programa actualizados en tiempo real. En esta interfaz se definen los controles.

**Diagrama de Bloques:** es el programa propiamente dicho, donde se define su funcionalidad, aquí se colocan íconos que realizan una determinada función y se interconectan (el código que controla el programa).

En el panel frontal, encontraremos todo tipos de controles o indicadores, donde cada uno de estos elementos tiene asignado en el diagrama de bloques una terminal, es decir el usuario podrá diseñar el panel frontal con controles e indicadores, donde estos elementos serán las entradas y salidas que interactuaran con la terminal del “VI” (extensión correspondiente al archivo de LabView). Podemos observar en el diagrama de bloques, todos los valores de los controles e indicadores, como van fluyendo entre ellos cuando se está ejecutando un programa VI.

Para nuestra particular configuración, necesitamos que la automatización simplifique el uso completo del dispositivo así como la adquisición de datos.

El programa que se elaboró a partir de LabView 7.1, tiene como finalidad la adquisición de los valores numéricos de la intensidad de corriente que pasa a través del circuito descrito en el esquema de la Figura 14.

Esto se logró a través de la sincronización de la fuente de corriente directa y el amperímetro del electrómetro así como de la creación de archivos de datos

donde se almacenen ordenadamente los valores medidos para su posterior análisis.

### **Material polimérico bajo estudio: el quitosán**

El material polimérico que se estudió en este trabajo fue el quitosán. Cuyas principales características son las siguientes. Un peso molecular promedio 190,000-130,000 Da., con un porcentaje de desacetilización del 75-85% del proveedor Aldrich. Para disolver este material polimérico se utilizó como solvente el ácido fórmico (88%) fabricado por Jalmek.

Por otra parte, las muestras de quitosán en forma de películas delgadas, fueron manufacturadas de la siguiente manera. En un proceso típico de disolución, se disolvieron 0.2 gramos de quitosán en 20 mililitros de ácido fórmico, posteriormente el producto obtenido se agitó por 4 horas. La mezcla es extendida en una caja Petri y se elimina el solvente por convección natural a 40 grados Celsius por 20 horas, obteniéndose una película de quitosán. El espesor de las películas obtenidas fue de ~140 micro metros. La película es lavada con agua destilada <sup>[19]</sup>.

Finalmente, las muestras fueron recubiertas con oro, para asegurar un contacto Óhmico con los electrodos del dispositivo experimental.

### **Automatización de las Mediciones**

El objetivo de automatizar el proceso de medición tiene varias justificantes importantes, pero la principal es la conveniencia de hacer mediciones durante periodos de tiempo prolongados sin la introducción de errores humanos.

Otro aspecto importante es el manejo de datos. Al tener sistematizado el proceso de adquisición de datos es más sencillo manipularlos y analizarlos.

Con el fin de automatizar el proceso de medición, obtener los datos y almacenarlos en un ordenador para su posterior análisis se utilizó la interfaz gráfica de programación LabView 7.1 a través una tarjeta de adquisición de datos Keithley - KUSB-488A con un puerto GPIB.

Por medio de ésta interfaz se sincronizó el uso del electrómetro Keithley 6517A, la fuente de corriente directa integrada al electrómetro así como el almacenamiento y organización de los datos obtenidos en las mediciones.

Algunos de los problemas o situaciones que se presentaron para la sincronización del electrómetro y la automatización del proceso de medición, son los siguientes:

1. Establecer comunicación entre el ordenador y el electrómetro Keithley 6517A a través del puerto GPIB.
2. Establecer el voltaje constante que se aplica a la muestra durante la medición. Controlar el encendido de la fuente de corriente haciéndolo simultaneo al inicio de la medición.
3. Definir el número de cifras significativas para los datos obtenidos.
4. Obtención de las mediciones de intensidad de corriente con la función de amperímetro que posee el electrómetro. Las mediciones deben comenzar cuando la fuente de corriente continua suministre una diferencia de potencial.
5. Los datos deben almacenarse en forma ordenada para su posterior análisis.
6. El amperímetro debe tomar mediciones durante todo el periodo que la muestra esté sometida a una diferencia de potencial.
7. El Inicio y final de la medición debe controlarse desde la interfaz.

Tanto el electrómetro como la interfaz de programación grafica LAbView 7.1 cuentan con pequeñas rutinas ejemplificando algunas funciones básicas. Estas ejemplificaciones incluyen mediciones de impedancias, medición de diferencias de potencial con la función de voltímetro. Las subrutinas son ejemplificaciones del potencial de automatización del electrómetro, mismas que pueden ser referencia para automatizaciones complejas.

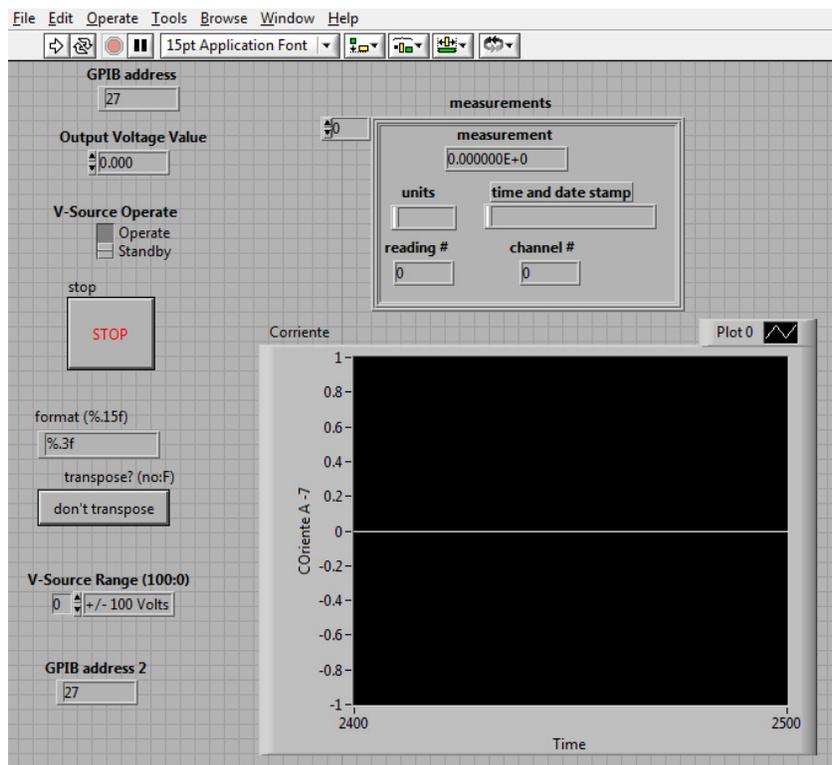
Cabe mencionar que todas las rutinas son configuraciones que incluyen algunos comandos de programación funcionamiento del electrómetro a través, en este caso, del puerto GPIB. Todas estas rutinas son interpretaciones basadas en los comandos de programación del electrómetro con la interfaz LabView 7.1 a través del puerto GPIB.

A continuación se presenta la descripción del programa con interfaz gráfica LabView 7.1 para sincronizar el electrómetro Keithley 6517A .

Como se mencionó anteriormente la suite de programación LabView 7.1 maneja dos paneles para trabajar. El primero, que es el Panel Frontal que es donde se trabaja con la interfaz resultante de la programación, se muestra en la Figura 15.

El segundo panel que utiliza LabView, es el Diagrama de Bloques, es en este panel, donde se realiza la programación, propiamente dicho, a través de bloques graficos que simplifican la automatización de procesos. Figura 16.

A continuación se presentan las imágenes de los paneles del programa de sincronización del equipo y automatización de mediciones.



*Figura 15. Panel Frontal, sirve de Interfaz con el usuario del programa de sincronización del electrómetro y automatización del proceso de medición.*

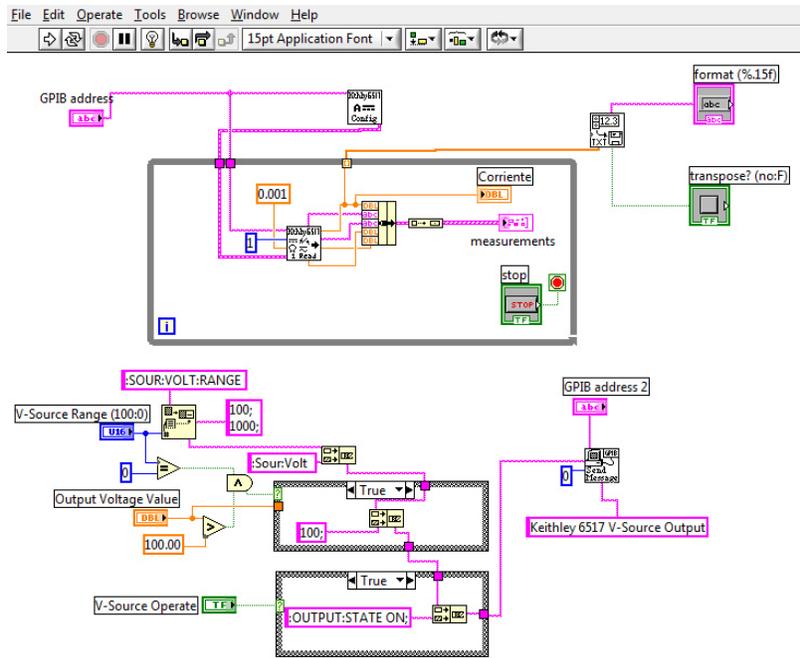


Figura 16. Diagrama de bloques del programa de sincronización del electrometro con el ordenador y la automatización de mediciones.

En la Figura 15 Tenemos definidos los controles de la interfaz del programa. El primer control en la parte de la izquierda es GPIB address. En este campo se define el puerto de comunicación entre el ordenador y el equipo a controlar, en este caso el electrómetro.

El segundo control es Output Voltage Value. Aquí se introduce el valor numérico de la magnitud de la diferencia de potencial que se aplicará a la muestra.

A continuación se presenta un interruptor, V-Source Operate que enciende o apaga la fuente CC del electrómetro.

Debajo de V-Source Operate, está el botón que detiene la medición.

Seguido está otro campo de escritura con el nombre Format(%15F), en el cual se pueden escoger el número de cifras significativas que tendrán los datos obtenidos.

Por último están dos controles, V-source Range (100:0), en el cual se puede escoger la dirección de la corriente eléctrica. Y GPIB address 2, que es la dirección por la cual funciona la comunicación del puerto GPIB, en este caso 27.

La razón por la que existen dos direcciones GPIB es porque cada función del electrómetro requerido, fuente de corriente y amperímetro fue programada por separado pero se comunican a través del mismo puerto GPIB 27.

A la derecha de estos controles se encuentran dos recuadros, el primero con nombre “measurements”, reporta cada medición en tiempo real, las unidades en las que se mide (mA) y la fecha.

El segundo recuadro grafica en tiempo real los datos obtenidos para monitorear el avance de la medición. En este caso, corriente en función del tiempo.

En la Figura 16 se muestra el diagrama de bloques con los que se realizó la sincronización del electrómetro. Inicialmente se describirá la programación para la operación de la fuente CC del electrómetro.

En la figura 17 Se muestra únicamente la configuración del programa para la operación de la fuente CC del electrómetro. La finalidad de esta parte del programa es establecer los valores de la diferencia de potencial que será aplicada a la muestra durante la medición, además, crear un interruptor para encender y apagar la fuente CC.

En la parte superior izquierda se tiene la función Pick Line donde se introducen los comandos para establecer el rango de la fuente de voltaje “:SOUR:VOLT:RANGE”. Con estos comando es posible manipular la fuente CC en el rango de los mili volts.

“:Sour:Volt” Introduce los valores a un ciclo Case mediante la función “Concatenate Strings” .

Debajo de la función Pick Line, se encuentra Output Voltage Value, que es el campo donde se introduce el valor de la diferencia de potencial que se aplicará a la muestra. Este valor debe estar entre 0 y 100, ya que la fuente de CC solo opera entre 0 Volt y 100 Volt.

Además se introduce un booleano que lleva la instrucción al ciclo case de no iniciarse (signo “?” en el marco del ciclo Case) cuando el valor introducido es 0 o mayor a 100.

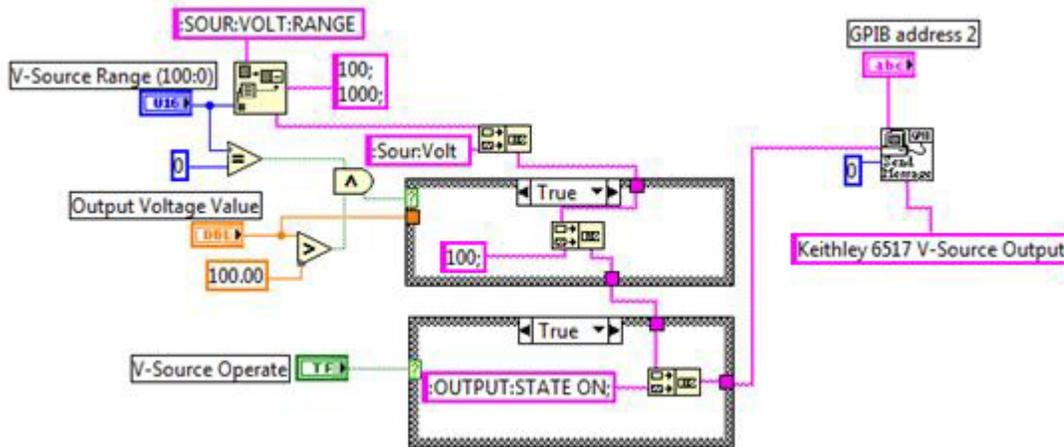


Figura 17. Configuración del programa para la operación de la fuente CC del electrómetro.

El primer ciclo case, donde se han introducido las variables de la fuente CC, tiene dos casos, para False, (donde se introdujo un valor que no está entre 0 y 100) pide la introducción de valores apropiados. Para True, mediante la función Concatenate Strings envía los valores obtenidos a un segundo Ciclo case.

El segundo ciclo Case, se tiene un primer caso, False, donde mediante otro Concatenate Strings y el comando “:OUTPUT:STATE OFF;” se apaga la fuente CC. Para el caso True se introduce otro Concatenate Strings y con el comando :OUTPUT:STATE ON; se enciende la fuente CC.

Para controlar los casos o seleccionar el caso que necesitamos, encendido o apagado de la fuente CC, se utiliza un controlador, situado a la izquierda del segundo ciclo Case, con el nombre V-Source Operate, mismo que aparece como control en la figura 15.

El segundo ciclo Case se enlaza a la función GPIB send message que es la función específica de LabView para establecer comunicación mediante el puerto GPIB. Este función inicia la comunicación por el puerto GPIB e “introduce” todos los comando y especificaciones en el electrómetro.

Para el control del Amperímetro se diseñó un programa basado principalmente en un ciclo While Loop. Figura 18. Se necesitó establecer una rutina para adquirir las lecturas del aparato que funcionara con el ciclo Loop y que permitirá la extracción de los dato del ciclo.

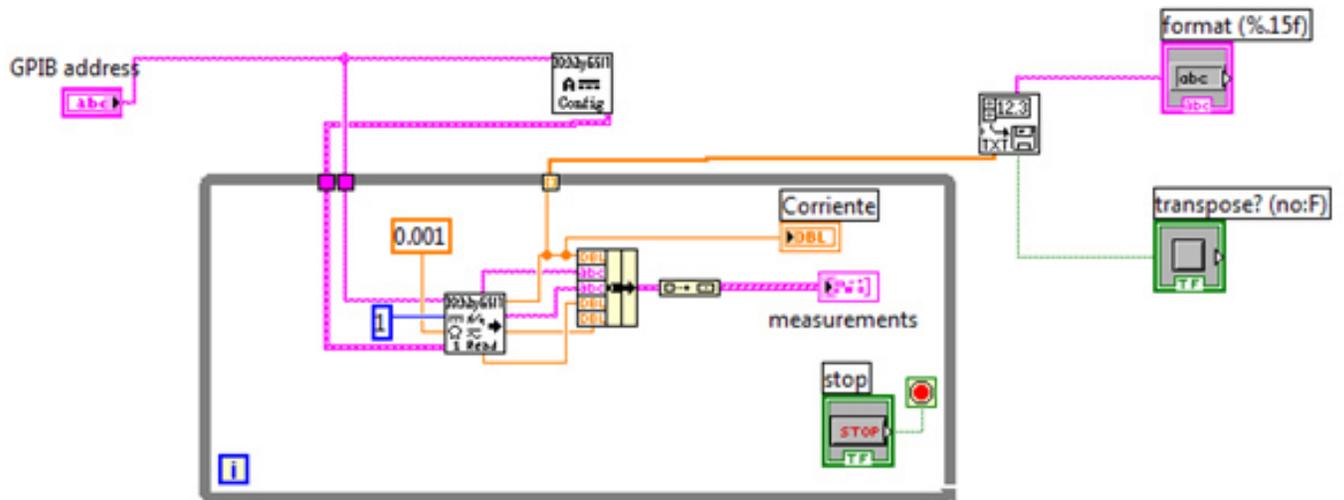


Figura 18. Para el control del Amperímetro se diseñó un programa basado principalmente en un ciclo While.

También se tuvo que programar el acceso al electrómetro de forma similar en que se hizo para controlar la fuente CC.

La rutina añadiendo funciones de auto rango de medición, set 0 para poner en stand-by el electrómetro antes de cada medición.

Para la obtención de una medición del electrómetro, la lógica utilizada fue la siguiente. La función Zerocheck del electrómetro es iniciada poniendo el amperímetro en stand-by. A continuación la rutina de obtención de medida del amperímetro deshabilita el Zerocheck y obtiene una medición dejando “funcionando” el amperímetro. El dato obtenido mediante la función de LabView Bundle, es reportado en pantalla en tiempo real, graficado en tiempo real, guardado y ordenado en un archivo de texto.

Para hacer todo iterativamente, se tuvo que separar de la rutina del amperímetro la programación de obtención de lectura. Esta función es la primera de izquierda a derecha dentro del recuadro del ciclo Case. Figura 18.

Para el caso iterativo de obtención de mediciones con el amperímetro se dividió esta función en dos partes. La primera establece comunicación con la función amperímetro del electrómetro la segunda parte es la que realiza la medición con auto rango, además de desactivar el Zerocheck ante de cada medición y activarlo al finalizar cada medición.

Esta segunda parte, se introduce en un ciclo Case. Figura 18. Al inicio del programa el amperímetro es enlazado con el programa mediante el puerto BPIB. Después de desactivar Zerocheck se realiza la lectura de un valor de Intensidad de Corriente, después activa Zerocheck. Todo esto “dentro” del ciclo Case, esta lectura es mandada a la función Bundle.

Esta función manda los datos a “measurements” del panel Frontal Figura 15. y es reportada en tiempo real. También se crea una gráfica a partir de LabView que muestra la gráfica en tiempo real en el panel frontal. Además envía los datos a un archivo de texto a través de un Loop Tunnel.

Después de completar “el case”, la función de lectura del amperímetro “pide” otra lectura del amperímetro, nuevamente desactiva Zerocheck, toma la medición y manda el dato a la grafica en tiempo real, reporta la medición y guarda los datos mediante la función TXT de almacenamiento de datos de LabView en formato .txt completando así cada iteración del ciclo Loop.

### **Mediciones experimentales de I vs tiempo**

El dispositivo se ensambló de la siguiente manera. La muestra fue colocada entre los electrodos. Los electrodos y la muestra son sujetados por pinzas con portaobjetos en los extremos para evitar cualquier cortocircuito o fuga de portadores de carga. Los estudios de las muestras se realizan en configuración plano paralela electrodo-muestra-electrodo. Figura 19 y Figura 20.

En conjunto, muestra, electrodos y pinzas, son colocados en el desecador y conectados a las pinzas de prueba del electrómetro. Se cierra el desecador, con grasa de vacío en los bordes y se enciende la bomba de vacío. Figura 21.

A través del programa de LabView, se enciende la fuente CC del electrómetro, se seleccionan los valores de la diferencia de potencial que se aplicará a la muestra así como la cantidad de cifras significativas de los datos obtenidos.

Al momento de iniciar el programa, automáticamente se encienden: la fuente de corriente directa con la diferencia de potencial seleccionada previamente, el amperímetro auto escalado, el sistema de adquisición de datos del electrómetro y una grafica en tiempo real para monitorear el avance de la prueba. Figura 22.

Cada muestra fue analizada por 4 horas con diferencias de potencial constante. Los valores de las diferencias de potencial que se utilizaron son: 1

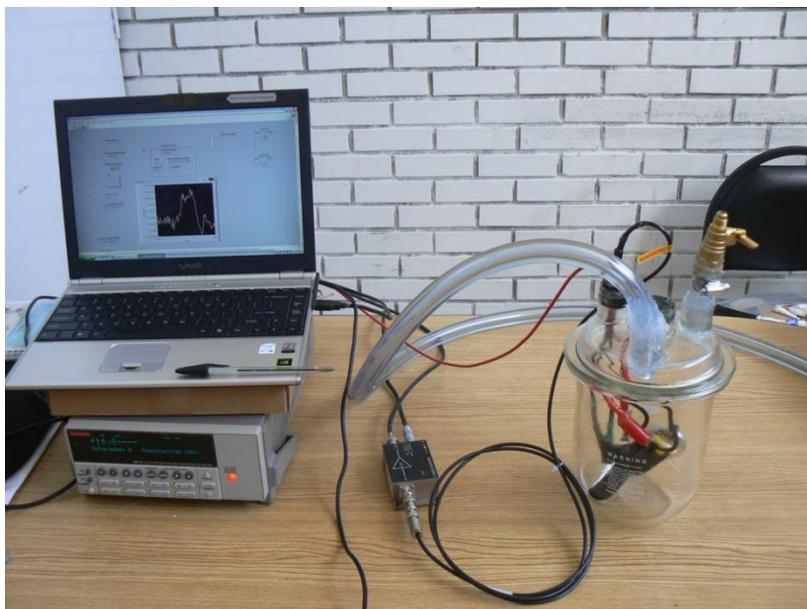
voltio, 5 voltios, 10 voltios, 50 voltios y 100 voltios. Todas las mediciones se hicieron a temperatura ambiente, y a presión constante.



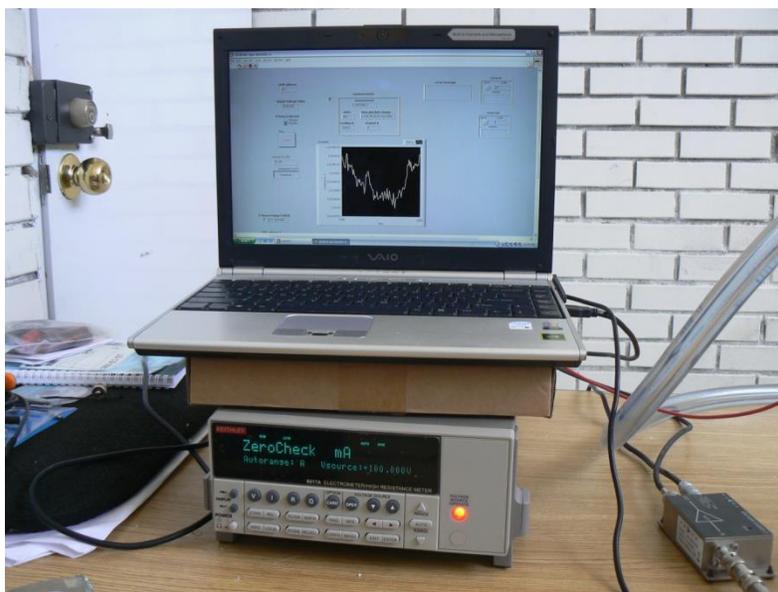
*Figura 19. Pinzas de sujeción con electrodos y muestra entre ellas.*



*Figura 20. Muestra de quitosan recubierta con oro entre los electrodos.*



*Figura 21. Montaje de la muestra, electrodos, desecador conectados a bomba de vacío, a ordenador y a electrómetro.*



*Figura 22. Toma de mediciones con la fuente del electrómetro encendida. La grafica en la pantalla del ordenador muestra una gráfica parcial en tiempo real de los datos.*



Figura 23. Se muestra el ordenador, la tarjeta de adquisición de datos por puerto GPIB conectada al electrómetro. A la izquierda se aprecia el arreglo de pinzas-electrodos-muestra.

### **Análisis de Mecanismos de Conducción en la muestras**

En esta sección se describe la metodología utilizada para el análisis de los datos experimentales, en dicho análisis se busca identificar los mecanismos de conducción eléctrica en la muestra analizada.

Es importante mencionar que el procesamiento de los datos de las curvas de intensidad de corriente eléctrica vs voltaje involucran los cálculos de parámetros adicionales como  $j$  que es la densidad de corriente eléctrica,  $E$ , campo eléctrico aplicado en cada medición. Estos parámetros se calculan de la siguiente manera.

La densidad de corriente eléctrica ( $j$ ) se calcula de acuerdo con la ecuación:

$$j = \frac{I}{A} \quad (18)$$

$j$  = Densidad de corriente eléctrica ( $A/m^2$ )

$I$  = Intensidad de corriente eléctrica (A)

$A$  = Área del electrodo ( $3.1415 \times 10^{-4} m^2$ )

Para el campo eléctrico ( $E$ ):

$$E = \frac{V}{d} \quad (19)$$

$E =$  Campo eléctrico ( $V/m$ )

$V =$  Diferencia de potencial ( $V$ )

$d =$  Distancia entre los electrodos ( $\sim 140 \times 10^{-6} m$ )

Tal y como se mencionó en la sección de fundamentos teóricos, los factores o variables que controlan los mecanismos de conducción en los materiales poliméricos pueden ser varios, sin embargo se han logrado clasificar o establecer a dichos mecanismos de conducción, clasificándolos en dos grupos (ver figura 9):

Mecanismos de conducción controlados por la interfase metal-polímero:

- Efecto Schottky
- Efecto Fowler-Nordheim

Mecanismos de conducción controlados por el volumen del polímero:

- Conducción iónica
- Corrientes eléctricas debido a la carga de espacio
- Conducción de tipo Poole-Frenkel
- Mecanismos dipolares

A continuación se describe la metodología utilizada que nos permite a partir de datos experimentales determinar qué tipo de mecanismo de conducción le corresponden a los datos analizados.

## Mecanismos de Conducción Eléctrica Controlados por la Interfase

### Efecto Schottky

Dentro de los mecanismos de conducción eléctrica se encuentra el efecto Schottky. Este efecto es controlado por la interfase que existe entre un electrodo y el material bajo estudio, en este caso una película delgada (140  $\mu\text{m}$ ) de quitosán. Si el mecanismo de conducción de los datos que están siendo analizados corresponde al efecto Schottky, entonces deben poder estimarse a partir del Modelo Schottky, cuya ecuación es la siguiente:

$$j = A^*(1-r)T^2 \exp\left(\frac{-(\phi_0 - \beta_s E^{\frac{1}{2}})}{k_B T}\right) \quad (20)$$

Donde:

$j$  = Corriente eléctrica inyectada

$A^*$  = Constante de Richardson – Schottky  $\left(1.6 \times 10^6 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{K}^2}\right)$

$r$  = Probabilidad de que un portador de carga supere a barrera de potencial

$T$  = Temperatura

$E$  = Campo eléctrico externo

$\beta_s$  = Constante de Schottky

$\phi_0$  = Barrera de Potencial de los portadores de carga

$k_B$  = Constante de Boltzman

Para facilitar el análisis del modelo de Schottky, la ecuación 20 debe linealizarse, para lo cual es suficiente construir un gráfico de dicha ecuación en escala logarítmica, por lo tanto el modelo de Schottky en escala logarítmica se transforma en las siguientes expresiones matemáticas:

$$\ln(j) = \ln[A^*(1-r)T^2] + \ln\left[\exp\left(\frac{-(\phi_0 - \beta_s E^{\frac{1}{2}})}{k_B T}\right)\right] \quad (21)$$

$$\ln(j) = \ln[A^*(1-r)T^2] - \frac{\phi_0}{k_B T} + \frac{\beta_s E^{\frac{1}{2}}}{k_B T} \quad (22)$$

El gráfico que se obtiene a partir de la ecuación 22 es una línea recta, cuya pendiente es:

$$\frac{\beta_s}{\kappa_B T} \quad (23)$$

Y la ordenada al origen es:

$$\ln[A^*(1-r)T^2] - \frac{\phi_0}{k_B T} \quad (24)$$

La figura 24 es una representación esquemática en escala logarítmica del modelo de Shottky.

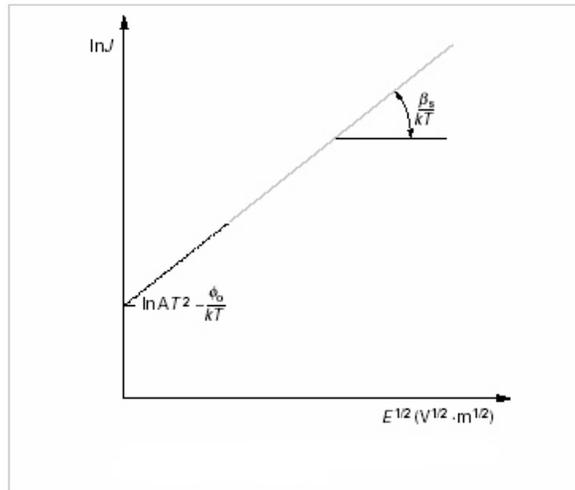


Figura 24. Diagrama de la densidad de corriente en función del campo eléctrico por el mecanismo de tipo Schottky.

Entonces, si el efecto Schottky está presente en los datos experimentales bajo estudio, cuando se grafiquen  $\ln(j)$  vs  $E^{1/2}$ , deberán generar una línea como la de la figura 24, en caso contrario podemos concluir que el efecto Schottky no es el mecanismo de conducción que controla el comportamiento eléctrico de los datos experimentales bajo estudio.

### Efecto Fowler-Nordheim

De una manera análoga a como se realizó el análisis del efecto Schottky, se lleva a cabo el análisis para el otro mecanismo de conducción eléctrica controlado por la interfase, que es el descrito por la ecuación de Fowler –Nordheim (ecuación 25). Esta ecuación describe el comportamiento de la emisión de campo de electrones (field electron emission FE). Este fenómeno establece que la inyección de electrones del electrodo al material polimérico, ocurre mediante el fenómeno de tunelamiento. Las ecuaciones que describen este fenómeno se han conjugado en una ecuación denominada Ecuación del tipo Fowler-Nordheim.

$$j = \frac{q^3 E^2}{8\pi h \phi_0} \exp \left[ -\frac{8\pi(2m)^{\frac{1}{2}} \phi_0^{\frac{3}{2}}}{3hE} \right] \quad (25)$$

$j$  = Densidad de corriente eléctrica

$E$  = Campo eléctrico

$h$  = Constante de Planck

$\phi_0$  = Potencial necesario para que un electrón pase la banda de conducción.

$m$  = Masa de electrón

Reescribiendo la ecuación 25, obtenemos la siguiente expresión matemática:

$$j = AE^2 \exp \left( -\frac{B}{E} \right) \quad (26)$$

Es relativamente fácil identificar este mecanismo en resultados experimentales ya que es el único efecto que sigue una forma matemática del tipo:  $\exp \left( -\frac{1}{E} \right)$ . Como consecuencia de lo anterior, se puede observar que en un gráfico  $\ln \left( \frac{j}{E^2} \right) = f(1/E)$  deberá ser una línea recta. Así como graficar los datos experimentales para evaluar la presencia de tunelamiento de Fowler-Nordheim es conveniente hacerlo en escala logarítmica.

Este gráfico, por construcción, deberá representar una línea recta. Por lo tanto, si a partir de los datos experimentales bajo estudio, se construye un gráfico de  $\ln \left( \frac{j}{E^2} \right)$  vs  $(1/E)$ , y se obtiene una línea recta, entonces podemos afirmar que el mecanismo de conducción eléctrica de dichos datos corresponde o más bien es controlado por el efecto Fowler-Nordheim. En caso contrario este mecanismo de conducción debe ser descartado.

Estos dos mecanismos de conducción eléctrica, son controlados por la interfase electrodo material polimérico. En lo que sigue, se describe el análisis que se debe realizar para identificar si el mecanismo de conducción es controlado por el volumen de la muestra polimérica.

## **Mecanismos de Conducción Controlados por el Volumen**

El análisis de mecanismos de conducción eléctrica controlados por el volumen, mencionados anteriormente, la formulación matemática de los diferentes fenómenos es similar, entonces se pueden conjugar en la ecuación 27.

Iones/Dipolos + Inyección de portadores:

$$\log j = \log\left(\frac{9}{8} \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \mu}{d^3}\right) + 2 \log V \quad (27)$$

$j$  = Densidad de corriente eléctrica.

$\epsilon_r$  = Permitividad relativa del dieléctrico

$\epsilon_0$  = Permitividad del vacío

$\mu$  = Corriente de difusión

$d^3$  = espesor de la muestra

$V$  = Voltaje aplicado

De manera análoga a los mecanismos controlados por interfase, si construimos un gráfico lineal de  $\log(j)$  vs  $\log(V)$  la resultante será una línea recta. Esto facilitará al momento de analizar los datos experimentales inferir si se ajustan o no al modelo considerado.

En caso de que los datos experimentales no describan una línea recta, se pueden descartar la presencia de mecanismos de conducción eléctrica controlados por el volumen.

## **Modelo Empírico Aplicado**

Con el objetivo de obtener información general de comportamiento dieléctrico y aislante del quitosán, además de tener un manejo de información simplificado mediante el cual se puedan utilizar técnicas de análisis de señales para el estudio del módulo eléctrico del material estudiado, se realizaron ajustes mediante la técnica de mínimos cuadrados a las curvas experimentales de intensidad de corriente eléctrica vs tiempo (I vs t).

Los datos obtenidos se analizarán y después se ajustarán a un modelo matemático empírico que describa o sea análogo a un fenómeno de relajación mecánica, (curvas I vs t), cuya forma es similar a la forma de la curva de la viscosidad en un ensayo mecánico, (ensayo de relajación mecánica), que se considerará análogo a la relajación eléctrica, teniendo como estímulo análogo una corriente eléctrica, por lo tanto se propone la forma matemática de la curva del modelo de Carreau.

El ajuste propuesto para los datos de las curvas experimentales intensidad de corriente eléctrica vs tiempo (I vs T) es un modelo empírico análogo al modelo de Carreau<sup>[29,30,33]</sup>. Éste modelo se utiliza para estudiar el comportamiento de la viscosidad en ensayos de relajación mecánica.

Modelo propuesto:

$$\frac{I-I_{\infty}}{I_0-I_{\infty}} = [1 + (\kappa x)^2]^{\frac{n-1}{2}} \quad (35)$$

Donde, para nuestro caso:

*I* = Intensidad de corriente

*I*<sub>∞</sub> = Intensidad de corriente mínima en la medición

*I*<sub>0</sub> = Intensidad de corriente máxima en la medición.

*κ* = Parametro

*x* = Tiempo

*n* = Parametro de amplitud de cambio de las corrientes

Partiendo de éste modelo se obtiene la expresión:

$$f(I) = I_{\infty} + (I_0 - I_{\infty})[1 + (\kappa x)^2]^{\frac{n-1}{2}} \quad (36)$$

La ecuación anterior se utilizó para ajustar cada curva experimental (I vs t) con este modelo y calcular los valores numéricos de  $n$  y  $k$  para cada curva experimental (I vs t).

Posteriormente se aplicó una transformada de Fourier a la curva de ajuste obtenida de cada medición experimental, esto con la finalidad de encontrar las contribuciones en intensidad de corriente eléctrica tanto aislante como dieléctrica del modulo eléctrico del material, siendo la corriente disipativa la asociada a la parte real de la transformada de Fourier y la parte dieléctrica la asociada a la parte imaginaria.

### **Análisis de Fourier**

Con la finalidad de estudiar tanto el carácter dieléctrico y el carácter aislante del quitosán, se deben identificar las componentes capacitiva y disipativa de las intensidades de corriente reportadas en las curvas I vs t<sup>[34]</sup>.

Después de realizar el ajuste por mínimos cuadrados, teniendo como base el modelo de Carreau, a cada curva experimental de I vs t se llevó a cabo el análisis de Fourier sobre dicho ajuste para deconvolucionar las curvas que describen el carácter disipativo y el carácter capacitivo del material analizado.

El análisis de Fourier se llevó a cabo asumiendo la aplicación de una diferencia de potencial, que se considerará como estímulo, sigue una variación periódica de forma sinusoidal, de acuerdo con la siguiente expresión matemática.

$$V = V_0 \sin(\omega t) \quad (28)$$

Donde,  $V_0$  = Amplitud del voltaje,  $w$  = frecuencia angular de pulsación.

La aplicación de una diferencia de potencial, como el de la ecuación 28, produce una respuesta, en forma de corriente eléctrica, cuya ecuación es la siguiente:

$$I = I_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (29)$$

Dónde:

$I_0$  = Amplitud de la intensidad de corriente

$w$  = frecuencia angular de pulsación

$\delta$  = ángulo de desfase entre el estímulo y la respuesta.

Ahora, con el objetivo de deconvolucionar la ecuación 29 en dos partes, corriente disipativa y corriente capacitiva, nos apoyamos en la ecuación 30 y entonces desarrollando para la intensidad de corriente tenemos que:

Como:

$$\sin(a + b) = \sin(a) \cos(b) + \cos(a) \sin(b) \quad (30)$$

Entonces:

$$I = I_0 [\sin(\omega t) \cos(\delta) + \cos(\omega t) \sin \delta] \quad (31)$$

$$I = I_0 \cos(\delta) \sin(\omega t) + I_0 \sin(\delta) \cos(\omega t) \quad (32)$$

Renombrando:

$$I = I_1 \cos(\omega t) + I_2 \sin(\omega t) \quad (33)$$

Dada la forma de esta expresión matemática, podemos utilizar notación de números complejos para manipular de manera más sencilla el análisis numérico, por lo tanto tenemos una expresión de la forma:

$$I^* = I_a + iI_b \quad (34)$$

Donde:  $I^*$  = Corriente Compleja,  $I_a$  = Parte real de la corriente compleja,

$I_b$  = Parte imaginaria de la corriente compleja.

La parte real de la corriente compleja corresponde a la corriente disipativa y la parte imaginaria corresponde a la corriente capacitiva.

En base a lo anteriormente expuesto, una herramienta matemática que puede ayudar a identificar y separar este tipo de información es el análisis de Fourier. Para esto es necesario transformar la coordenada temporal al dominio de las frecuencias para poder separar las componentes de las intensidades de

corriente eléctricas correspondientes a la parte aislante y a la parte dieléctrica del material.

En primera instancia debemos transformar al espacio de las frecuencias los puntos obtenidos en cada una de las graficas de intensidad de corriente eléctrica vs tiempo.

Dado que los resultados son experimentales, se debe asegurar que el análisis de Fourier parta de condiciones controladas al inicio de la medición, es decir, se debe asumir que cualquier discontinuidad al inicio de la medición es finita<sup>[31]</sup>.

Por tal motivo se realizó una regresión no lineal mediante mínimos cuadrados de los puntos en cada una de las mediciones hacia un modelo matemático empírico que asegura que las corrientes medidas al inicio de cada evento sean finitas.

En segunda instancia, se realiza una transformada de Fourier de cada uno de los ajustes realizados a las curvas experimentales con base en el modelo matemático elegido.

Este procedimiento permite encontrar la parte real e imaginaria de las intensidades de corriente eléctrica contenidas en la medición. La parte real de la transformada corresponde a la parte aislante o disipativa del material. Así mismo, la parte imaginaria de la corriente eléctrica compleja de la solución de la transformada, corresponde a la parte dieléctrica o capacitiva del circuito.

Dado este análisis, es posible identificar el comportamiento dieléctrico del material analizado experimentalmente mediante el dispositivo utilizado en este trabajo.

# V. Resultados y Discusión.

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, el orden en que son presentados y discutidos está en acorde con el orden en cómo fueron descritas cada una de las etapas en la sección anterior denominada metodología.

En primer lugar se presentan los resultados obtenidos al aplicar a la muestra un campo eléctrico constante como estímulo, registrándose una corriente eléctrica en función del tiempo como respuesta. Estas mediciones experimentales se llevaron a cabo a diferentes intensidades de campo eléctrico (lo que es equivalente a diferentes voltajes aplicados).

En segundo lugar se presentan los gráficos I vs V, los cuales se obtienen a partir de los gráficos I vs t para los diferentes voltajes constantes aplicados.

Posteriormente se presentan los resultados obtenidos a partir de un análisis de gráficos I vs V. Con esta metodología se determinan los posibles mecanismos de conducción asociados a la corriente eléctrica en función del tiempo.

Finalmente se presentan los resultados obtenidos a partir del análisis de Fourier, en el que se cuantifica el carácter resistivo y capacitivo para cada una de las curvas I vs t.

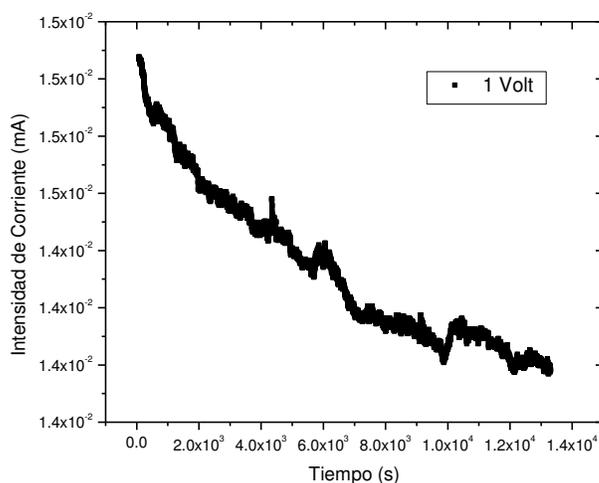
## **Resultados de Gráficos I vs tiempo**

Los gráficos obtenidos fueron para 1, 5, 10, 50 y 100 volts, estos resultados se describen a continuación en este orden. Es importante mencionar que las mediciones experimentales se llevaron a cabo a temperatura ambiente (~25°C).

### **Resultados obtenidos, para una diferencia de potencial de 1 Volt.**

La curva obtenida, para el caso de una diferencia de potencial de 1 Volt se presenta en la Figura 25, la medición experimental se realizó a temperatura ambiente y presión constante durante cuatro horas, utilizando para tal efecto una bomba de vacío para aminorar los efectos de la humedad ambiental en la muestra estudiada. Los datos experimentales obtenidos (ver Figura 25) muestran un comportamiento descendiente de la corriente eléctrica en función del tiempo.

La forma de esta curva experimental es similar a las curvas obtenidas para polímeros sintéticos<sup>[21]</sup>, en los cuales se ha asociado a la corriente eléctrica a un mecanismo de orientación de dipolos eléctricos con respecto a la dirección del campo eléctrico aplicado. Sin embargo, esto no es suficiente como para asegurar que el mecanismo de conducción eléctrica de la Figura 25 sea por orientación dipolar.



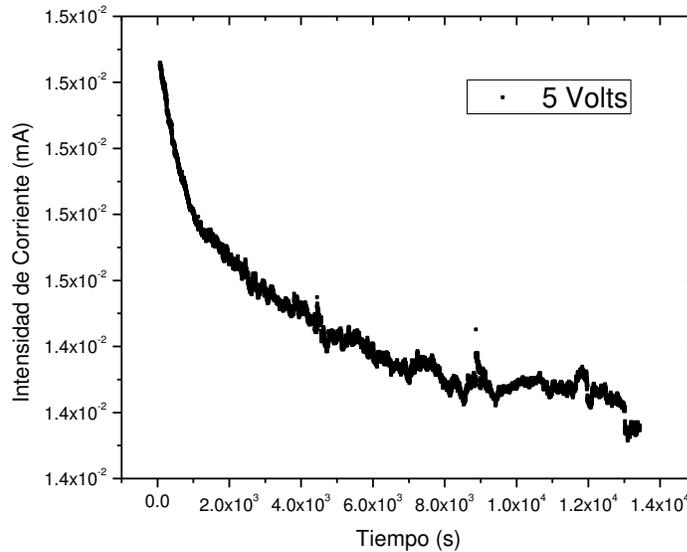
*Figura 25. Medición con diferencia de potencial constante a 1 Volt.*

Es importante mencionar aquí, que es fundamental determinar si la corriente eléctrica de la Figura 25, es controlada por un mecanismo de orientación dipolar o no, ya que la presencia de dipolos eléctricos en la muestra es fundamental para que un material polimérico pueda ser utilizado como material dieléctrico. En las siguientes secciones, los datos experimentales de  $I$  vs  $t$  serán analizados de una manera específica con la finalidad de determinar el mecanismo de conducción eléctrica correspondiente a la muestra analizada en un intervalo de voltaje que va desde 1 a 100 volts.

#### Resultados obtenidos para la diferencia de potencial de 5 Volts.

Las mediciones experimentales de corriente eléctrica obtenidas para una diferencia de potencial constante de 5 volts, se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones experimentales que el caso anterior, es decir, a temperatura ambiente, y utilizando una bomba de vacío para aminorar los efectos de la

humedad ambiental. La medición se realizó durante 4 horas. La Figura 26 muestra los datos experimentales, cuya curva tiene una forma similar a la de la Figura 25.



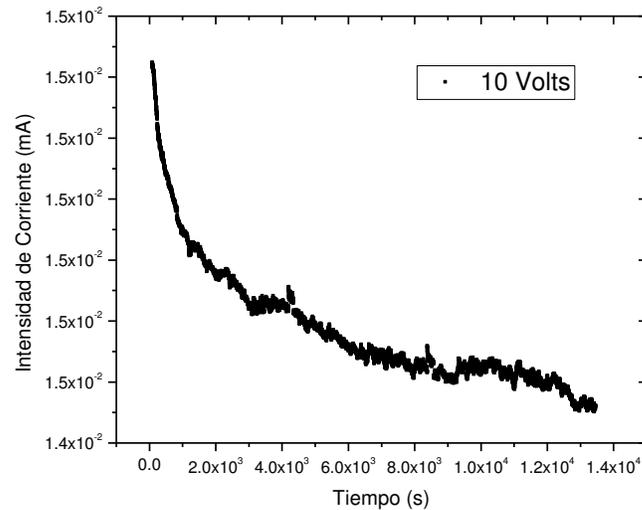
*Figura 26. Grafico para una diferencia de potencial constante de 5 volts.*

Comparando la Figura 26 con la Figura 25, se observa que existe un aumento global de la corriente eléctrica en el intervalo de tiempo analizado.

#### Resultados obtenidos para una diferencia de potencial de 10 Volts.

En la Figura 27 se presentan las mediciones experimentales obtenidas para una diferencia de potencial de 10 volts. La forma de la curva obtenida es similar a la forma de las curvas obtenidas para 1 y 5 volts.

Nuevamente se registra un incremento general en la intensidad de corriente, tendencia que permanece similar a las observadas en las mediciones con 1 volt y 5 volt. El incremento general de los valores de intensidad de corriente a lo largo de la medición también es superior al obtenido en las mediciones anteriores.

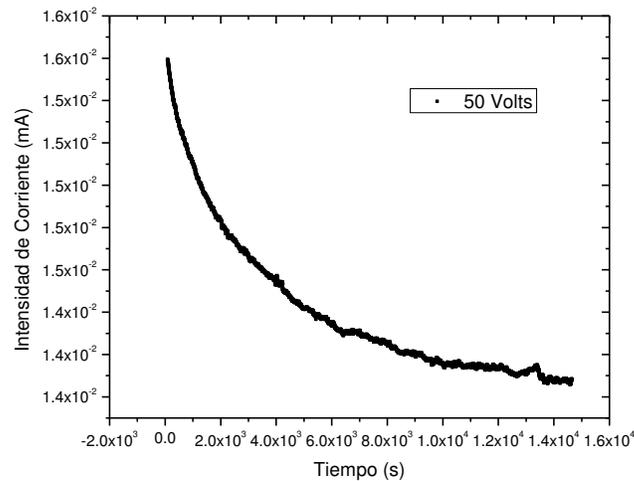


*Figura 27. Datos para la medición con una diferencia de potencial de 10 Volts.*

Resultados obtenidos para una diferencia de potencial de 50 Volts.

Se realizó una cuarta medición donde la diferencia de potencial aplicada fue de 50 volts. Las condiciones de la medición fueron las mismas que en las mediciones anteriores, temperatura ambiente y presión constante.

En la Figura 28, podemos observar los datos obtenidos para este caso (50 volts). La tendencia que marcan es similar a las anteriores mediciones. También se aprecia que los valores de la intensidad de corriente eléctrica son significativamente superiores a los obtenidos para los demás casos (1, 5 y 10 volts), pero conforme pasa el tiempo en la medición la intensidad de corriente eléctrica decae a valores que poseen un comportamiento que pareciera ser asintótico con respecto al eje de las abscisas. Este fenómeno ha sido reportado para el caso de polímeros sintéticos siendo todavía objeto de discusión entre la comunidad científica.



*Figura 28. Datos para la medición con una diferencia de potencial de 50 Volts.*

Resultados obtenidos para una diferencia de potencial de 100 Volts.

Para estas mediciones experimentales se utilizó una diferencia de potencial de 100 volts. En la Figura 29, se muestra la curva obtenida. Al igual que en los casos anteriores, se identifica un decaimiento de la corriente eléctrica en el intervalo de cuatro horas de duración de dicha mediciones experimentales. Las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo estas mediciones experimentales fueron las mismas que en los casos anteriores.

Los valores de la intensidad de corriente eléctrica inicialmente son superiores a todas las mediciones. Al igual que en la medición anterior, a 50 volts como diferencia de potencial, los datos obtenidos decaen a valores similares a los obtenidos en anteriores mediciones de la corriente eléctrica.

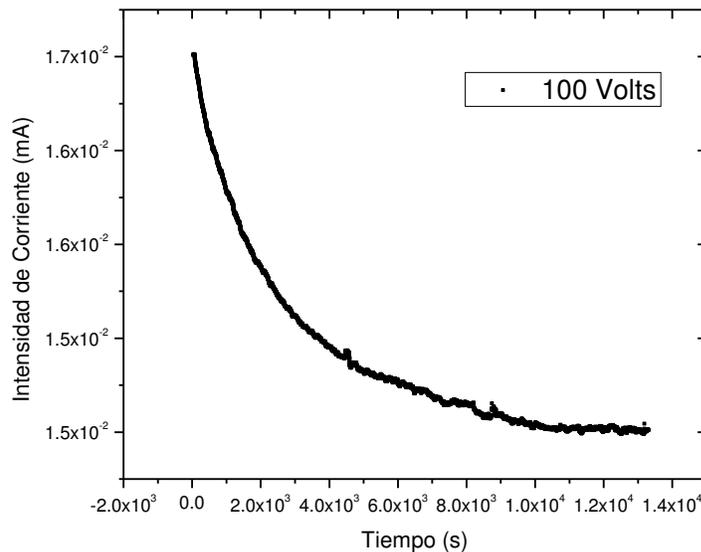


Figura 29. Datos para la medición con una diferencia de potencial de 100 Volts. 68

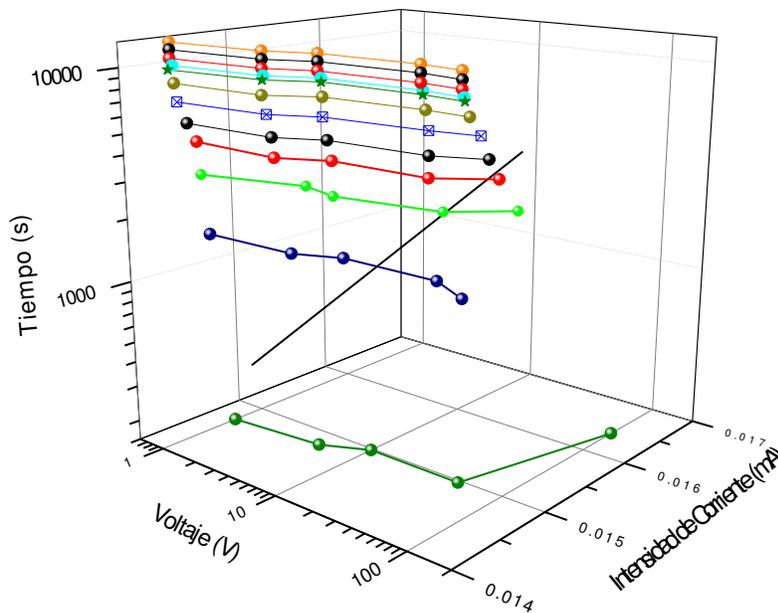
A partir de los gráficos I vs tiempo obtenidos a diferentes voltajes, se construyeron gráficos de corriente eléctrica vs voltaje, esto con la finalidad de determinar los posibles mecanismos de conducción en las muestras analizadas. Estos resultados se presentan en la siguiente sección.

### **Resultados de Gráficos de I vs Voltaje.**

Debido a la compleja estructura del polímero bajo estudio, la cual carece de ordenamiento periódico de largo alcance (distancia superior al tamaño de su unidad repetitiva), existe la posibilidad de que se puedan presentar varios mecanismos de conducción eléctrica en el material polimérico. Tal y como se mencionó en secciones anteriores, los mecanismos de conducción se pueden clasificar en 2 grupos. Mecanismos de conducción eléctrica controlados por la interfase, (electrodo-polímero), así como aquellos que son controlados por el volumen de la muestra. En ambos casos la disposición de la estructura y morfología del quitosán da paso al movimiento, inducción o liberación de portadores de carga, dipolos internos o cadenas en el material.

## Obtención de Gráficos de Intensidad de Corriente vs Voltaje

Para obtener gráficos representativos de la variación de la Intensidad de Corriente ( $I$ ) con respecto al Voltaje ( $V$ ), en el intervalo de diferencias de potencial analizados, (1 voltio a 100 voltios), a partir de las mediciones experimentales de Intensidad de corriente eléctrica vs tiempo se toman datos de intensidad de corriente a distintos valores de tiempo, esto con la finalidad de construir un gráfico  $I$  vs  $V$  por cada tiempo seleccionado. Como estos gráficos se construyen con respecto al voltaje aplicado para cada caso (1, 5, 10, 50 y 100 volts), esto provee un punto por cada curva de intensidad de corriente eléctrica vs tiempo. La figura 30, son un ejemplo de los gráficos que se pueden obtener de esta manera.



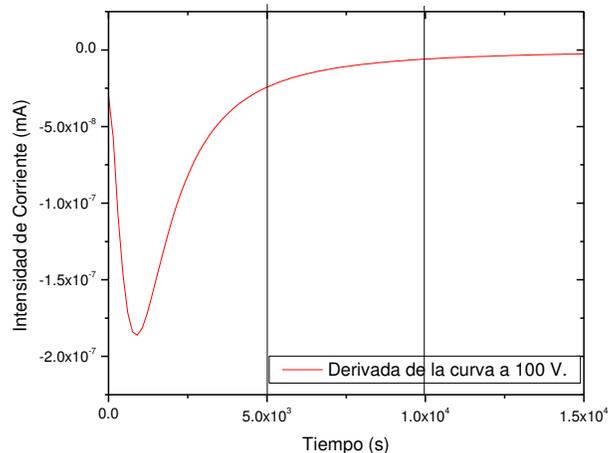
*Figura 30. Intensidad de Corriente con respecto al Voltaje para diferentes tiempos (160 s, 1550 s, 3050 s, 4400 s., 5460 s, 6930 s, 8460 s, 9810 s., 10,210 s, 11,000 s, 12,010 s, 13,020 s.).*

Sin embargo, debido a que los gráficos de  $I$  vs  $t$ , presentan un decaimiento similar al tipo exponencial, para identificar de manera más evidente esta variación en función del tiempo se calculó la derivada con respecto al tiempo a las curvas de intensidad de corriente vs tiempo. Para de esta manera identificar, de acuerdo con la magnitud de la derivada, aquellos intervalos de tiempo en donde se tiene mayor o menor variación de  $I$  con respecto a  $t$ . Los resultados obtenidos se presentan en la sección anterior.

## Derivadas de los ajustes de las curvas experimentales

La figura 31 nos muestra la derivada de la curva de intensidad de corriente eléctrica vs tiempo para la curva experimental de 100 voltios. En este gráfico se pueden localizar tres secciones identificables dado el cambio en la pendiente de la curva. Las tres secciones, separadas por líneas verticales nos muestran un primer intervalo que se presenta desde el tiempo igual a cero segundos hasta el tiempo de  $5 \times 10^3$  segundos, donde el cambio en la intensidad de corriente es muy pronunciado. Dado estos cambios en la pendiente, se obtuvieron curvas de intensidad de corriente eléctrica contra voltaje en el punto donde el cambio de la pendiente es más significativo, en esta grafica de derivada es alrededor de 909 segundos.

Para cada gráfica experimental se repitió el procedimiento haciendo curvas de intensidad de corriente contra voltaje para cada punto en las derivadas en las que se presenta el pico de cambio pronunciado.



*Figura 31. Representación general del cambio de la intensidad de corriente eléctrica observado en las curvas experimentales. En este caso es la derivada de la curva de Intensidad de corriente vs Tiempo a 100 Voltios.*

La segunda sección, que se extiende del  $5 \times 10^3$  segundos al  $10 \times 10^3$  segundos, se muestra un cambio en la intensidad que es menor al de la primera sección. La tercera sección, que va desde el tiempo igual  $10 \times 10^3$  segundos hasta el final de la medición aproximadamente al tiempo de  $15 \times 10^3$  segundos donde no se aprecia un cambio importante en la pendiente.

De una manera similar a como se obtuvo el gráfico de la Figura 31, se calcularon también las derivadas correspondientes a  $I$  vs  $t$  para los gráficos que corresponden a 1, 5, 10 y 50 volts. La Figura 32, presenta las curvas que se obtuvieron respectivamente: la forma de las curvas obtenidas son similares a la forma de la curva de la Figura 31, es decir se identifican las 3 zonas antes mencionadas en aproximadamente los mismos intervalos de tiempo. Para construir curvas  $I$  vs  $V$ , se seleccionan tiempos que correspondan a cada uno de estos 3 intervalos de tiempo para las figuras 31 y 32.

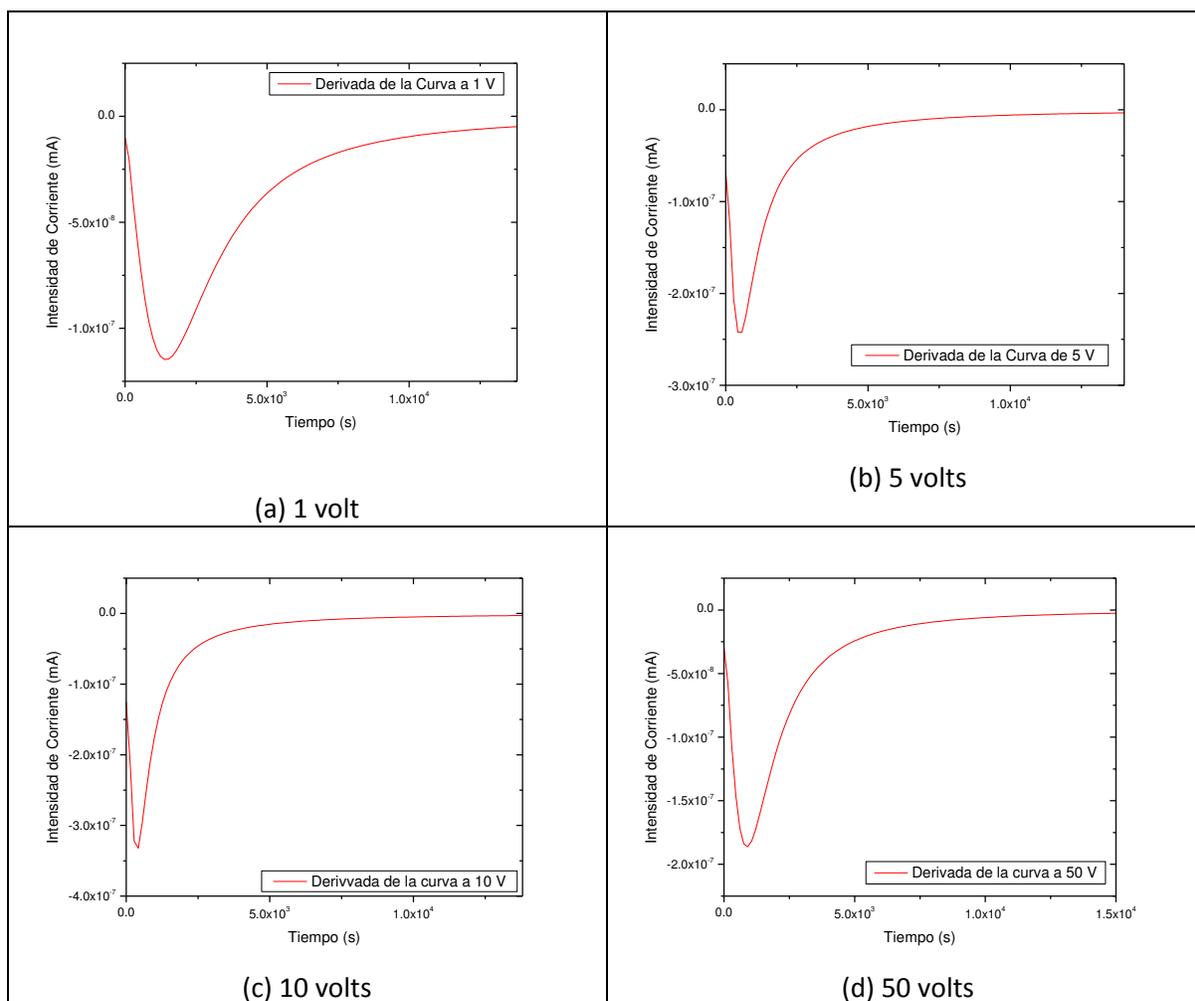


Figura 32. Derivadas calculadas a partir de las curva de ajuste  $I$  vs  $t$ , para voltajes constantes de 1 volt (a), 5 voltios (b), 10 voltios (c) y 50 voltios (d).

En la siguiente sección se presentan los resultados de los análisis a los que fueron sometidos los gráficos anteriores.

### Análisis de las secciones temporales de las curvas experimentales.

Una vez, identificados las 3 secciones de análisis en las gráficas de las figuras 31 y 32, se construyeron 4 gráficos de I vs V correspondientes a 4 tiempos diferentes para cada uno de los 3 intervalos. Para cada intervalo, los 4 gráficos correspondientes fueron sometidos a 3 análisis de linealización con la finalidad de identificar 3 mecanismos de conducción eléctrica: efectos controlados por la interfase, Schottky y Fowler-Nordheim y mecanismo de conducción controlados por el volumen.

A continuación se presentan los gráficos de los resultados obtenidos para identificar los diferentes mecanismos de conducción en dieléctricos a diferentes valores temporales en los gráficos de intensidad de corriente eléctricas vs voltaje. Tal y como se mencionó con anterioridad, los análisis están divididos por secciones temporales, donde a su vez se presentan primero los análisis para los análisis de interfase y a continuación los análisis para mecanismos controlados por el volumen en las muestras.

### Intervalos de Tiempo para el Análisis de Mecanismos de Conducción.

Tal y como se mencionó con anterioridad, tomando en cuenta que las mediciones tuvieron una duración similar (aproximadamente  $15 \times 10^3$  segundos) se dividió éste tiempo en 3 secciones que a su vez fueron divididos en otros 4 sub-intervalos regulares, ver figura 31 y 32.

Los sub-intervalos regulares fueron de aproximadamente  $1.5 \times 10^3$  segundos en cada región observada para el cambio desde intensidad de corriente en las curvas experimentales y así obtener los datos de intensidad de corriente y tiempo de cada una de las curvas. Los valores temporales que se utilizaron están en la tabla 3.

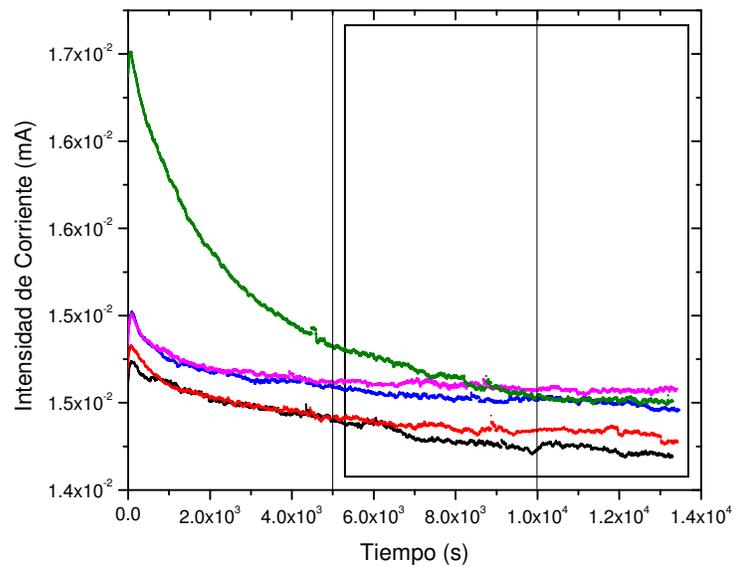
Tiempo (s) \ Voltaje (V)	160	1550	3050	4400	5460	6930	8460	9810	10210	11000	12010	13020
1	0.01472	0.01454	0.01448	0.01445	0.01437	0.01429	0.01427	0.01422	0.01426	0.01424	0.01420	0.01420
5	0.01480	0.01456	0.01472	0.01442	0.01440	0.01436	0.01432	0.01433	0.01434	0.01433	0.01432	0.01430
10	0.01498	0.01471	0.01462	0.01461	0.01457	0.01453	0.01453	0.01452	0.01452	0.01449	0.01450	0.01446
50	0.01497	0.01472	0.01478	0.01463	0.01463	0.01463	0.01460	0.01457	0.01457	0.01455	0.01456	0.01457
100	0.01639	0.01453	0.01511	0.01490	0.01479	0.01470	0.01459	0.01454	0.01453	0.01451	0.01450	0.01451

Tabla 2. Valores de la Intensidad de corriente eléctrica (A) para tiempos fijos en las curvas de Intensidad de Corriente vs Tiempo.

Para cada valor temporal, se realizaron los análisis para identificar mecanismos de conducción de portadores de carga determinados por la interfase entre el material y el electrodo o determinados por el volumen de la muestra así como análisis de Fourier para analizar su comportamiento eléctrico.

### **Análisis de la primer sección de las curvas experimentales (0 – $5 \times 10^3$ s.)**

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la primer sección, que corresponde a la sección no sombreada de la Figura 33.



*Figura 33. Primera sección de tiempo analizado 0 a  $5 \times 10^3$  segundos.*

Para la primera sección, comprendida entre el inicio de la medición a 0 segundos y  $5 \times 10^3$  segundos, se obtuvieron gráficos de acuerdo con el análisis para identificar los fenómenos Schottky y Fowler-Nordheim, esto nos permite identificar a los mecanismos de conducción eléctrica controlados por la interfase. Por otra parte, también se construyeron gráficos para identificar si el mecanismo de conducción eléctrica corresponde a alguno de los mecanismos de conducción controlados por el volumen. A manera de ejemplo en la Figura 34 se presentan los gráficos I vs V para los 4 tiempos seleccionados que corresponden a la primera etapa de la Figura 31.

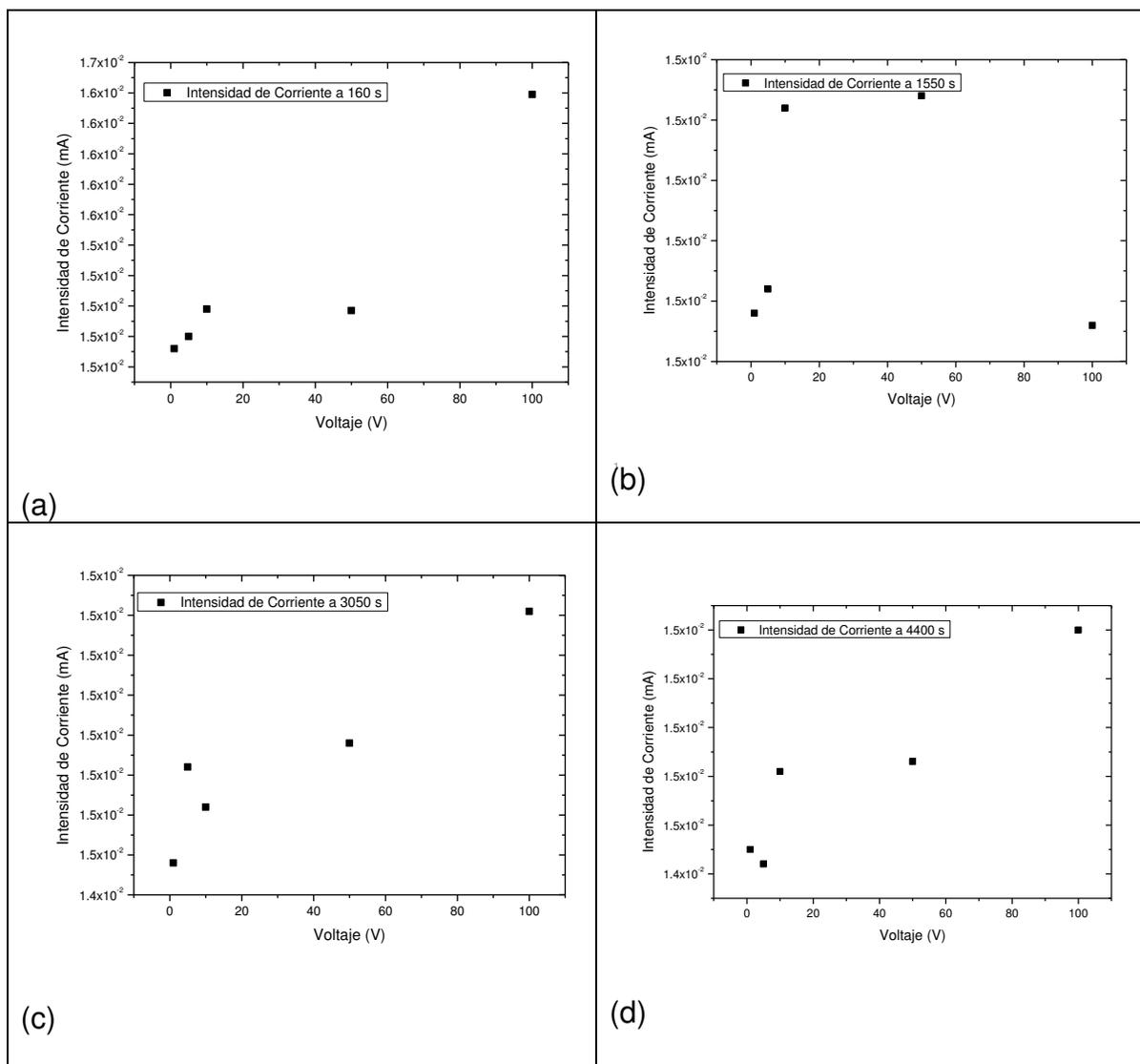


Figura 34. Curvas de Intensidad de corriente eléctrica vs voltaje para la primera sección temporal, de 160 - 4400 s.

En la secciones que siguen se presentan los resultados obtenidos para cada sección de la Figura 31 (a cada sección le corresponden 4 tiempos) y que son concernientes al análisis del efecto Schottky, el efecto Fowler-Nordehim y para los mecanismos de corriente eléctrica controlados por el volumen, en este orden se presentan los resultados.

Para mecanismos controlados por la interfase.

Los mecanismos controlados por la interfase son el efecto Schottky el efecto Fowler-Nordehim, en este orden se presentan los resultados en esta sección.

Resultados de la aplicación del modelo de Efecto Schottky.

Para este análisis los datos experimentales de la tabla 3 son graficados en términos del campo eléctrico E y la densidad de corriente j.

La figura 35(a) muestra en color rojo un ajuste por mínimos cuadrados con un modelo de línea recta (modelo Shottky). También se muestran los datos de ajuste al modelo lineal y los errores del mismo. Se muestran los valores para la suma de los residuos y el coeficiente de determinación ( $r^2$ ). Los valores de la pendiente y de la ordenada al origen también están ilustrados en el gráfico.

En la gráfica de los valores tomados a 160 segundos de la medición, se puede observar un coeficiente de determinación es de  $\sim 0.65$ . Esto nos indica el grado de relación de los datos con la línea recta ajustada. También podemos obtener el valor de la pendiente, en este caso positiva, que llevado a la interpretación del efecto Schotkky nos proporciona el valor numérico de:

$$\frac{\beta_s}{\kappa_B T} = 1.23 \times 10^{-4} \text{ A} / \text{K}^2 \text{m}^2 \quad (37)$$

El valor para la ordenada al origen es:

$$\ln[A * (1 - r) T^2] - \frac{\phi_0}{k_B T} = 3.82 \text{ V} / \text{m} \quad (38)$$

Este análisis es el mismo que se llevó a cabo para los doce tiempos a los que se construyeron las curvas de intensidad de corriente eléctrica vs voltaje.

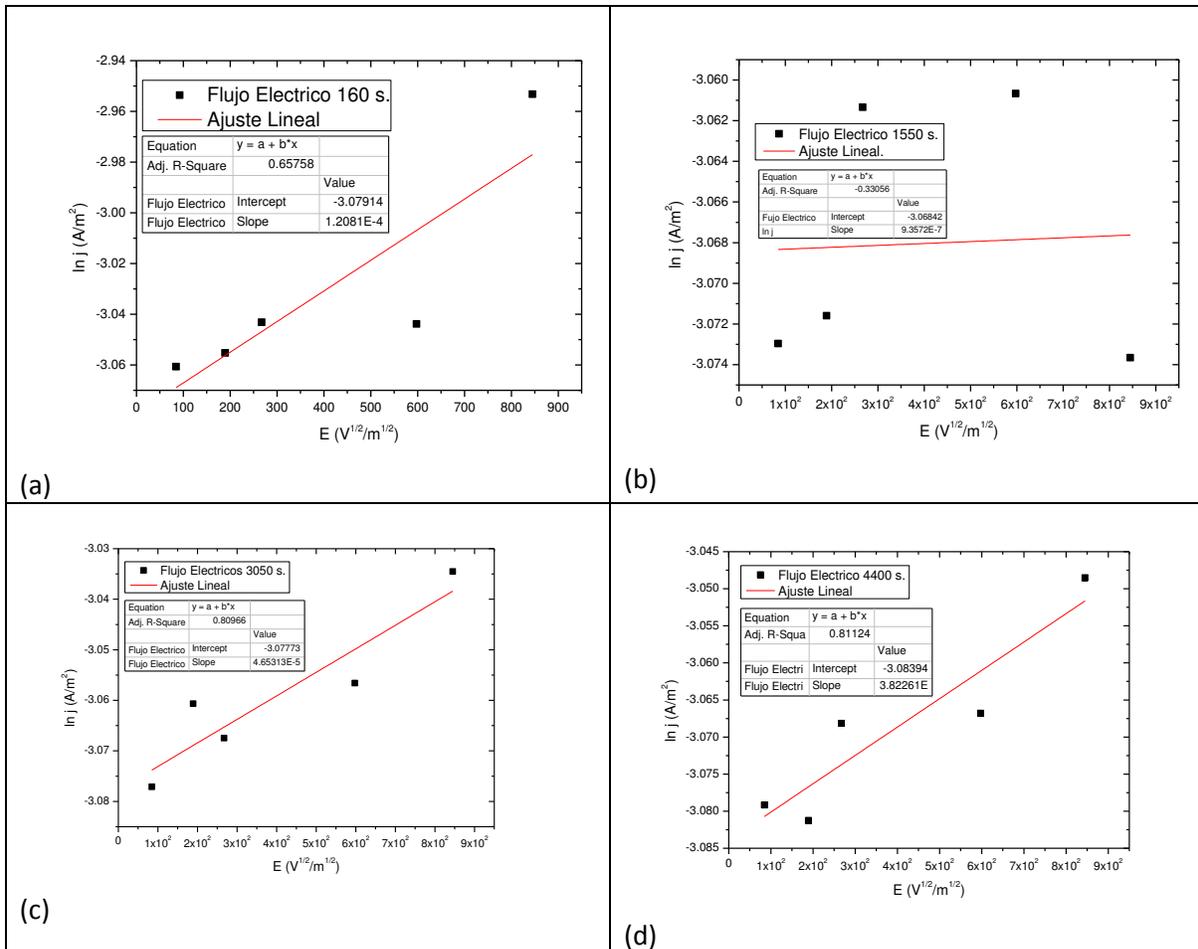


Figura 35. Efecto Schottky (a) 160 s, (b) 1550 s, (c) 3050 s, 4400 s.

Los datos obtenidos a 1550 segundos así como los datos para el análisis de efecto Schottky se muestra en la Gráfica 35 (b), en la cual se puede observar que existe un coeficiente de determinación de  $\sim 0.33$ , una pendiente de  $9.35 \times 10^{-7}$  y una ordenada al origen de -3.06.

Tomando en cuenta el coeficiente de determinación, podemos decir que la correlación de los datos con respecto a la línea recta propuesta es baja. Esto indica que en esta zona de la curva experimental a 1550 segundos del transcurso de la medición, no es posible identificar el mecanismo de conducción eléctrica por efecto Schottky.

Para el grafico construido para el valor temporal de 3050 segundos, figura 35 (c) podemos observar que el coeficiente de determinación tiene un valor de 0.80, lo cual indica una débil correlación de los datos graficados con la línea recta ajustada.

Tomando en cuenta estos valores podemos proponer el escenario donde la contribución de la intensidad de corriente eléctrica en esta etapa de la medición, 3050 segundos, no tiene una contribución de portadores de carga provenientes de la presencia del efecto Schottky.

Se debe mencionar que este tipo de mecanismo no es el único presente en esta etapa de la medición, sino que dado el análisis de los datos, se puede apreciar que el modelo matemático propuesto para el efecto Schottky no arroja valores que pueden asumir la presencia o contribución a la corriente eléctrica en el arreglo experimental.

De manera similar, cuando se analiza la medición en el siguiente valor temporal, 4400 segundos, figura 35 (d), donde se tiene un coeficiente de determinación de 0.81, se puede observar un aumento de la correlación de los datos con el modelo de ajuste de línea recta. Sin embargo, no se puede suponer una aparente contribución del efecto Schottky al tiempo 4400 segundos.

En base a los resultados obtenidos y mostrados en la figura 35, se establece que en esta primera sección de la figura 34, que el mecanismo de conducción no es controlado por el efecto Schottky.

## Análisis para la Ecuación de Fowler – Nordheim (0- x10<sup>3</sup> segundos)

Se realizó de manera similar a los anteriores, el análisis de datos obtenidos de las curvas de corriente vs voltaje para determinar la presencia de mecanismos controlados por la interfase a partir de la ecuación de Fowler – Nordheim.

Se obtuvieron los puntos mostrados en la Grafica 36, los cuales fueron graficados en términos de  $\ln(J/E^2)$  y del inverso del campo eléctrico ( $1/E$ ).

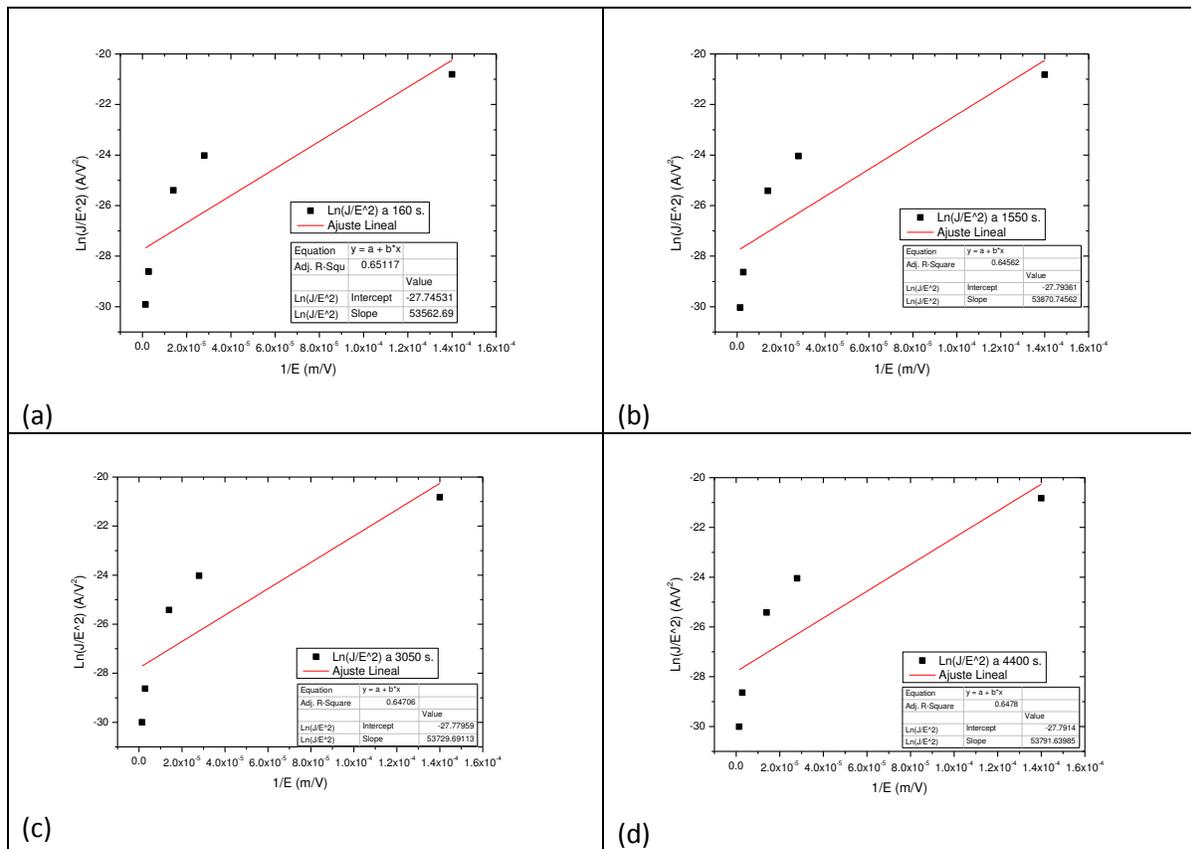


Figura 36. Efecto Fowler-Nordheim (a) 160 s, (b) 1550 s, (c) 3050 s, 4400 s.

Esto genera como resultado los graficos de la figura 36, en los cuales se muestran en negro los puntos obtenidos de las curvas de intensidad de corriente eléctrica vs voltaje. De manera similar a lo realizado con el estudio del efecto Schottky, se realiza una regresión lineal con el modelo de una línea recta, en color rojo.

En los recuadros de la figura 36 se muestran los datos del ajuste al modelo lineal. Estos recuadros son análogos a los mostrados en la sección de efecto Schottky, muestra el coeficiente de determinación ( $r^2$ ), los valores de la pendiente y de la ordenada al origen.

Para la gráfica en particular, a 160 segundos (figura 36(a)), se muestra un coeficiente de determinación de  $\sim 0.65$ , esto nos indica el grado de relación que tienen los puntos graficados con el modelo lineal ajustado. También nos muestra que dado la baja relación que tienen los datos con el ajuste propuesto no es posible identificar la contribución de corriente eléctrica propuesta en la ecuación de Fowler –Nordheim.

Para el valor temporal de 1550 segundos.

Los datos obtenidos de las curvas de intensidad de corriente eléctrica vs voltaje al tiempo de 1550 segundos se muestran en la Figura 36 (b), al igual que para los anteriores análisis los datos de la regresión lineal se encuentran en el recuadro del gráfico.

El coeficiente de determinación para este caso es de  $\sim 0.64$  lo que muestra una baja relación de los puntos graficados con respecto al modelo lineal propuesto mediante la técnica de mínimos cuadrados.

En este caso, no es posible identificar el mecanismo de conducción de Fowler-Nordheim mediante esta técnica.

Para el valor temporal de 3050 segundos.

Como en las mediciones anteriores, los datos obtenidos a los 3050 segundos se muestran en la Figura 36 (c).

El coeficiente de determinación para el ajuste por mínimos cuadrados lineal de los puntos es de  $\sim 0.64$  lo cual indica una débil relación de los mismos con la línea recta mostrada en rojo.

Esto nos indica que no podemos identificar el efecto Fowler – Nordheim en la medición a este tiempo.

Para el valor temporal de 4400 segundos.

Los puntos obtenidos para el tiempo de 4,400 segundos, se muestra en la Figura 36(d). En rojo se muestra la regresión lineal aplicada a estos puntos mediante la técnica de mínimos cuadrados.

El coeficiente de determinación para este ajuste es de  $\sim 0.64$  lo que indica una débil relación de los puntos graficados con el ajuste.

A este tiempo tampoco es posible identificar efecto Fowler – Nordheim mediante ésta técnica.

En base a los resultados anteriores, podemos establecer que el mecanismo de conducción eléctrica en las muestras analizadas no corresponde a un mecanismo controlado por la interfase.

#### Para mecanismos controlados por el volumen.

Se analizaron los datos obtenidos de las curvas de corriente vs voltaje para identificar mecanismos de conducción de corriente eléctrica determinados por el volumen de la muestra.

Para el valor de 160 segundos.

Se obtuvieron los puntos mostrados en la Tabla 3, los cuales fueron graficados en términos del logaritmo de la densidad de corriente ( $\text{Log } J$ ) y del logaritmo de los valores de los voltajes aplicados ( $\text{Log } V$ ).

Esto genera un gráfico logarítmico donde muestran, en color negro, los puntos obtenidos de las curvas de intensidad de corriente eléctrica vs voltaje. De manera similar a lo realizado en el análisis de mecanismos controlados por la interfase, se calcula una regresión lineal por medio de la técnica de mínimos cuadrados. En la Figura 37 se muestran los gráficos a los tiempos analizados.

En la Figura 37 (a) se muestran los punto obtenidos para el tiempo de 160 segundos, en color rojo se dibuja la regresión lineal. En el recuadro se muestran los datos de la regresión lineal. El coeficiente de determinación para este tiempo es de  $\sim 0.41$ , lo que indica una baja relación de los datos con la línea propuesta para el ajuste.

Esto nos indica que no es posible determinar, mediante ésta técnica y a éste tiempo, la presencia de procesos de conducción eléctrica mediante procesos controlados por el volumen en la muestra.

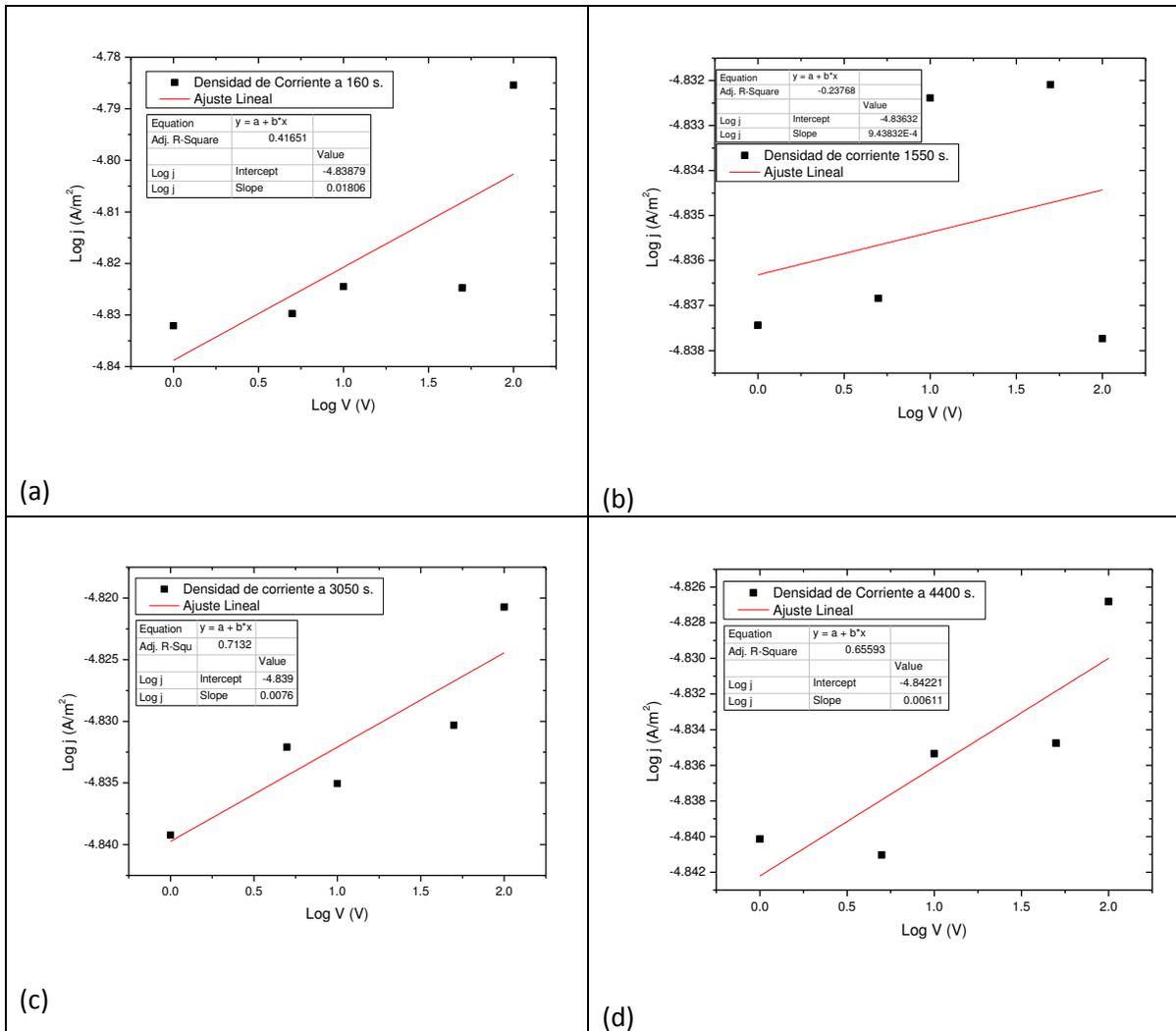


Figura 37. Mecanismos de conducción eléctrica controlados por el volumen al tiempo de 160 s, (b) 1550 s, (c) 3050 s, 4400 s.

Para el valor temporal de 1,550 segundos

La figura 37(b) muestra los puntos obtenidos de las curva de intensidad de corriente eléctrica vs voltaje al tiempo de 1,550 segundos. En rojo se muestra la regresión lineal realizado por mínimos cuadrados.

En este caso se muestra un coeficiente de determinación de  $\sim 0.23$  lo cual muestra una débil relación de los datos con respecto al ajuste propuesto.

Dada la baja relación de los datos con el ajuste, a este tiempo de la medición no es posible identificar mediante esta técnica mecanismos de conducción eléctrica controlados por el volumen en la muestra analizada.

Para el valor temporal de 3,050 segundos

En la figura 37 (c) se muestran los datos para el valor temporal de 3,050 segundos obtenidos de las curvas de intensidad de corriente eléctrica vs voltaje. Los puntos se muestran en color negro. Se realizó una regresión lineal con un modelo de línea recta mediante la técnica de mínimos cuadrados.

El ajuste resultante se muestra en color rojo. Los errores y datos del ajuste se localizan en el recuadro de la grafica. El coeficiente de determinación para esta prueba es de  $\sim 0.71$  lo cual indica una débil relación de los datos graficados con la regresión lineal propuesta mediante el método de mínimos cuadrados.

Esto indica que no es posible identificar procesos de conducción eléctrica controlada por el volumen de la muestra a este valor temporal de la prueba realizada.

Para el valor temporal de 4,400 segundos

Se realizó de manera análoga el análisis de datos obtenidos a 4,400 segundos de las curvas de intensidad de corriente eléctrica vs voltaje, los cuales se muestran en la Figura 37 (d).

Se realizó una regresión lineal mediante la técnica de mínimos cuadrados con el modelo de línea recta, el cual se muestra en color rojo. Los datos del ajuste se reportan en el recuadro del gráfico.

El coeficiente de determinación para este ajuste tiene un valor de  $\sim 0.65$ , lo cual indica una débil relación de los puntos graficados con la regresión lineal propuesta. Lo cual muestra que no se identifican procesos de conducción eléctrica determinados por el volumen de la muestra en este valor temporal de la prueba.

### Conclusiones de la primera sección de las curvas experimentales.

En esta primera sección de las curvas experimentales no se identifica el mecanismo de conducción eléctrica controlado por la interfase.

Los mecanismos controlados por el volumen de las muestras no son apreciables en esta sección de las curvas, o por lo menos mediante las técnicas utilizadas en este trabajo, no son posibles de identificar.

Al inicio de la medición y hasta los 1,550 segundos, no fue posible identificar mecanismos de conducción eléctrica controlados por la interfase ni controlados por el volumen. Muy probablemente este comportamiento es un reflejo de que la contribución simultánea de ambos fenómenos (interfase y volumen) es demasiado compleja, razón por la cual con los análisis realizados no es posible identificarlos.

	160 s.	1550 s.	3050 s.	4400 s.
Schottky	X	X	X	X
Fowler - Nordheim	X	X	X	X
Volumen	X	X	X	X

*Tabla 3. Resumen de la primera sección de tiempo para curvas obtenidas experimentalmente.*

### Análisis de la segunda sección de curvas experimentales ( $5 \times 10^3$ a $10 \times 10^3$ s)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la segunda sección (sección no sombreada) de la Figura 38.

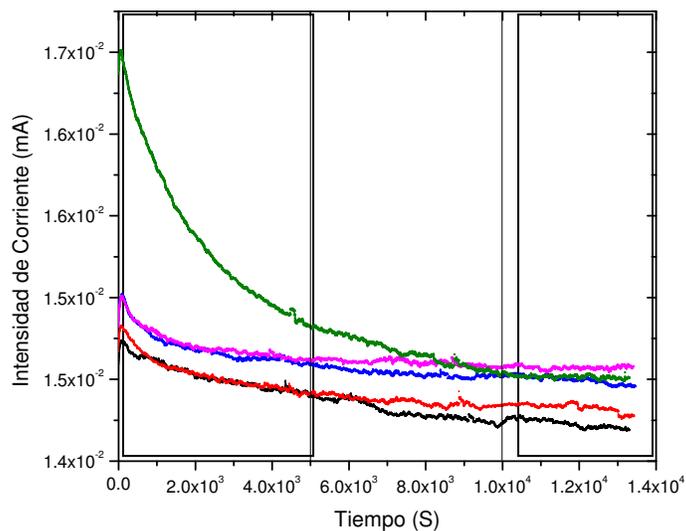


Figura 38. Segunda sección de tiempo analizado 0 a  $5 \times 10^3$  segundos.

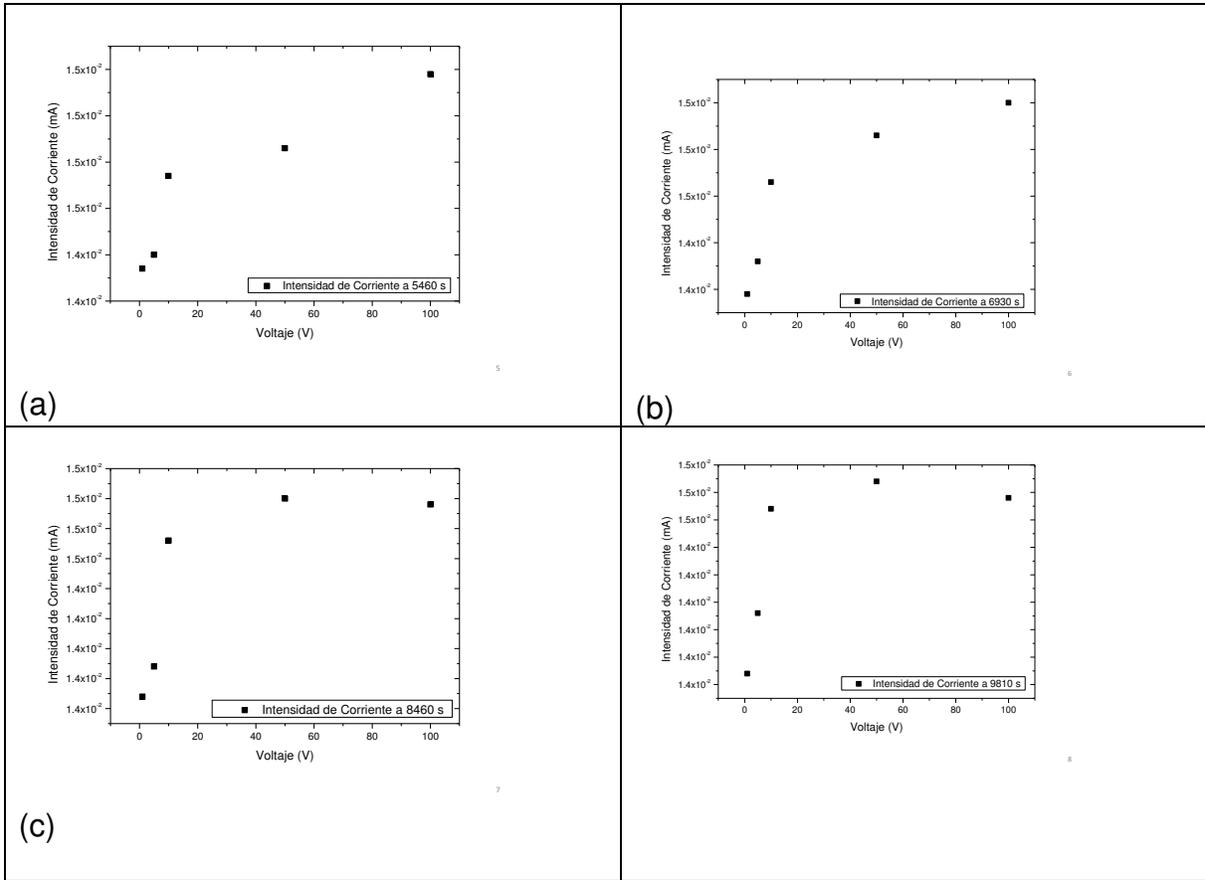


Figura 39. Curvas de Intensidad de corriente eléctrica vs voltaje para la segunda sección, de  $5 \times 10^3$  segundos a  $10 \times 10^3$  s.

Para mecanismos controlados por la interfase, Efecto Schottky.

Los datos adquiridos para la segunda sección de las curvas experimentales se muestran en la Figura 40. A los 5460 segundos, Figura 40 (a), muestran un coeficiente de determinación de  $\sim 0.88$ . Analizando la tendencia de los datos se puede inferir un comportamiento que se asemeja al efecto Schottky a este tiempo.

Para la medición a los 6,930 segundos, Figura 39 (b), el coeficiente de determinación tiene un valor de  $\sim 0.83$  el cual no permite asegurar la presencia del efecto Schottky. Este tiempo corresponde aproximadamente a la mitad de la duración de las mediciones experimentales.

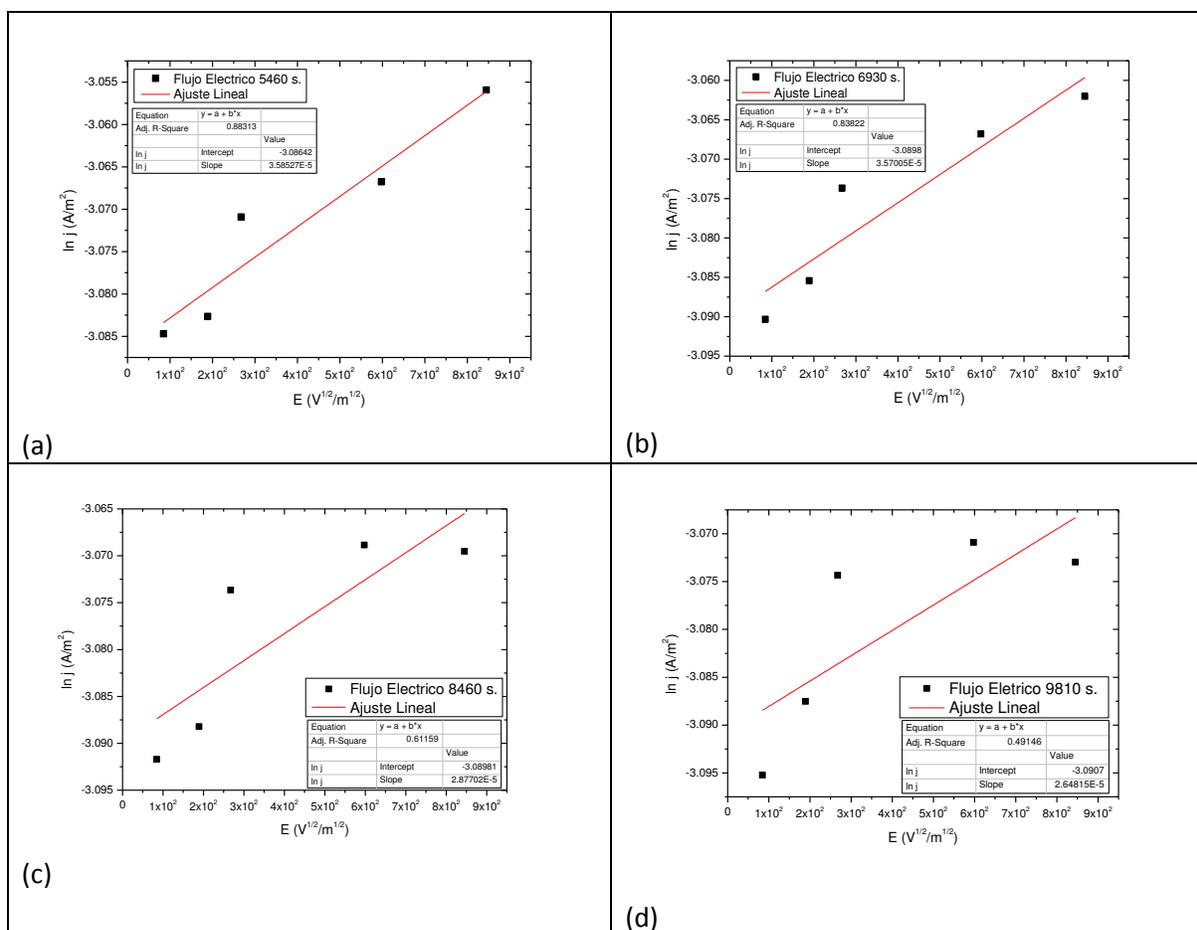


Figura 40. Efecto Schottky (a) 5,460 s, (b) 6,930 s, (c) 8,460 s, 9,810 s.

Esto indica que no es posible observar el efecto Schottky a este tiempo (6,930 segundos). Es decir, los datos obtenidos matemáticamente a partir del empleo del modelo teórico para el efecto Schottky no nos permite identificar su presencia a este tiempo en las mediciones experimentales.

A continuación, para el tiempo de 8460 segundos, Figura 39 (c), el coeficiente de determinación tiene un valor de  $\sim 0.61$  lo cual es muestra una baja correlación de los datos con respecto a un ajuste por mínimos cuadrados a una línea recta. En este punto de la medición nos es posible determinar que no se observa efecto Schottky.

Finalmente, para los datos tomados de las curvas de intensidad de corriente vs voltaje al tiempo de 9,810 segundos, podemos notar un coeficiente de determinación de  $\sim 0.49$ , Figura 39 (d), análogamente se hace el análisis de la anterior medición. Tomando en cuenta que es bajo, podemos inferir que tampoco en este tiempo de la medición experimental el mecanismo de conducción eléctrica en el material que estamos analizando está controlado o determinado por el efecto Schottky.

#### Análisis para Fowler – Nordheim correspondiente a la segunda sección.

Siguiendo con los mecanismos de conducción eléctrica determinados por la interfase, analizamos las mediciones de la segunda sección de la medición, en el intervalo que va de  $5 \times 10^3$  segundos a  $10 \times 10^3$  segundos, con la ecuación de Fowler- Nordheim.

Para el tiempo de 5,460 segundos, se presenta la Figura 41 (a), el cual muestra los datos de las cinco curvas de corriente vs voltaje a dicho tiempo. Al realizar una regresión lineal por mínimos cuadrados se encontró un coeficiente de determinación con valor de  $\sim 0.64$ , esto indica una baja correlación de los datos evaluados con respecto al modelo matemático de una recta.

Esto indica que a este tiempo, de 5,460 segundos, no es posible afirmar que se presenten efectos de tunelamiento en el material, de forma más precisa, en caso de que se presente efecto túnel a este tiempo, no es posible identificar que este proceso de conducción eléctrica contribuya a la corriente en el montaje propuesto.

Para el segundo tiempo de esta sección, los datos de las curvas de intensidad de corriente eléctrica vs voltaje al tiempo de 6930 segundos, se construye la Figura 41 (b), al que aplicamos un ajuste de mínimos cuadrados lineal obtenemos un coeficiente de determinación de  $\sim 0.64$ , muy parecido al del tiempo anterior. Haciendo el análisis análogo, no es posible determinar que los efectos atribuidos al tunelamiento de portadores de carga estén presentes en esta etapa de la medición o que contribuyan de manera significativa a la corriente medida.

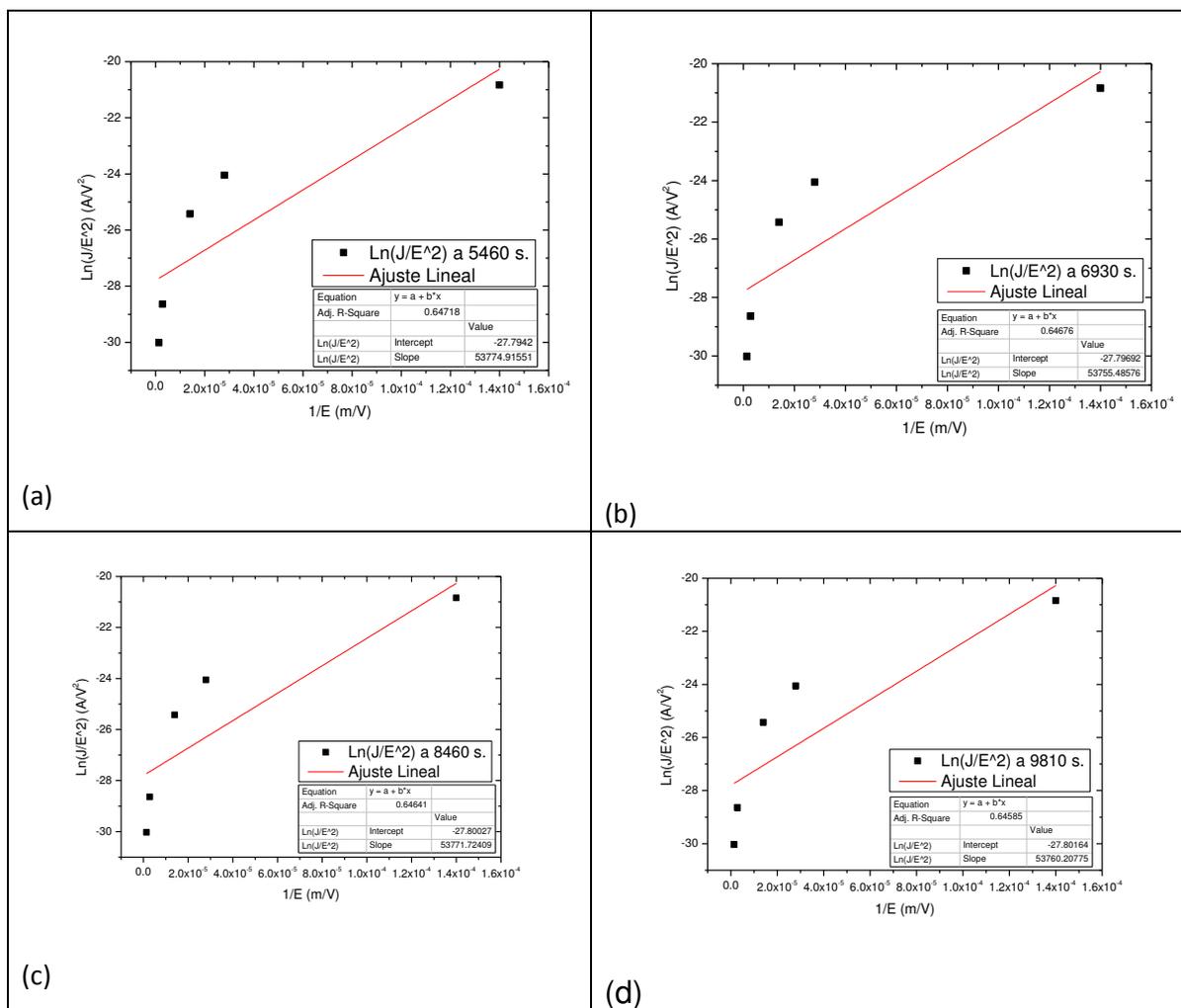


Figura 41. Efecto Fowler-Nordheim (a) 5460 s, (b) 6930 s, (c) 8460 s, 9810 s.

Con los datos de las curvas de intensidad de corriente eléctrica vs voltaje se obtuvieron los datos de las cinco curvas al tiempo de 8,460 segundos. Se introdujeron en la ecuación de Fowler – Nordheim, con los datos obtenidos se realizó la figura 41 (c). A estos datos se les aplicó una regresión lineal por mínimos cuadrados para encontrar su correlación con una línea recta.

El coeficiente de determinación para este ajuste por mínimos cuadrados es de  $\sim 0.64$ , es menor al de los dos tiempos anteriores, por lo cual tampoco es posible identificar la presencia de efectos relacionados con las ecuaciones de Fowler –Nordhem.

Para los valores evaluados en la ecuación de Fowler-Nordheim al tiempo de 9,810 segundos se obtiene la Figura 41 (d). A los valores obtenidos, al igual que en los anteriores, se les aplica una regresión lineal por mínimos cuadrados.

El coeficiente de determinación es de  $\sim 0.64$ , esto indica que a este tiempo no se presentan efectos relacionados con tunelamiento de portadores de carga.

#### Análisis para mecanismos de conducción controlados por el volumen.

Para ésta sección temporal, se tomaron los datos correspondientes de la tabla 3 y se analizaron con los modelos matemáticos que describen los mecanismos de conducción eléctrica controlada por el volumen de la muestra.

Para el primer tiempo de esta sección temporal, 5,460 segundos, se analizaron los datos obtenidos de las curvas de intensidad de corriente eléctrica vs voltaje. Se introdujeron los datos en las ecuaciones que determinan los mecanismos de conducción eléctrica controlados por el volumen de la muestra.

Estos datos se presentan en la Figura 42 (a). A continuación se realizó un ajuste por mínimos cuadrados lineal para determinar la correlación de los datos con respecto a una línea recta.

El coeficiente de determinación obtenido fue de  $\sim 0.85$ . Este valor nos indica una correlación importante de los datos con respecto a una línea recta, lo cual muestra, en este gráfico logarítmico que la conducción eléctrica a este tiempo, 5,460 segundos, está mayormente determinada por mecanismos controlados por el volumen de la muestra.

De manera análoga al análisis anterior se realizó el procedimiento para el tiempo de 6,930 segundos, se obtienen los datos de todas las curvas de intensidad de corriente vs voltaje, se manipulan de acuerdo a las ecuaciones que determinan la conducción eléctrica que es propiciada por el volumen de la muestra y se grafican. La Figura 42(b) muestra estos puntos así como la regresión lineal que se aplicó.

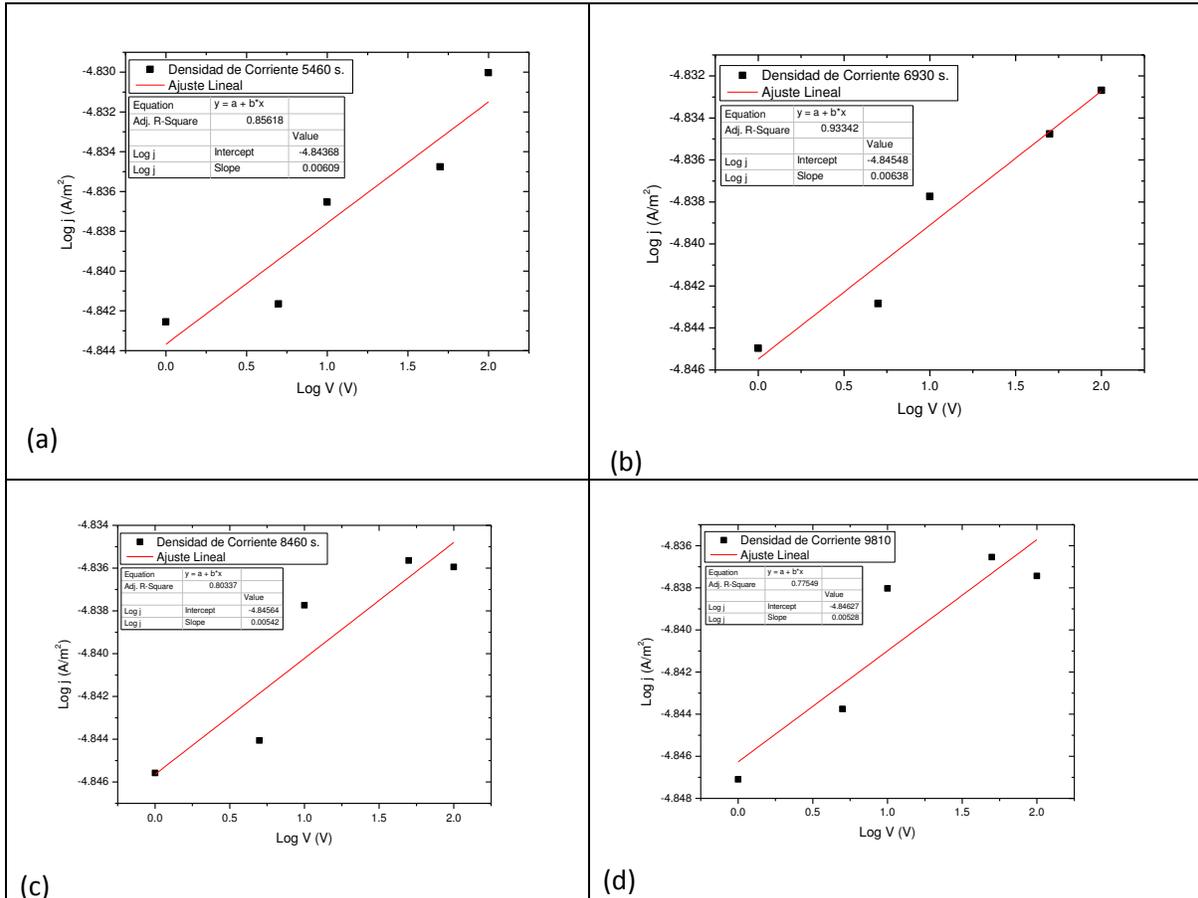


Figura 42. Mecanismos de conducción eléctrica controlados por el volumen al tiempo de (a) 5460 s, (b) 6930 s, (c) 8460 s, 9810 s

El coeficiente de determinación fue de  $\sim 0.93$ . Este coeficiente indica que la correlación entre los datos obtenidos y un modelo lineal es fuerte. Lo cual indica, dada la tendencia del comportamiento de los datos obtenidos, que el mecanismo de conducción eléctrica predominante a los 6,930 segundos está controlado por el volumen de la muestra analizada.

El siguiente tiempo a analizar, 8,460 segundos, a partir de las curvas corriente vs voltaje se obtienen los datos para posteriormente introducirlos en la ecuaciones para mecanismos de conducción eléctrica determinados por el volumen y graficarlos, se obtiene la Figura 42 (c).

En éste gráfico logarítmico se añade un ajuste por mínimos cuadrados con el modelo de una línea recta y se analiza la correlación que tienen los puntos con respecto al modelo. El coeficiente de determinación para estos datos con respecto a una línea recta es de  $\sim 0.80$ , lo cual hace suponer que los efectos determinados por el volumen no son predominantes a este tiempo en las mediciones experimentales.

Finalmente para el tiempo de 9,810 segundos, se obtuvieron los datos de las curvas de intensidad de corriente vs voltaje, se introdujeron en las ecuaciones que describen los mecanismos de conducción eléctrica determinados por el volumen y se obtuvo la Figura 42 (d).

Se aplicó un ajuste de mínimos cuadrados lineal, el coeficiente de determinación que se obtuvo tiene un valor de  $\sim 0.77$ . Esto no indica, que el mecanismo que predomina a este tiempo, 9,810 segundos, es el controlado por el volumen de la muestra.

### Conclusiones del Análisis de la Segunda parte de las curvas experimentales.

Se puede identificar que al inicio de esta sección, al tiempo de 5,460 segundos se observa la presencia mecanismos determinados por la interfase. Aunque también en este tiempo las ecuaciones que describen el mecanismo de conducción al interior de la muestra indican que este fenómeno se presenta.

Esto indica que en este tiempo, 5,460 segundos, se pueden identificar ambos mecanismos de conducción.

Los mecanismos controlados por la interfase no se vuelven a presentar en los tiempos posteriormente estudiados en esta sección. El análisis matemático indica que no es posible identificar estos mecanismos en los siguientes tiempos estudiados en esta sección temporal de las curvas experimentales.

En los siguientes tiempos estudiados (6,930 segundos y 9,810 segundos) es predominante la presencia de de mecanismos controlados por el volumen. Los ajustes de los datos obtenidos de las curvas indican una gran correlación de los datos con los modelos propuestos.

Esto lleva a proponer, que en el primer tiempo estudiado se manifiestan mecanismos controlados por la interfase y por el volumen. Pero a tiempos posteriores dentro de esta sección predominan los mecanismos de conducción controlados por el volumen de las muestras y no por la interfase.

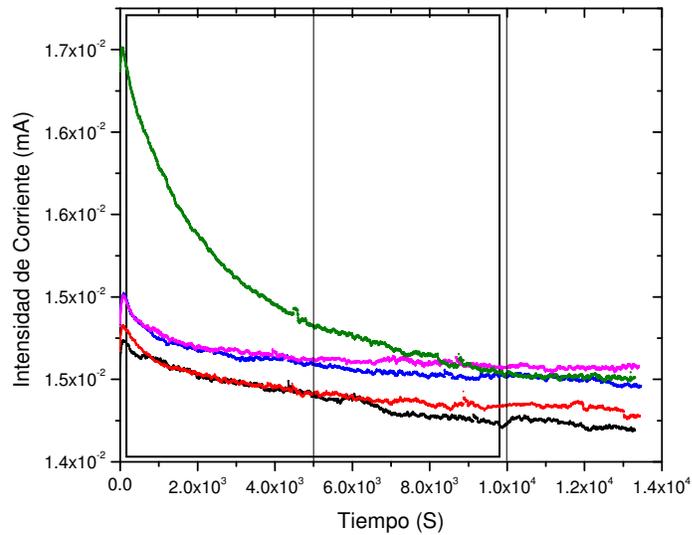
	5460 s.	6930 s.	8460 s.	9810 s.
Schottky	SI	X	X	X
Fowler - Nordheim	X	X	X	X
Volumen	SI	SI	X	X

*Tabla 4. Resumen de la segunda sección de tiempo para curvas obtenidas experimentalmente.*

### Análisis de la tercera sección de curvas experimentales

( $10.21 \times 10^3$  a  $13.02 \times 10^3$  s)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la tercera sección de la Figura 43 y que corresponden a la sección o sombreada de esta figura.



*Figura 43. Curvas de Intensidad de corriente eléctrica vs voltaje para la tercera sección, de  $10.21 \times 10^3$  s a  $13.02 \times 10^3$  s.*

Las curvas experimentales I vs V correspondientes a este tercer intervalo se presentan en la Figura 44.

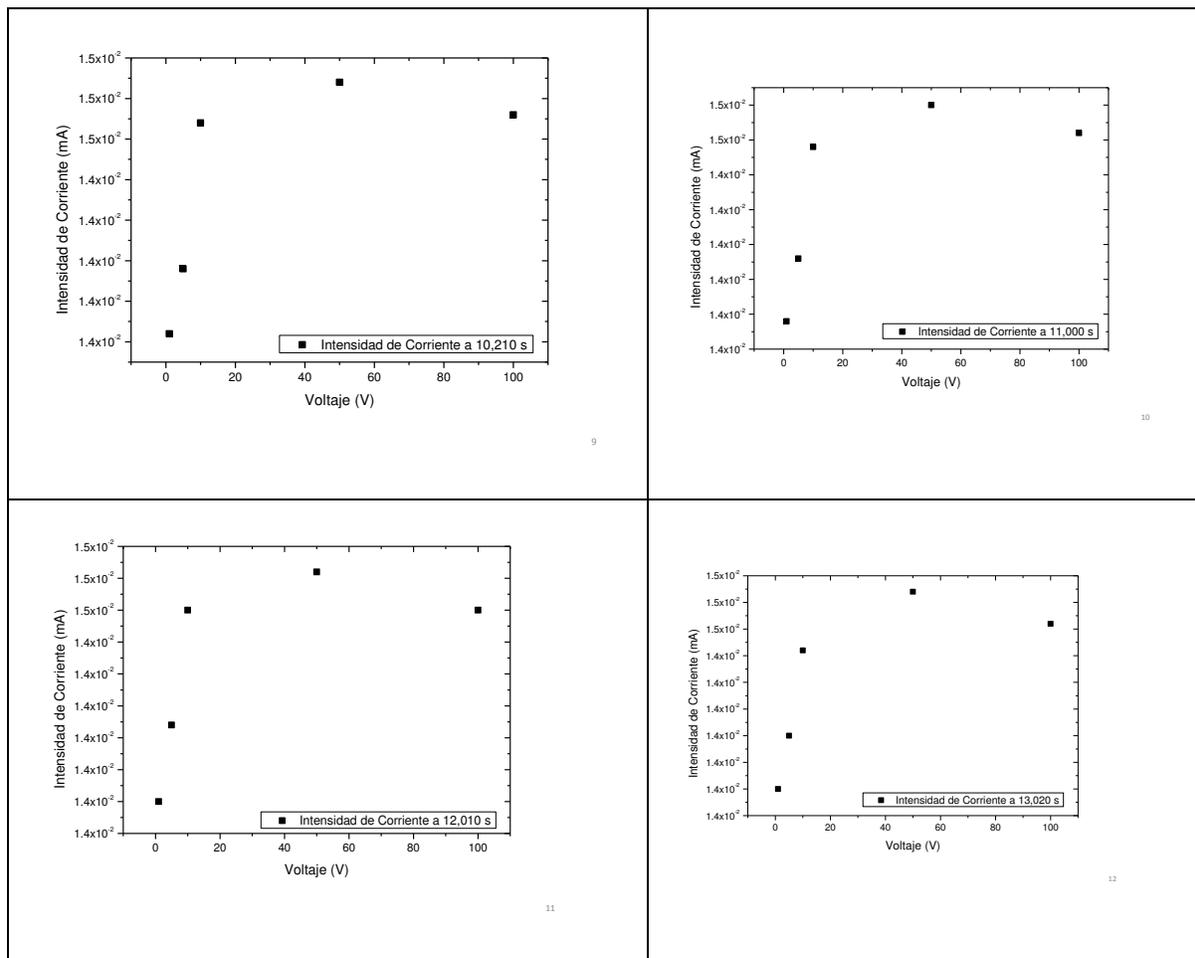


Figura 44. Curvas de Intensidad de corriente eléctrica vs voltaje para la tercera sección, de  $10.21 \times 10^3$  s a  $13.02 \times 10^3$  s.

Para mecanismos controlados por la interfase, efecto Schottky.

Al analizar los datos obtenidos de las curvas de intensidad de corriente vs voltaje al tiempo 10,210 e introducirlos en el modelo que describe el efecto Schottky obtenemos la figura 45 (a), se aplicó un ajuste por mínimos cuadrados a los datos para saber la correlación con respecto a una línea recta, el coeficiente de determinación tiene un valor de  $\sim 0.46$ . Este coeficiente indica que la correlación entre los datos y el modelo de una línea recta es baja.

Dada la baja correlación de los datos con respecto a una línea recta podemos decir que el efecto Schottky no se presenta a este tiempo.

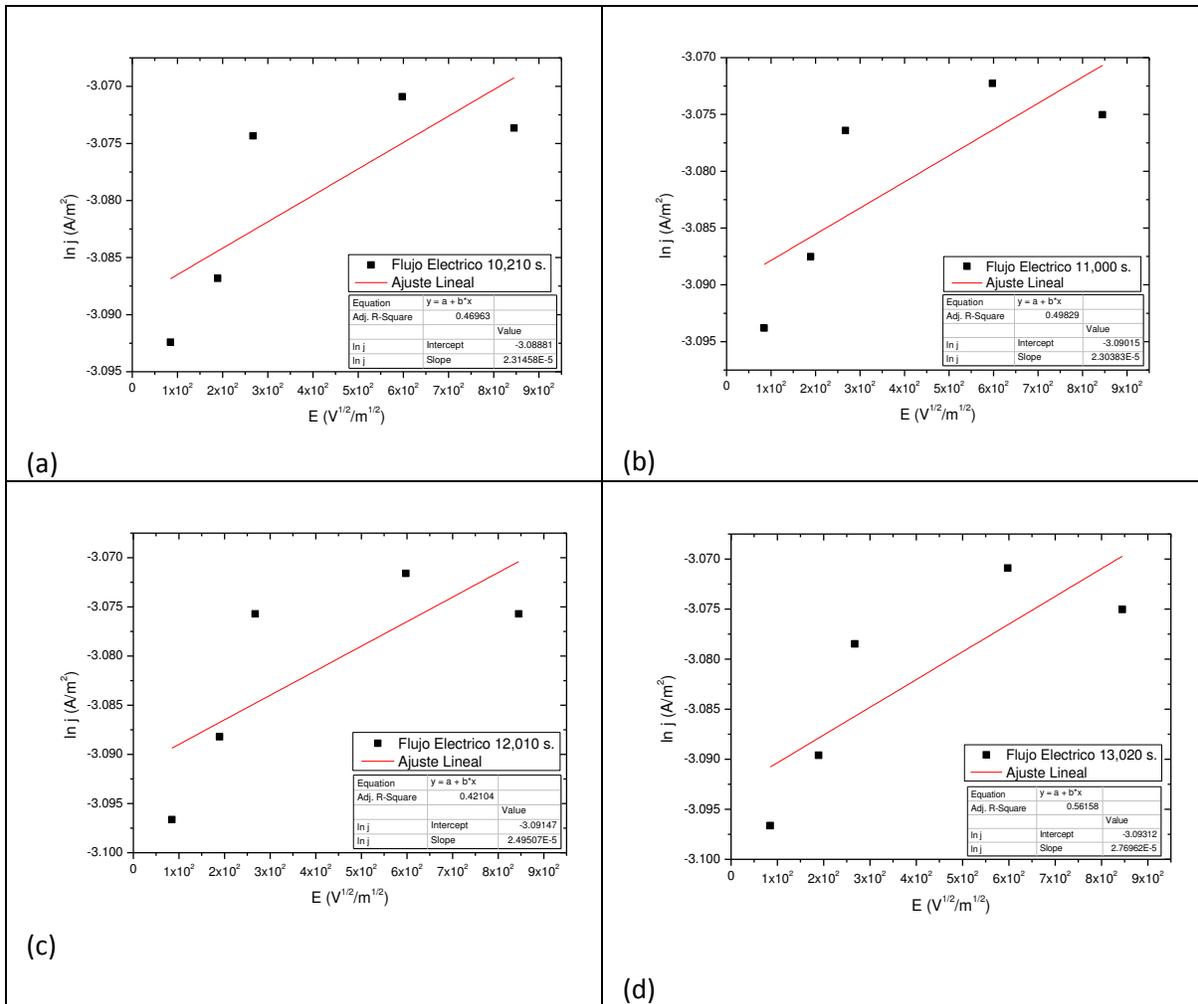


Figura 45. Efecto Schottky (a) 10,210 s, (b) 11,000 s, (c) 12,010 s, 13,020 s.

Para los datos al tiempo de 11,000 segundos, se obtuvieron los datos de las cinco curvas de intensidad de corriente vs voltaje y se analizaron con el modelo que describe el efecto Schottky, se construyó la figura 45 (b) para su estudio. Se les aplicó un ajuste por mínimos cuadrados para conocer la correlación que tiene con respecto a una línea recta. El valor del coeficiente de determinación es de  $\sim 0.49$ .

Al igual que en la medición anterior, el efecto Schottky no se encuentra presente a este tiempo, esto se debe a que el análisis de datos no se ajusta al comportamiento matemático que describe este fenómeno.

La siguiente medición a 12,010 segundos arroja los mismos resultados que la medición anterior. Al graficar los datos obtenidos de las curvas de intensidad de corriente vs voltaje a 12,010, graficarlos y hacer un ajuste por mínimos cuadrados a un modelo lineal, se obtienen la Figura 45 (c). El coeficiente de correlación tiene un valor de  $\sim 0.42$ . Esto indica que no se presenta efecto Schottky a este tiempo.

Por último, en ésta sección, para los valores obtenidos al tiempo de 13,020 segundos de las curvas de intensidad de corriente vs voltaje fueron introducidos al modelo matemático que describe el efecto Schottky se obtiene la Figura 45 (d). A estos datos se les aplica un ajuste por mínimos cuadrados. Se ajustan a un modelo lineal. El valor del coeficiente de determinación es de  $\sim 0.56$ . Este valor muestra una correlación baja de los datos con respecto a una línea recta. Esto indica que el efecto Schottky no está presente a este tiempo.

#### Análisis para Fowler – Nordheim correspondiente a la tercera sección.

Para el final de la tercera sección fueron analizados los datos obtenidos a partir de la Tabla 3 para los tiempos correspondientes. Éstos datos fueron analizados mediante el modelo matemático que describe el efecto Fowler – Nordheim.

Para el primer tiempo de ésta sección e introducir los valores obtenidos de las curvas de intensidad de corriente vs voltaje al tiempo de 10,210 segundos en la ecuación de Fowler – Nordheim se obtiene la Figura 46 (a). A estos datos se les aplica un ajuste por mínimos cuadrados, ajuste se hace con respecto a una línea recta. El coeficiente de determinación cuyo valor es de  $\sim 0.64$ . Lo cual indica una débil correlación de los datos con respecto a una línea recta.

Dado que los datos no cumplen con el comportamiento que predicen los modelos matemáticos correspondientes al comportamiento de tunelamiento se puede afirmar que a este tiempo no es posible identificar la presencia de este efecto en el montaje propuesto.

A continuación, con datos de las curvas de intensidad de corriente vs voltaje al tiempo de 11,000 segundos se introdujeron a la ecuación de Fowler-Nordheim y se obtiene la figura 46 (b). Al igual que en casos anteriores para analizar el comportamiento de los datos, se aplica un ajuste por mínimos cuadrados. El valor del coeficiente de determinación es de  $\sim 0.64$ . Esto indica que a este tiempo no se presenta efecto de tunelamiento.

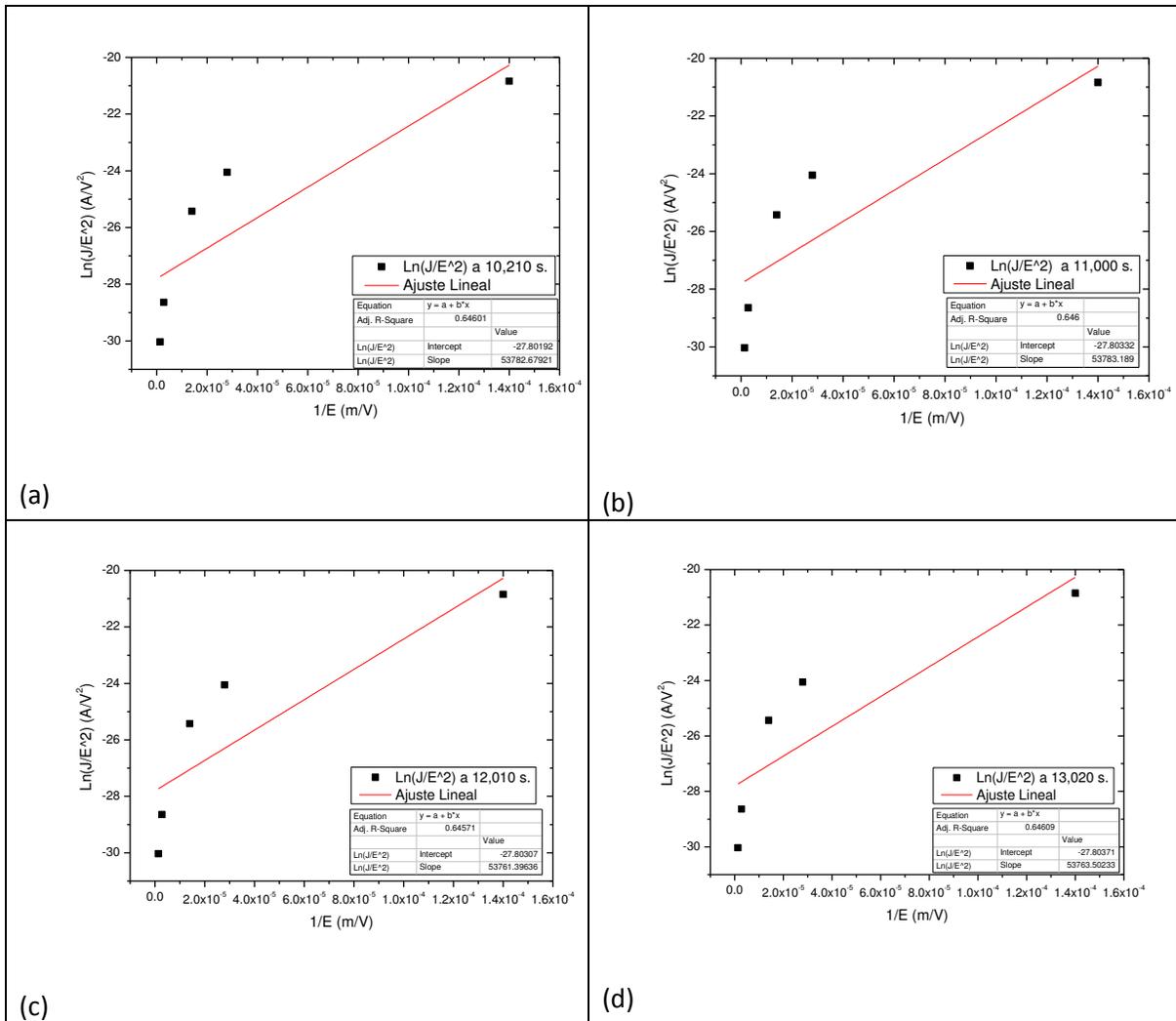


Figura 46. Fowler-Nordheim (a) 10,210 s, (b) 11,000 s, (c) 12,010 s, 13,020 s.

Los datos de obtenidos de las curvas de intensidad de corriente vs voltaje a los 12,010 segundos se introdujeron a la ecuación de Fowler – Nordheim para evaluar la presencia del efecto túnel a este tiempo. Los datos se muestran en la figura 46 (c). Seguido a esto se les aplicó un ajuste por mínimos cuadrados lineal para encontrar la correlación de los datos con dicho modelo.

El valor del coeficiente de determinación es de  $\sim 0.64$  lo cual indica una baja correlación de los datos a un modelo lineal. Esto indica que los datos no se ajustan al modelo que describe la ecuación de Fowler-Nordheim.

A este tiempo no es posible identificar el mecanismo de conducción por tunelamiento.

Por último, los datos de las curvas de intensidad de corriente vs voltaje al tiempo 13,020 segundos se introducen en la ecuación de Fowler-Nordheim y se obtiene la figura 46 (d), se realiza una regresión lineal por mínimos cuadrados. El valor para el coeficiente de determinación es  $\sim 0.64$ , esto indica una correlación débil con respecto al modelo lineal al cual se hizo el ajuste por mínimos cuadrados.

Este análisis nos indica que a este tiempo, 13,020 segundos, no está presente el mecanismo controlado por la interfase que describe la ecuación de Fowler – Nordheim.

#### Resultados obtenidos para el análisis de los mecanismos de conducción eléctrica controlados por el volumen.

Para finalizar ésta sección, se analizaron los datos obtenidos de las curvas corriente contra voltaje mediante los modelos matemáticos que describen los mecanismos de conducción controlados por el volumen, a continuación se presentan los resultados obtenidos.

Los datos obtenidos de las curvas de intensidad de corriente vs voltaje al tiempo de 10,210 segundos fueron introducidos en la ecuación que describe el mecanismo de conducción controlado por el volumen. Estos datos están representados en la Figura 47 (a). Se realizó una regresión lineal por mínimos cuadrados a dichos puntos. El valor del coeficiente de determinación es de  $\sim 0.74$ . Esto indica que la correlación de los datos con la línea recta no es fuerte.

En este caso, se puede observar que el mecanismo de conducción controlado por el volumen no está presente a este tiempo, 10,210 segundos.

Los datos obtenidos de las curvas de intensidad de corriente vs voltaje al tiempo de 11,000 segundos fueron introducidos en el modelo matemático que describe el mecanismo de conducción analizado. Los resultados se presentan en la figura 47 (b) el cual es un gráfico logarítmico.

A continuación, los datos fueron ajustados linealmente por medio la técnica de mínimos cuadrados. El valor del coeficiente de determinación que se obtuvo fue  $\sim 0.77$ . Este coeficiente indica que la correlación de los datos con respecto a una línea recta, al igual que al tiempo anterior, no es fuerte.

Esto indica que a este tiempo, 11,000 segundos, no es posible identificar si predominan los mecanismos de conducción controlados por el volumen.

El siguiente análisis se realizó con los datos de las curvas de intensidad de corriente vs voltaje al tiempo de 12,010 segundos. Los datos fueron introducidos en las ecuaciones que describen los mecanismos de conducción controlados por el volumen. En la Figura 47 (c) se muestran los datos obtenidos a manera de gráfico.

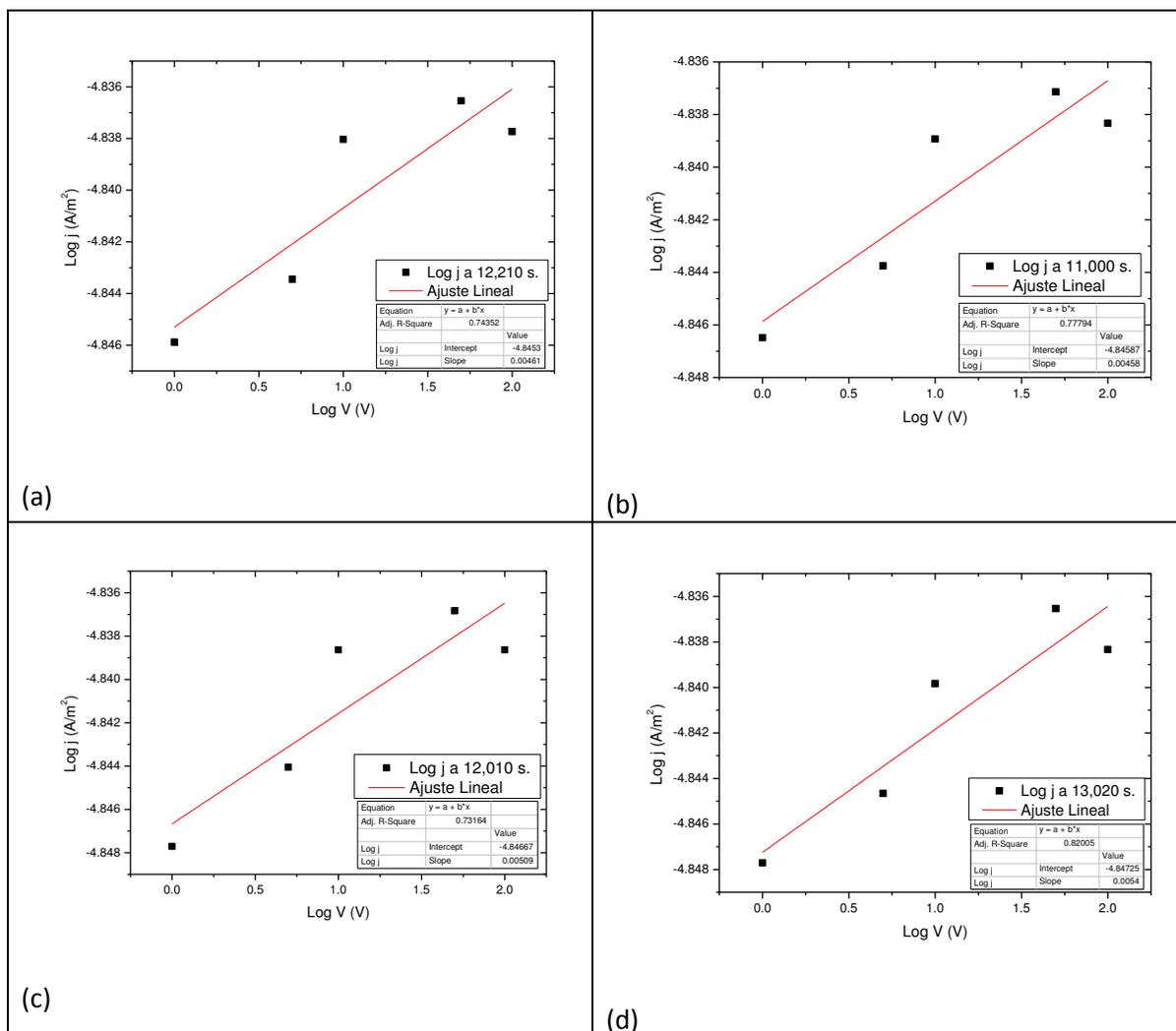


Figura 47. Mecanismos de conducción eléctrica controlados por el volumen al tiempo de (a) 10,210 s, (b) 11,000 s, (c) 12,010 s, 13,020 s.

A los datos se les realizó una regresión lineal por mínimos cuadrados, obteniendo un coeficiente de determinación con valor de  $\sim 0.73$ . Esto indica que entre los datos y el modelo no se establece una fuerte correlación.

Por último, para el análisis de mecanismos de conducción controlados por el volumen se tomaron los datos de las curvas de intensidad de corriente vs voltaje al tiempo de 13,020 segundos se introducen al modelo matemático que describe este fenómenos de conducción.

La figura 47 (d) muestra los datos obtenidos después de la manipulación, es un gráfico logarítmico. Al igual que a los anteriores tiempos estudiados se aplica una regresión lineal por mínimos cuadrados del cual se desprende un coeficiente de determinación es  $\sim 0.82$ .

Esto indica que los mecanismos de conducción predominantes en esta etapa de la medición experimental son controlados por el volumen.

### Conclusiones del Análisis de la tercera parte de las curvas experimentales.

A manera de conclusión del análisis para la tercera sección de las curvas experimentales, se establece lo siguiente. En ésta tercera sección podemos observar que los mecanismos de conducción controlados por la interfase no son predominantes o no se pueden observar con las técnicas empleadas en este trabajo, los análisis numéricos que se realizaron, para efecto Schottky y ecuación de Fowler–Nordheim, no muestran el comportamiento descrito por los modelos matemáticos que explican estos fenómenos.

Podemos notar que a lo largo de los tiempos estudiados en esta tercera sección, los análisis matemáticos indican que los mecanismos de conducción muestran una tendencia a ser controlados por el volumen de las muestras analizadas. Dicho en otras palabras es la orientación de dipolos eléctricos bajo la acción de un campo eléctrico externo quien determina la magnitud de la intensidad de corriente eléctrica en la muestra.

Sin embargo, dado que el análisis describe la generalidad de los mecanismos controlados por el volumen, no es posible identificar qué mecanismos específicos están presentes. Puede ser un solo mecanismo o una combinación de mecanismos inherentes al volumen del material en estudio.

	10,210 s.	11,000 s.	12,010 s.	13,020 s.
Schottky	X	X	X	X
Fowler – Nordheim	X	X	X	X
Volumen	X	X	X	SI

*Tabla 5. Resumen del tercer intervalo de tiempo para curvas obtenidas experimentalmente.*

## **Resultados del Análisis de Fourier**

Con la finalidad de evaluar el carácter resistivo y capacitivo del material analizado, los datos experimentales de  $I$  vs  $t$ , deberían ser sometidos a una transformada de Fourier. Sin embargo, debido a la variación que se tiene de los datos experimentales y con la finalidad de facilitar los cálculos, eliminar frecuencias indeseadas, así como minimizar los errores que podrían aparecer cuando se aplica la transformada rápida de Fourier (ver Anexo 1), fue necesario, para fines de cálculo, realizar un ajuste tomando en cuenta un modelo matemático análogo al modelo de Carreau.

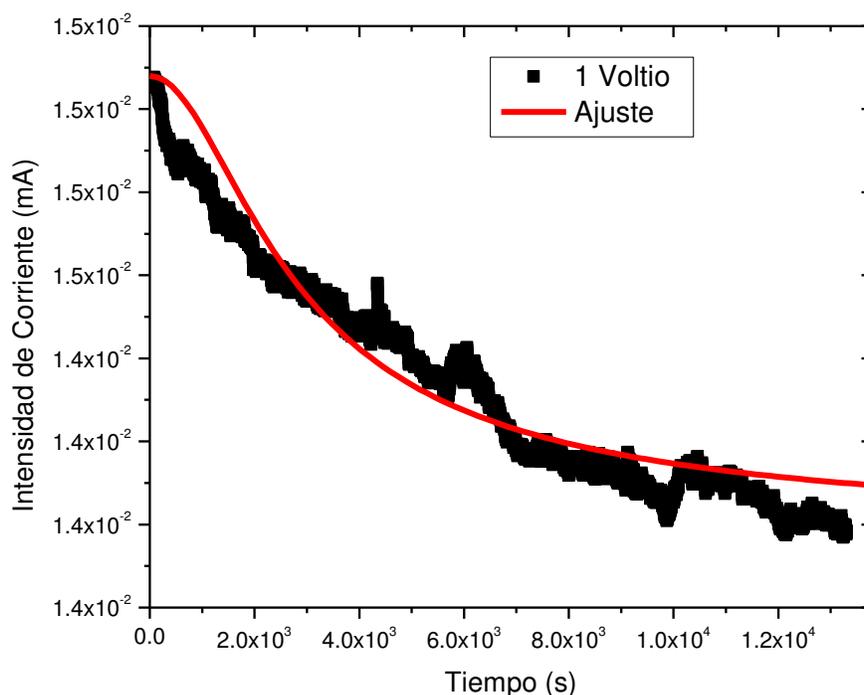
El ajuste con éste modelo matemático se aplicó a cada curva experimental y sobre este ajuste se realizó la transformada de Fourier para cada caso. A partir de esto la corriente eléctrica  $I(t)$  se pasa del dominio del tiempo al dominio de la frecuencia, obteniéndose como consecuencia una corriente eléctrica compleja  $I^*$ , cuya parte real,  $I'$ , está asociada con el carácter resistivo de la muestra, y la parte imaginaria  $I''$  está relacionada con el carácter capacitivo de la muestra.

Finalmente se reportan las partes real e imaginarias de la transformada de Fourier, las cuales corresponden a la corriente resistiva o disipativa y a la corriente capacitiva del material<sup>[35]</sup>.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada curva  $I$  vs  $t$  que corresponden a 1, 5, 10, 50 y 100 volts.

Para la curva experimental con diferencia de potencial constante de 1 voltio.

La curva experimental con diferencia de potencial constante de 1 voltio se muestra en la Figura 48 en color negro. En rojo se dibuja el ajuste propuesto, modelo de Carreau adaptado, los valores de los parámetros del ajuste se localizan en la tabla 7.



*Figura 48. Ajuste mediante un modelo empírico. Curva experimental de 1 Voltio con  $n = -201.773 \times 10^{-3}$ ,  $k = 470.293 \times 10^{-6}$ .*

Parámetro	Valor Obtenido del Ajuste y Medición
$I_{\infty}$	0.01418
$I_0$	0.01474
$k$	$470.293 \times 10^{-6}$
$n$	$-201.773 \times 10^{-3}$

*Tabla 6. Valores de lo parámetro de ajuste con respecto al modelo de Carreau para la curva experimental a 1 volt.*

Al aplicar la transformada de Fourier al ajuste resultante de la curva experimental con una diferencia de potencial constante de 1 Voltio, se obtienen las componentes real e imaginaria de la función.

En la figura 49 (a) podemos observar la parte real correspondiente a la transformada muestra la corriente disipativa o aislante en el circuito.

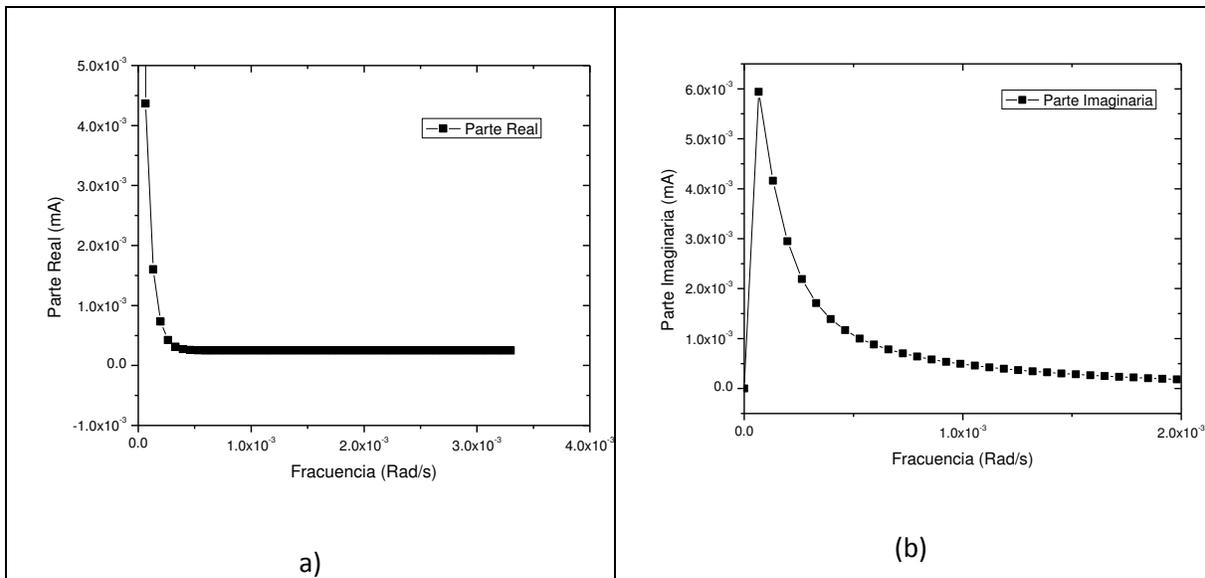


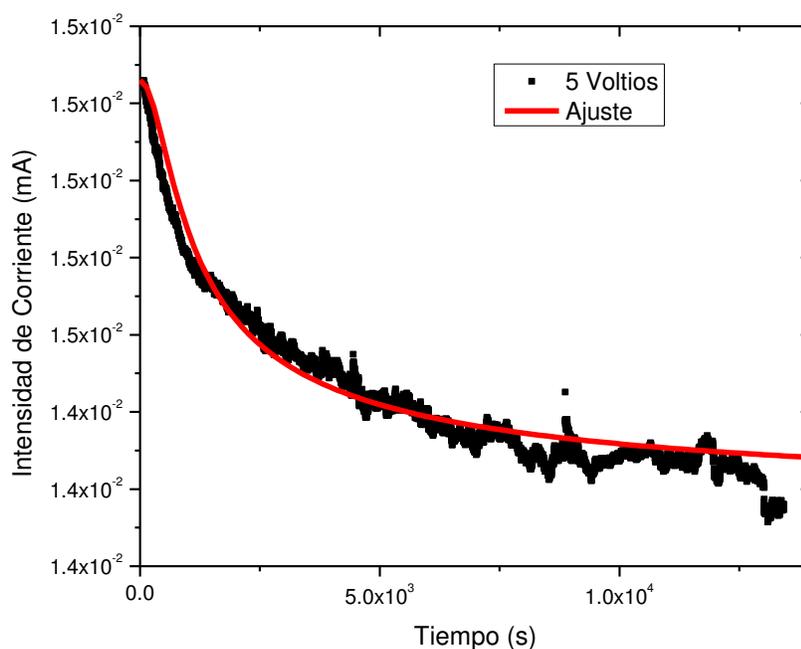
Figura 49. (a) Parte Real y (b) Parte Imaginaria de la transformada de Fourier para la medición con diferencia de potencial de 1 voltio.

La componente imaginaria de la transformada de Fourier para la medición a una diferencia de potencial constante de 1 voltio se muestra en la Figura 49 (b) esta contribución en corriente está asociada a la parte dieléctrica del material estudiado, quitosán.

Para la curva experimental con diferencia de potencial constante de 5 voltios.

La Figura 50 muestra en color negro la curva experimental realizada con diferencia de potencial constante de 5 voltios, el ajuste empírico al cual se ajustó la curva, modelo de Carreau, se muestra en rojo.

Los valores obtenidos para dicho ajuste se muestran en la Tabla 8.

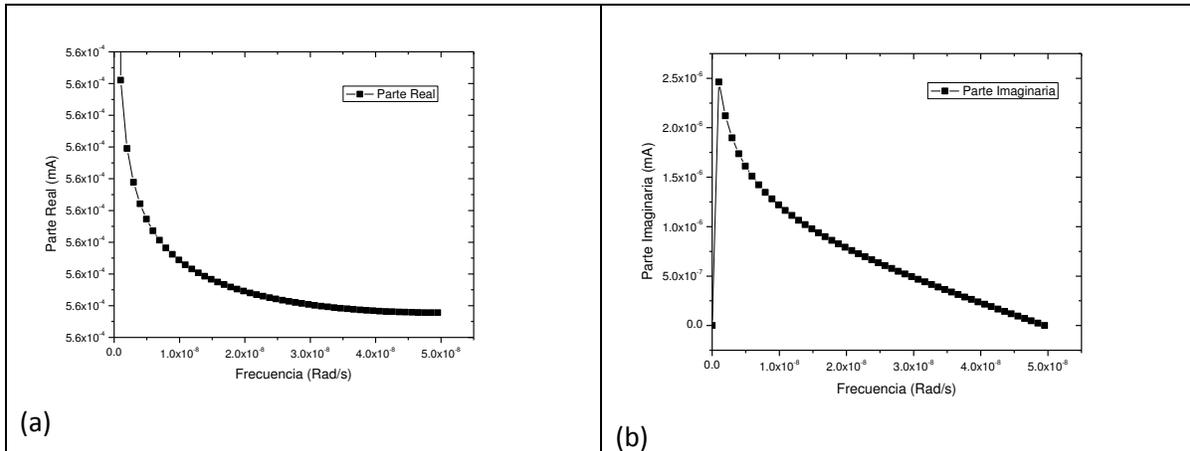


*Figura 50. Ajuste a modelo empírico de la curva experimental con diferencia de potencial constante de 5 Voltios.  $n = - 340.258 \times 10^{-3}$ ,  $k = - 163.167 \times 10^{-5}$ .*

Parámetro	Valor Obtenido del Ajuste y Medición
$I_{\infty}$	0.01427
$I_0$	0.01483
$k$	$- 163.167 \times 10^{-5}$
$n$	$- 340.258 \times 10^{-3}$

*Tabla 7. Valores de lo parámetro de ajuste con respecto al modelo de Carreau para la curva experimental a 5 volt.*

Con el fin de encontrar las contribuciones aislantes y dieléctricas del material en el circuito construido, se realiza al ajuste obtenido una transformada de Fourier con el fin de identificar la parte real e imaginaria de la misma.



*Figura 51. (a) Parte Real y (b) Parte Imaginaria de la transformada de Fourier para la medición con diferencia de potencial de 5 voltios.*

En la Figura 51 (a) se muestra la parte real de la transformada de Fourier para este caso, donde se puede apreciar como la corriente disipativa disminuye cuando las frecuencias son mayores.

La Figura 51 (b) muestra la parte imaginaria de la transformada de Fourier, asociada con la parte capacitiva del material. Se puede apreciar que sólo es parte del pico teórico para la carga de un capacitor en corriente alterna.

Para la curva experimental con diferencia de potencial constante de 10 voltios.

En la Figura 52 se muestra el ajuste para la curva experimental I vs t con diferencia de potencial constante de 10 voltios en color negro. En color rojo, se muestra el ajuste hacia el modelo empírico propuesto análogo al modelo de Carreau.

En la tabla 9 se muestran los valores obtenidos para los parámetros del ajuste.

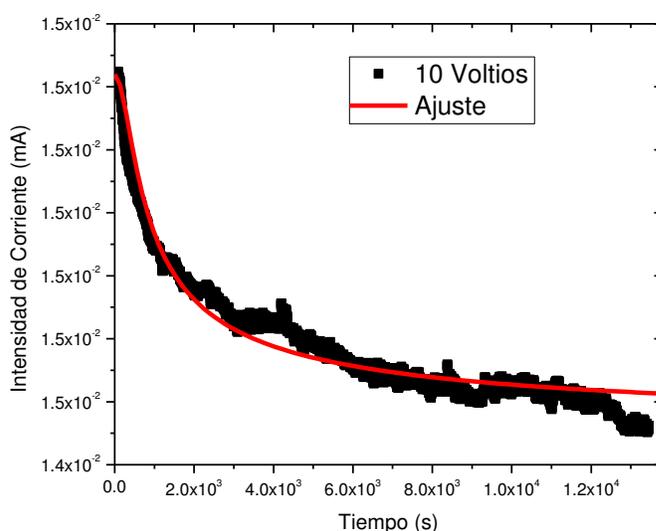


Figura 52. Ajuste mediante el modelo de Carreau. Curva experimental de 10 Voltios con  $n = -362.239 \times 10^{-3}$ ,  $k = -229.726 \times 10^{-5}$ .

Parametro	Valor Obtenido del Ajuste y Medición
$I_{\infty}$	0.01445
$I_0$	0.01502
K	$-229.726 \times 10^{-5}$
n	$-362.239 \times 10^{-3}$

Tabla 8. Valores de lo parámetro de ajuste con respecto al modelo de Carreau para la curva experimental a 10 volt.

Después de obtener el ajuste para la curva experimental, se realiza una transformada de Fourier de donde se obtienen las partes real e imaginaria de la misma, figura 53.

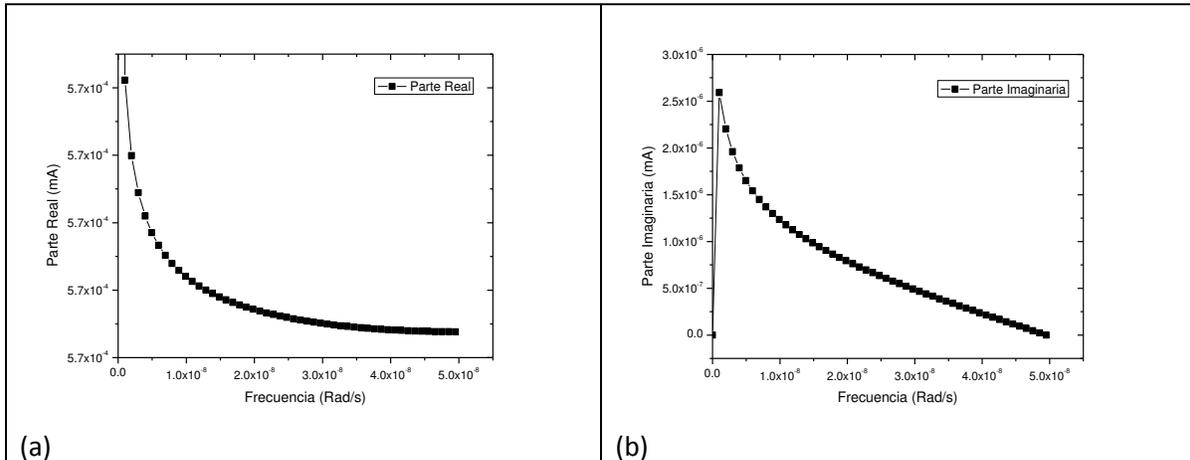


Figura 53. (a) Parte Real y (b) Parte Imaginaria de la transformada de Fourier para la medición con diferencia de potencial de 10 voltios.

En la Figura 53 (a) se muestra la parte real de la transformada. Como en las anteriores se aprecia una decadencia en los valores de la intensidad de la corriente. También se puede notar como al final de la medición los valores de la intensidad de corriente eléctrica no varían como al inicio, pudiéndose deducir que los valores se estabilizan o no muestran cambios significativos al término de la medición.

La parte imaginaria de la transformada de Fourier para este caso se muestra en la figura 53 (b). Esta curva está asociada a la corriente capacitiva del material. Se puede notar que la frecuencia para la carga dieléctrica máxima está localizada a frecuencias muy pequeñas. Mismas frecuencias que en este estudio no se pueden examinar dadas las limitaciones del montaje y equipo de medición.

Para la curva experimental con diferencia de potencial constante de 50 voltios.

Con la curva experimental con diferencia de potencial de 50 Voltios se realiza el ajuste con el modelo empírico usado en los anteriores. En la figura 54 se muestra en negro, los puntos obtenidos de la medición experimental y en rojo se ilustra el ajuste resultante.

Los parámetros del ajuste propuesto se muestran en la tabla 10.

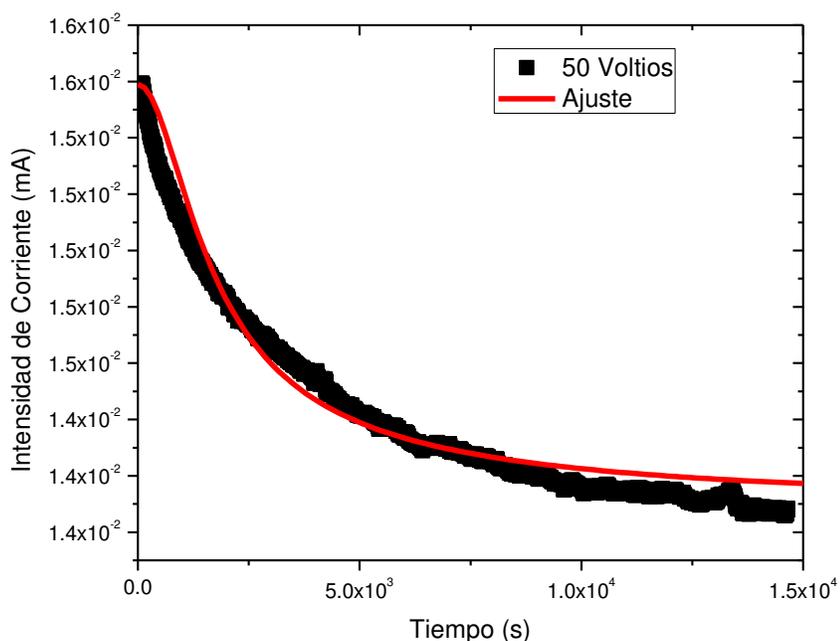


Figura 54. En rojo, ajuste mediante el modelo empírico, en negro, curva experimental a 50 Voltios. Valores de  $n = -125.274 \times 10^{-3}$ ,  $k = -861.253 \times 10^{-6}$ .

Parámetro	Valor Obtenido del Ajuste y Medición
$I_{\infty}$	0.01424
$I_0$	0.01563
$k$	$-861.253 \times 10^{-6}$
$n$	$-125.274 \times 10^{-3}$

Tabla 9. Valores de lo parámetro de ajuste con respecto al modelo de Carreau para la curva experimental a 50 volt.

Al aplicar la transformada de Fourier al ajuste de la curva se obtienen las contribuciones de la corrientes disipativa, Figura 55 (a). En ésta grafica se aprecia el decrecimiento de la corriente atribuida a la resistencia eléctrica del material.

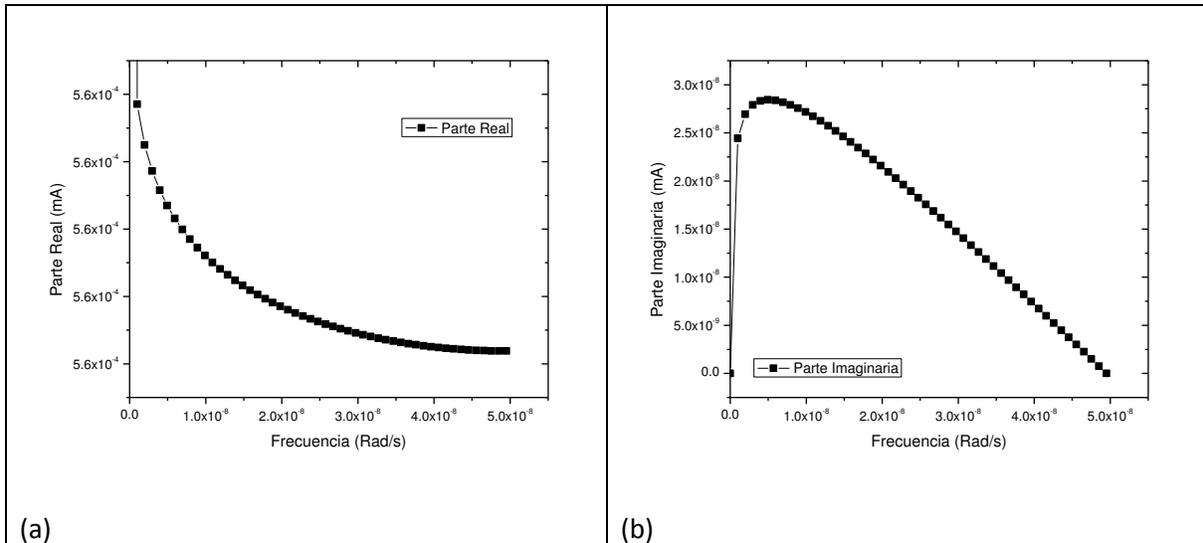


Figura 55. (a) Parte Real y (b) Parte Imaginaria de la transformada de Fourier para la medición con diferencia de potencial de 50 voltios.

La intensidad de corriente eléctrica muestra una tendencia decadente. Al final de la medición puede notarse una cierta estabilización en los valores.

La parte imaginaria de la transformada de Fourier para la curva experimental a 50 voltios de diferencia de potencial se muestra en la Figura 55(b). Se aprecia un pico que se asocia al comportamiento dieléctrico del material.

Este pico denota las frecuencias donde el comportamiento dieléctrico se incrementa. Este gráfico también muestra que las frecuencias donde el comportamiento dieléctrico del material es mayor a frecuencias pequeñas.

Para la curva experimental con diferencia de potencial constante de 100 voltios.

La medición experimental con diferencia de potencial a 100 voltios se muestra, en negro, en la Figura 56. En color negro se muestran los datos obtenidos experimentalmente. En color rojo se dibuja el ajuste realizado hacia el modelo empírico.

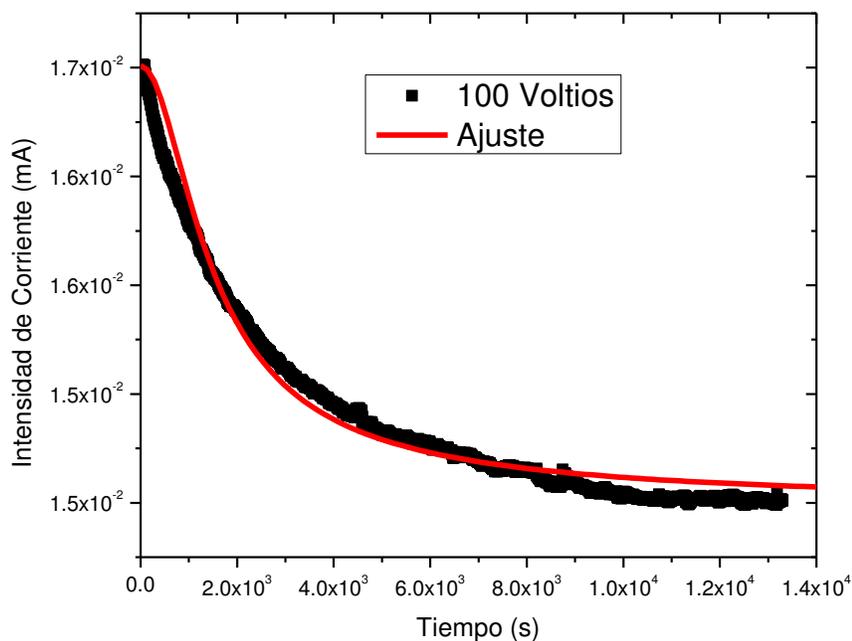


Figura 56. Ajuste para curva experimental a 100 voltios con  $n = -281.371 \times 10^{-3}$ ,  $k = 861.253 \times 10^{-6}$ .

Parámetro	Valor Obtenido del Ajuste y Medición
$I_{\infty}$	0.01449
$I_0$	0.01651
$k$	$861.253 \times 10^{-6}$
$n$	$-281.371 \times 10^{-3}$

Tabla 10. Valores de lo parámetro de ajuste con respecto al modelo de Carreau para la curva experimental a 100 volt.

Al aplicar una transformada de Fourier al modelo empírico ajustado y separar las componentes real e imaginarias, se obtiene los siguiente.

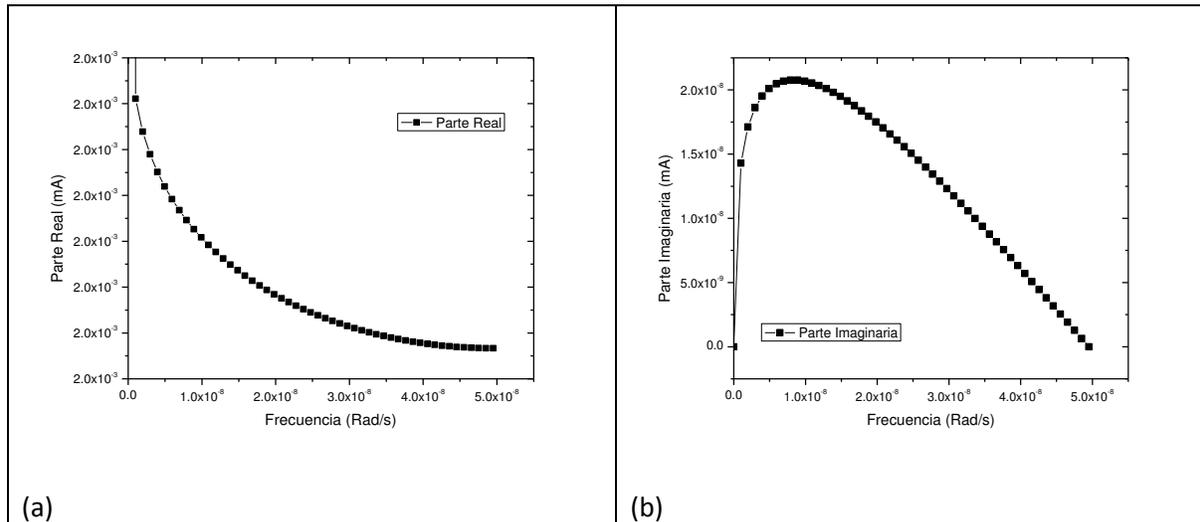


Figura 57. (a) Parte Real y (b) Parte Imaginaria de la transformada de Fourier para la medición con diferencia de potencial de 50 voltios.

Para la parte real de la transformada se tiene la figura 57 (a) donde se muestra la parte real que se asocia a la parte disipativa del material o al comportamiento aislante. El comportamiento de la intensidad de corriente eléctrica en este caso se denota decreciente.

La parte imaginaria de la transformada de Fourier y asociada a la parte dieléctrica del material se muestra en la Figura 57 (b). Dado que en este caso estamos analizando un campo de frecuencias, se puede notar que existe un pico en la curva donde se asume que el comportamiento dieléctrico es máximo.

Las frecuencias a las cuales ocurre son pequeñas y la capacidad dieléctrica se ve mermada conforme aumenta la magnitud de la frecuencia.

## VI. Conclusión

Se diseñó y puso en marcha un dispositivo capaz de medir el comportamiento eléctrico en muestras poliméricas en forma de películas delgadas (~140 micro-metros).

Mediante técnicas matemáticas se identificaron algunos mecanismos de conducción eléctrica a través de las películas delgadas. Se identificaron mecanismos de conducción controlados por el volumen así como los intervalos de tiempo en los cuales son predominantes.

Mediante un análisis de Fourier se logró separar e identificar el comportamiento dieléctrico del comportamiento aislante del material polimérico, quitosán.

Con base en lo observado, el quitosán exhibe una compleja estructura y morfología la cual define un comportamiento eléctrico similar a los polímeros sintéticos utilizados como dieléctricos.

## VII. Bibliografía

- [1] "Chitin and chitosan" Edited by Gudmund Skjak-Braek, Thorleif Anathosen and Paul sandfor. Ed. Elsevier Applied Science. London and New York (1989).
- [2] H. Honda, A. Kawave, M. Shinkai, T. Kobayashi, Recovery of recombinant Escherichia coli by chitosan-conjugued magnetite, Biomechemical Engineering Journal 3 (1999).
- [3] Proton: The Particle, Herman Suit, MD, D Phil, International Journal of Radiation Oncology\* Biology\* Physics, Volume 87, Issue 3, 1 November 2013, Pages 555–561
- [4] Halliday, David., Resnick, Robert. FUNDAMENTOS DE FISICA VERSION AMPLIADA. Segunda Edición, 1986. Sexta reimpresión 1991. Capitulo 27, 28.
- [5] V. A. González, Mezclas de Polímeros con Interacciones Especificas, Quitina y Quitosano con Poliamidas, Tesis Doctoral, UANL, FIME, p. 3-6. (1996).
- [6] ] Haizhen Huang, Qiang Yuan, Xiurong Yang. Preparation and characterization of metal–chitosan nanocomposites Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. Volume 39, Issues 1–2, 25 November 2004, Pages 31–37.
- [7] R.A.A. Muzzarelli. "Chitin". Ed. University of Ancona, Italy 1976.
- [8] "Polymers from biobased materials", Edited by Helena L. Chum. Ed. Noyes Data Corporation. New Jersey (1991).
- [9] Luis G. Parada, G.D. Crespín, R. Miranda e Issa. Katime, Caracterización de quitosano por viscosimetría capilar y valoración potenciométrica, Revista Iberoamericana de Polímeros, volumen 5 (1), 2004.
- [10] Cristóbal Lárez Velásquez, algunos usos del quitosano en sistemas acuosos, Revista, Revista Iberoamericana de Polímeros, Volumen 4(2), 2003.
- [11] Ravi Kumar MNV, A review of chitin and chitosan applications, Reactive & Functional Polymers, 46, 1 (2000).
- [12] Yanming Dong, Yonghong Ruan, Huiwu Wang, Yaging Zhao, Danxia Bi. Studies on glass transition temperature of chitosan with four techniques. Journal of Applied Polymer Science Volume 93, Issue 4, pages 1553–1558, 15 August 2004.

- [13] K. Mazeau, H. Chanzy and W.T. Winter. "The molecular and crystal structure" *Macromolecules*. V27, 7606. (1994).
- [14] N. Cartier, A. Domard, and Chanzy H. "Single crystals of chitosan". *Int. J. of boil. Macromol.* 12, 289, (1990).
- [15] R.J. Samuels. "Solid state characterization of the structure of chitoan films". *J. App. Polym Sci.* 19, 1081, (1981).
- [16] Karim Mazeau, William T. Winter and Henri Chanzy. Molecular and Crystal Structure of a High-Temperature Polymorph of Chitosan from Electron Diffraction Data. *Macromolecules* 1994,27, 7606-7612.
- [17] <http://www.keithley.com>
- [18] <http://www.ni.com/labview/esa/>
- [19] J.F. Luna-Martínez, E. Reyes-Melo, V. González-González, A. Torres-Castro, C. Guerrero-Salazar, S. Sepúlveda-Guzmán. Iron oxide nanoparticles obtained from a Fe(II) - chitosan polymer film. *Materials Science Forum* Vol. 644 (2010) pp 51-55 (2008) Trans Tech Publications, Switzerland.
- [20] Obadiah G. Reid, Keiko Munechika, and David S. Ginger. Space Charge Limited Current. Measurements on Conjugated Polymer Films using Conductive Atomic Force Microscopy. *Nano Letters* 2008, Vol. 8, Num. 6. 1602-1609.
- [21] Saha, Purkait "Investigation of Polarization and Depolarization Current Measurements for the Assessment of Oil-paper Insulation of Aged Transformers" *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* Vol. 11, No. 1; February 2004.
- [22] Wenceslao González Viñas, Héctor L. Mancini. *CIENCIA DE LOS MATERIALES*. Editorial Ariel, 2003 Capitulo 3.
- [23] M. D. Carbajal-Tinoco. Plásticos que conducen electricidad. *Avance y Perspectiva* vol. 20. Enero-febrero de 2001
- [24] Mayoux, (E.A.) "Towards a Better Knowledge of Insulating Polymers under Stress" *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* Vol. 8 No. 1, February 2001.
- [25] J. F. Chavez and I. J. Martinez-Vega. The High Electric Field Behavior in PEN. *International Conference Oil Solid Dielectrics*, Toulouse, France, July 5-9, 2004.

- [26] Van Turnhut, J., Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets, Capitulo 3. En Sessler, 1980, págs. (81-216).
- [27] Electrical conductivity of polypropylene, Richard A. Foss, Walter Dannhauser, Journal of Applied Polymer Science. Volume 7, Issue 3, pages 1015–1022, May/June 1963
- [28] Ramya, Savitha “Transport Mechanism of Cu-ion Conducting PVA Based Solid-Polymer Electrolyte” Ionics 2005, vol. 11, no5-6, pp. 436-441
- [29] Jaroslav Strnadel, Miloslav Simon, Ivan Machač, Wall effects on terminal falling velocity of spherical particles moving in a Carreau model fluid, Chemical Papers, April 2011, Volume 65, Issue 2, pp 177-184
- [30] Dependence of electrical properties of polyethylene nanocomposites on aspect ratio of carbon nanotubes Mostafizur Rahaman, Selvin P. Thomas, Ibnelwaleed A. Hussein and S.K. De, Polymer Composites Volume 34, Issue 4, pages 494–499, April 2013
- [31] <http://www.fft.w.org/>
- [32] “Dielectric permittivity and electric modulus of polyethylene oxide (PEO–LiClO<sub>4</sub> composite electrolytes”, A. Karmakar, A. Ghosh, Current Applied Physics Volume 12, Issue 2, March 2012, Pages 539–543.
- [33] Arash Ahmadzadegan, Michael A. Zimmerman, Anil Saigal, Investigating the rheology of LCPs through different die geometries, Characterization of Minerals, Metals and Materials Society, 2012.
- [34] Dependence of electrical properties of polyethylene nanocomposites on aspect ratio of carbon nanotubes Mostafizur Rahaman, Selvin P. Thomas, Ibnelwaleed A. Hussein and S.K. De, Polymer Composites Volume 34, Issue 4, pages 494–499, April 2013.
- [35] “Dielectric permittivity and electric modulus of polyethylene oxide (PEO–LiClO<sub>4</sub> composite electrolytes”, A. Karmakar, A. Ghosh, Current Applied Physics Volume 12, Issue 2, March 2012, Pages 539–543.

# VIII. Anexos

## Transformada Rápida de Fourier

La transformada rápida de Fourier (FFT) es una familia de algoritmos que ayudan a calcular la transformada discreta de Fourier (DFT). La transformada discreta de Fourier transforma una función matemática en otra, obteniendo una representación en el dominio de la frecuencia. Se utiliza en procesamiento de señales. Para poder utilizar la transformada discreta es necesario que la función con la que se trabaje sea una secuencia discreta y de duración finita. Ayuda en el análisis de señales que contienen frecuencias muestreadas, también se utiliza para realizar convoluciones.

Algoritmo de Origin Pro 8.5.

La FFT elimina una gran parte de los cálculos repetitivos a que está sometida la DFT, por lo tanto se logra un cálculo más rápido. Además, la FFT generalmente permite una mayor precisión en el cálculo de la DFT disminuyendo los errores de redondeo.

Designemos  $(x_i)$  como una serie de "N" términos, entonces la DFT está dada por la serie  $(F_n)$  dada por:

$$F_n = \sum_{i=0}^{N-1} x_i e^{-\frac{2\pi j}{N} ni}$$

Origin Pro 8.5 utiliza la librería FFTW para realizar la transformada de Fourier. Con los datos transformados, la amplitud, magnitud y densidad de potencias pueden ser calculadas por origen.

## FFTW

En la FFTW, el cálculo de los datos transformados es realizado por un ejecutor que consta de bloques de código C llamados “codelets”. Cada codelet se enfoca en una parte de la transformación. Con esos codelets, el ejecutor implementa el algoritmo FFT de Cooley-Turkey, que condiciona el tamaño de la señal de entrada. Por factorización iterativa, la señal es separada en partes más pequeñas. El resultado de las transformadas de las partes pequeñas son replicadas y finalmente la transformada de la señal original es calculada<sup>[39]</sup>.