



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA

Desarrollo de películas delgadas sol-gel híbridas  
Con efectos de óptica no lineal

T E S I S

Que para obtener el título de:

MAESTRO EN INGENIERÍA ELÉCTRICA

INSTRUMENTACIÓN

P R E S E N T A

VICENTE TORRES ZUNNIGA

TUTOR

DR. OMAR GUILLERMO MORALES SAAVEDRA



2007

# Agradecimientos

---

El agradecimiento es la memoria del corazón. Por ello no puedo perder la oportunidad de mencionar mi gratitud a las muchas personas que me acompañaron en el proceso de elaboración y presentación de la tesis de maestría.

Este trabajo se enriqueció por los comentarios de mis sinodales, los cuales, en todo momento, me apoyaron y confiaron en mí. Gracias, Dr. Roberto Ortega por permitirme trabajar en su grupo de investigación en los momentos que se necesitaron. Dr. Víctor Velasco por su disposición y prontitud. Dra. Graciela Velasco por su interés en mi trabajo y ayudarme en tantos problemas administrativos. Dra. Rosalba Castañeada por su amistad, comentarios, consejo, guía y ejemplo. Especialmente agradezco a mi tutor el Dr. Omar Morales por su consejo, tutoría, ejemplo de un luchador de la ciencia, apoyo y amistad.

Nuestro proceso de investigación no se pudo haber desarrollado sin la intervención directa de los compañeros de trabajo. Por eso le doy las gracias al Dr. José Ocotlán por su apoyo, explicaciones y compañerismo. Al M.C. José Guadalupe por su ayuda en los estudios microscópicos y porque es un gran camarada. Al M. I. Oliver por encaminarme en uso de muchos instrumentos. La amistad y pláticas con el Dr. Luis Castañeda, M. C. Carlos Román y Antonio Rosales quienes fueron muy importantes para mí. Muy especialmente estoy en deuda con el Dr. Ernesto por brindarnos muestras de cristales líquidos y su gran apoyo desde el Instituto de Materiales. Gracias, a todo el personal de CCADET y de la Facultad de Ciencias; su labor diaria es muy importante para la marcha correcta de la Universidad.

No conozco trabajo que prescinda de una eficaz estructura logística. Por ello le doy mi reconocimiento a todo el cuerpo administrativo del postgrado de Ingeniería, esperando que su eficiencia mejore. Le doy las gracias al CONACyT por el apoyo económico que goce durante el periodo de maestría.

A flor de piel, como en las profundidades de mi alma estoy muy agradecido con quienes han estado cerca de mí. Gracias al compañerismo, los tacos, las cervezas, los vinos, las charlas y otros excesos de los compañeros de maestría: Odin, Alejandro, Héctor, Violeta, Toño, Vinicio, El flaco, Javier. Gracias a Karen y a Carla por su amistad, que espero que perdure. Muchas gracias Tere por toda la ternura. Gracias Rosa por estar cercana, nunca te alejes. Mi familia, mi familia que tanto amo: Padre, Mamá, Alma, Margarita y mis sobrinos. Siempre los tengo en la mente.

A todos los que han tocado mi vida, muchas gracias.



# Índice general

---

<b>1. Óptica no lineal: generación del segundo armónico óptico.</b>	<b>1</b>
1.1. Ecuaciones fundamentales en la ONL . . . . .	1
1.1.1. Efectos ópticos no lineales de segundo orden ( $\chi^{(2)}$ ) . . . . .	2
1.1.2. Simetrías en medios que presentan fenómenos de tipo $\chi^{(2)}$ . . . . .	4
1.1.3. Eficiencia efectiva del SHG con haces gaussianos. . . . .	5
1.2. Empatamiento de fases . . . . .	7
1.3. Mediciones macroscópicas de SHG . . . . .	8
1.3.1. Cálculo de la susceptibilidad efectiva no lineal por técnica de franjas de Maker. . . . .	8
1.4. Resumen del capítulo . . . . .	10
<b>2. Materiales empleados para ONL con efectos <math>\chi^{(2)}</math></b>	<b>11</b>
2.1. Sustancias con efectos cuadráticos ópticos no lineales . . . . .	11
2.1.1. Características de los cromóforos orgánicos . . . . .	13
2.2. Bases del diseño de moléculas orgánicas para $\chi^{(2)}$ . . . . .	14
2.2.1. Obtención de materiales orientados. . . . .	15
2.3. Tecnología sol-gel. . . . .	17
2.3.1. Definición del sol-gel. . . . .	17
2.3.2. Desarrollo de sonogel de $\text{SiO}_2$ de alta pureza . . . . .	19
2.3.3. Características del sonogel libre de catalizadores . . . . .	21
2.3.4. Materiales híbridos . . . . .	21
2.4. Depósito de películas delgadas con sonogel . . . . .	23
2.4.1. Técnicas húmedas de depósito . . . . .	23
2.5. Caracterización de películas delgadas . . . . .	25
2.5.1. Técnicas de microscopía. . . . .	26
2.5.2. Técnicas térmicas de caracterización . . . . .	27
2.6. Resumen de capítulo . . . . .	29
<b>3. Obtención de sonogel híbridos en película delgada.</b>	<b>31</b>
3.1. Equipos experimentales construidos . . . . .	31
3.1.1. Construcción de un sistema de depósito por giro ( <i>spin coating</i> ) . . . . .	31
3.1.2. Construcción de un sistema de polarización por descarga tipo corona . . . . .	33
3.1.3. Montaje del dispositivo experimental para estudiar el SHG . . . . .	34
3.2. Materiales utilizados para el desarrollo de películas delgadas. . . . .	36
3.2.1. Materiales orgánicos utilizados como agentes dopantes. . . . .	36

---

3.2.2. Sustratos utilizados . . . . .	39
3.3. Síntesis del sonogel puros e híbridos. . . . .	40
3.4. Formación de la película delgada por spin coating . . . . .	42
3.5. Resumen del capítulo . . . . .	43
<b>4. Caracterización de los híbridos obtenidos. . . . .</b>	<b>45</b>
4.1. Inspección de las películas delgadas. . . . .	45
4.2. Epi-microscopia óptica . . . . .	45
4.3. Caracterización de la superficie por AFM . . . . .	46
4.4. Mediciones de absorción lineal óptica . . . . .	48
4.4.1. Espectros de absorción en muestras monolíticas . . . . .	48
4.4.2. Espectros de absorción en muestras en película delgada . . . . .	49
4.5. Detección de transiciones de fases termodinámicas por DSC y LPAT. . . . .	50
4.6. Medición del SHG en películas delgadas . . . . .	55
4.7. Resumen del capítulo . . . . .	58
<b>5. Conclusiones. . . . .</b>	<b>63</b>
<b>A. Prospectivas del trabajo de investigación . . . . .</b>	<b>69</b>
<b>B. Costos de fabricación de las películas híbridas . . . . .</b>	<b>71</b>
<b>C. Presentaciones y reconocimientos derivados del trabajo de investigación . . . . .</b>	<b>73</b>

---

# Índice de cuadros

---

2.1. Hiperpolarizabilidades $\beta$ y estructuras de cromóforos seleccionados	15
2.2. Algunos grupos químicos de donadores y aceptores de electrones	17
3.1. Longitudes de onda máxima de absorción de la serie RED-PEG disuelta	39
3.2. Rugosidad promedio y rms de una muestra calentada a 190 grados	43
4.1. longitudes de onda de absorción máxima de las sustancias empleadas	52
4.2. Temperatura de transición vítrea de los híbridos.	54
4.3. Comparación de la $\chi^{(2)}$ efectiva de los polímero estudiados	58



# Índice de figuras

---

1.1. Haz gaussiano enfocado en el interior de un material ópticamente no lineal. . . . .	6
1.2. Empatamiento de fases para SHG. . . . .	8
2.1. Diagrama general del proceso sol-gel. . . . .	18
2.2. Espectro EDS de un sonogel de $SiO_2$ libre de catalizadores. . . . .	20
2.3. Difractograma de sonogels tratados de 20 – 1400°C . . . . .	22
2.4. Esquema de un microscopio de fuerza atómica. . . . .	26
2.5. Las transiciones térmicas típicas en polímeros detectadas por DSC. . . . .	28
3.1. Fotografía del sistema <i>spin coating</i> construido en el laboratorio de óptica no-lineal, CCADET-UNAM. . . . .	32
3.3. Esquema de un sistema <i>spin coating</i> . . . . .	32
3.2. Velocidad angular del sistema <i>spin coating</i> contra porcentaje de voltaje de entrada . . . . .	33
3.4. Arreglo experimental para la orientación de las películas delgadas. . . . .	34
3.5. Fotografía del sistema corona poling del laboratorio de óptica no lineal, CCADET. . . . .	35
3.6. Proceso de orientación de los cromóforos por acción de campo eléctrico . . . . .	36
3.9. Estructura química de la serie RED-PEG-N. . . . .	36
3.7. Arreglo experimental para medir coeficientes $\chi^{(2)}$ por la técnica de las franjas de Maker. . . . .	37
3.8. Fotografía del dispositivo experimental que cuenta el laboratorio de óptica no-lineal del CCADET-UNAM para estudiar el SHG . . . . .	38
3.10. Fotoizomerización del azobenceno. . . . .	39
3.11. Cámara de reacción para sintetizar sonogel. . . . .	41
3.12. Fotografía del arreglo experimental que cuenta el CCADET-UNAM para sintetizar el sonogel. . . . .	42
4.1. Fotografía de una película híbrida, sol-gel (40%) con dopante RED-PEG-2 (60%) sobre sustrato de vidrio. . . . .	46
4.2. Epi-microscopía óptica (1000x) de las películas híbridas. . . . .	47
4.3. Epi-microscopía óptica (1000x) de las películas híbridas. . . . .	47
4.4. Imágenes de AFM, películas delgadas con diferentes concertaciones. . . . .	48
4.5. Comparación de espectros UV-VIS de muestras en bulto variando el tipo de molécula dopante. . . . .	50

---

4.6. Comparación de espectros UV-VIS de muestras en bulto variando la concentración de la molécula dopante. . . . .	51
4.7. Espectros de absorción de la serie RED-PEG-N diluida. . . . .	52
4.8. Espectros de absorción de películas delgadas de SiO <sub>2</sub> y RED-PEG-2. . . . .	53
4.9. Espectros de absorción de películas delgadas de SiO <sub>2</sub> y RED-PEG-4. . . . .	54
4.10. Diagrama de transiciones de fase térmica del sol -gel sin catalizadores, en monolito, por DSC. . . . .	55
4.11. Ampliación del diagrama de transiciones de fase térmica del sol -gel sin catalizadores, en monolito, por DSC. . . . .	56
4.12. Transiciones de fase del polímero RED-PEG-2, obtenidas por DSC y fotoacústica láser pulsada . . . . .	57
4.13. Transiciones de fase del polímero RED-PEG-3, obtenidas por DSC y fotoacústica láser pulsada . . . . .	58
4.14. Transiciones de fase del polímero RED-PEG-4, obtenidas por TGA y fotoacústica láser pulsada . . . . .	59
4.15. Variación de la señal de absorción de la muestra sonogel RED-PEG-2 al orientarse electivamente. . . . .	60
4.16. Variación de la señal de SHG al variar el ángulo de incidencia del haz fundamental para polarización <b>S-P</b> y <b>P-P</b> . . . . .	60
4.17. Variación de la señal de SHG conforme se aumenta el tiempo de orientación por corona poling. . . . .	61

---

# Resumen

---

El contenido de la presente tesis es el desarrollo de películas delgadas sol-gel híbridas con efectos ópticos no lineales  $\chi^{(2)}$ . Se sintetizó sol-gel libre de catalizadores para obtener matrices químicamente neutras y amorfas de  $\text{SiO}_2$ . Se prepararon tres clases de materiales híbridas al mezclar el sol-gel con moléculas RED-PEGM-2, RED-PEGM-3 y RED-PEGM-4, independientemente. Los materiales híbridos se depositaron en un sistema *spin coating*. Se obtuvieron obteniendo películas delgadas homogéneas, cuyo espesor fue menor a  $3\mu\text{m}$ . Las películas se caracterizaron por medios microscópicos como AFM y epimicroscopia, se emplearon las técnicas térmicas como DSC y foto-acústicos; Además, de utilizar técnicas ópticas para medir la generación del segundo armónico óptico (SHG). Encontramos que los materiales híbridos muestran efectos ópticos no lineales de segundo orden optimizados por medio de la técnica de *corona poling*.

En este trabajo se empleó una síntesis novedosa de  $\text{SiO}_2$  amorfo, la cual consisten en la acción ultrasónica en los precursores y libre de catalizadores químicos. Se obtuvieron vidrios amorfos de  $\text{SiO}_2$  de alta transparencia y libres de impurezas. Alcanzamos a sintetizar vidrios con porosidad de hasta  $550\text{m}^2/\text{gr}$ . Tales características hacen la tecnología sol-gel ideal para encapsular moléculas con propiedades ópticas y diseñar dispositivos optoelectrónicos orgánico-inorgánicos.

Se seleccionaron las moléculas RED-PEGM-2, RED-PEGM-3 y RED-PEGM-4 para incorporarse en el sol-gel. Dichas moléculas se diseñaron especialmente para presentar efectos ópticos no lineales de segundo orden. Los materiales híbridos obtenidos se depositaron en un sistema *spin coating*, construido en el laboratorio. Se comprobó la homogeneidad, la dispersión del dopante en la matriz y espesor de las láminas delgadas mediante microscopia óptica y AFM. Las transiciones de fase de las láminas se midieron por medio de DSC y foto-acústica láser (LPAT); por lo cual se determinó el intervalo de la temperatura de transición vítrea de las muestras ( $T_g = (140 - 160)^\circ\text{C}$ ).

Construimos un sistema *corona poling* para orientar e incrementar el campo bipolar eléctrico de las muestras; logrando un aumento en la respuesta de generación de segundo armónico óptico (SHG), tal efecto se midió por la técnica de franjas de Maker.

Los cromóforos mencionados incorporados en la matriz sol-gel se dispersaron homogéneamente en el  $\text{SiO}_2$  en la película delgada. Además, presentan SHG intensificado por el proceso de orientación eléctrica. En otras palabras, los resultados obtenidos muestran la viabilidad económica de fabricar dispositivos fónicos orgánico-inorgánicos; que desplieguen efectos de segundo orden.

## Objetivos y Metas de la tesis

El desarrollo de un protocolo para el depósito y la caracterización de materiales híbridos que presenten fenómenos no lineales cuadráticos es el principal objetivo de la presente tesis.

Para ello se deben cumplir las metas en el dominio de las siguientes etapas: síntesis de sonogel libres de catalizadores, obtención de materiales libres, depósito de películas delgadas por medio de un sistema *spin coating*, orientación de las películas delgadas por medio de un sistema *corona poling*, caracterización en la morfología y las transiciones de fase fundamental de las películas delgadas; finalmente, optimización de la generación del segundo armónico óptico. Para cumplir tales metas, además de dominar la teoría concerniente, es necesario la construcción de los sistemas *spin coating* y *corona poling*, además de la alineación del sistema de franjas de Maker para medir el SHG.

## Estructura de la tesis

La tesis se encuentra dividida en secciones para brindar una mejor explicación. Se exponen las ideas teóricas de la óptica no lineal, se describe la síntesis del sol-gel y la agregación de las moléculas dopantes, se expone el método de depósito, se explican las técnicas de caracterización empleadas, se acentúa el tema de generación de segundo armónico óptico.

En el primer capítulo se exponen los fundamentos de la óptica no lineal, en especial la teoría relevante a la generación del segundo armónico óptico. Se muestra que la polarización eléctrica del material puede describir y clasificar a los fenómenos ópticos lineales y los no lineales.

El capítulo segundo es dedicado a los materiales que desarrollan fenómenos ópticos de segundo orden. Se explican las características y ventajas de emplear polímeros en la generación de segundo armónico óptico. En particular se describen las generalidades de los cromóforos utilizados en la tesis.

Además, en el mismo capítulo, se describen las características de la tecnología sol-gel para obtener materiales híbridos orgánico-inorgánicos y se expone la técnica de *spin coating* para depositar películas delgadas sol-gel.

La tesis es de carácter experimental, por lo cual, en el capítulo tercero se muestra la metodología de obtención de las películas delgadas. Se describen los aparatos construidos, la técnica de síntesis del sol-gel por medio de sonolisis libre de catalizadores, la incorporación de los cromóforos y el depósito de las láminas delgadas por *spin coating*.

La caracterización de las películas delgadas es el tema del capítulo cuarto. Se muestran resultados en morfología, foto-degradación, se encuentran las transiciones de fases por técnicas térmicas. Se muestra la medición en la generación de segundo armónico por la técnica de Maker y la optimización de la señal por medio de la técnica de *corona poling*, con la información anterior se muestran los coeficientes no lineales de los medios utilizados.

En el capítulo final, capítulo quinto, se exponen las conclusiones que se pueden obtener del trabajo de tesis. Adicionalmente, se incorporó un apéndice con la perspectiva de la línea de trabajo de la tesis.

Adicionalmente, se presentan dos apéndices; el primero, es una exposición del trabajo a futuro que se puede desarrollar por medio del protocolo de tra-

bajo que representa la tesis. El segundo apéndice presenta un presupuesto en la fabricación a mediana escala de películas delgadas híbridas para la industria optoelectrónica.

Tratando los temas desde un punto experimental y práctico. Exponiendo los temas los temas de SHG, tecnología sol-gel y formación de películas delgadas por *spin coating* es cómo presentamos esta tesis.

Finalmente le reitero al amable lector que me puede contactar para comentar, preguntar, solicitar una copia electrónica de la presente tesis a mi dirección de correo electrónico: vicentz arroba gmail.com



# Lista de símbolos empleados en la tesis.

---

- $A$  Absorción
- $\sigma$  es la conductividad
- $\chi_{eff}$  susceptibilidad efectiva no lineal
- $D$  Campo eléctrico total dentro de un material
- $E$  Campo eléctrico
- $n$  índice de refracción
- $T_g$  Temperatura de transición vítrea.
- $T_c$  Temperatura de transición cristalina.
- $T_m$  Temperatura de fusión.
- $\chi$  Susceptibilidad lineal
- $\epsilon$  Permeabilidad eléctrica
- $\Gamma$  Área efectiva
- $\omega$  Frecuencia angular
- $\chi^{(2)}$  Susceptibilidad de segundo orden
- $\chi^{(3)}$  Susceptibilidad de tercer orden
- $c$  Velocidad de la luz en el vacío
- $d$  Coeficientes ópticos no-lineales
- $I^M$  Máximo de la señal de la GSA
- $k$  Número de onda
- $L_c$  Longitud de coherencia
- $P$  Polarización eléctrica
- $e$  Espesor

- SHG *Second Harmonic Generation*, Generación de Segundo Armónico
  - BBO. Acrónimo del inglés para *Beta Barium Borate*.
  - KDP. Acrónimo del inglés de *Potassium Dihydrogen Phosphate*.
  - LNB. Acrónimo del inglés de *Lithium Niobate* ( $\text{LiNbO}_3$ ).
  - TEOS. Tetraetilortosilicato,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
  - THF. Tetrahidrofurano.  $\text{OC}_4\text{H}_8$
  - BET Analisis de medicioon de area de Brunauer-Emmett-Teller.
  - EDS *Energy dispersive x-ray spectroscopy*; Espectroscopia dispersiva de rayos X.
  - LPAT *Laser Photoacoustic Technique*, Tecnica fotoacustica laser pulsada
  - DSC Acrónimo del inglés de *Differential Scanning Calorimetry*
  - ITO Acrónimo del inglés de *Indium Tin Oxide*
-

# Óptica no lineal: generación del segundo armónico óptico.

---

En el presente capítulo introducimos brevemente la teoría concerniente a la óptica no lineal para la generación de segundo armónico óptico, fenómeno al que nos referiremos por las siglas en ingles: SHG (*Second Armonic Generation*). En los próximos párrafos clasificaremos los fenómenos cuadráticos para un material excitado por una onda monocromática; recalando el tema de SHG. Veremos las condiciones estructurales de los materiales que pueden presentar fenómenos cuadráticos ópticos y una notación cómoda para describirlos físicamente. Además, se muestran las condiciones para optimizar la intensidad de SHG por medio del empatamiento de fases de la onda fundamental ( $\omega$ ) y la onda generada ( $2\omega$ ). Se muestra también las condiciones ideales para trabajar con haces láser gaussianos. Finalmente, se describe la técnica de franjas de Maker para obtener los coeficientes no lineales de interés en las muestras que muestran una geometría de excitación tipo dipolo eléctrico orientado apropiadamente.

## 1.1. Ecuaciones fundamentales en la ONL

Recordemos que todos los fenómenos electromagnéticos son descritos mediante las ecuaciones de Maxwell; incluyendo a la óptica no lineal. Pero, la solución a tales ecuaciones depende de las relaciones constitutivas, las cuales son diferentes para cada medio. En particular, para un material no magnético, con ausencia de cargas eléctricas y sin corrientes eléctricas, el desplazamiento eléctrico de campo  $\vec{D}$  es el campo eléctrico total dentro del material. Lo anterior podemos escribir como:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \quad (1.1)$$

donde  $\vec{E}$  es el campo eléctrico incidente y  $\vec{P}$  es el campo de polarización, el cual es generado por el campo eléctrico inducido por los dipolos dentro del medio. Para un material lineal (material isotrópico) el campo de polarización es lineal con respecto al campo eléctrico incidente. Es decir,

$$\vec{P} = \chi\vec{E} \quad (1.2)$$

donde la susceptibilidad eléctrica  $\chi$  es un tensor de segundo orden, [1]. Esta primera aproximación es comúnmente empleada en las interacciones electromagnéticas y es generalmente suficiente para describir las interacciones en los materiales expuestos a campos electricos de luz con energía pequeña. La ecuación 1.2 es suficiente para describir los efectos ópticos lineales de absorción, transmisión y reflexión. Sin embargo, cuando un campo eléctrico intenso (como el de un haz láser enfocado) incide sobre un material anisotrópico, debemos utilizar una expresión general para la polarización eléctrica del medio. Suponiendo un campo monocromático, sin pérdida de generalidad; la polarización puede escribirse como una serie de Taylor y obtener:

$$\vec{P} = \chi_{ij}^{(1)} \vec{E}_j + \chi_{ijk}^{(2)} \vec{E}_j \vec{E}_k + \chi_{ijkl}^{(3)} \vec{E}_j \vec{E}_k \vec{E}_l + \dots \quad (1.3)$$

donde los términos son sumandos en índices repetidos que representan las componentes del sistema de coordenadas cartesianas. La ecuación 1.3 emplea la notación abreviada de Voight [2], pero puede ser más explícita si escribimos:

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^3 \left( \sum_{j=1}^3 \chi_{ij}^{(1)} \vec{E}_j + \sum_{j,k=1}^3 \chi_{ijk}^{(2)} \vec{E}_j \vec{E}_k + \sum_{j,k,l=1}^3 \chi_{ijkl}^{(3)} \vec{E}_j \vec{E}_k \vec{E}_l + \dots \right) \quad (1.4)$$

donde  $\{1, 2, 3\} = \{x, y, z\}$  y  $\chi_{ij\dots}^{(n)}$  son componentes de un tensor de grado  $(n+1)$ , el primer coeficiente,  $\chi^{(1)}$ , es la susceptibilidad eléctrica lineal para un material anisotrópico. Los coeficientes restantes  $\chi^{(n)}$  son conocidos como las susceptibilidades no lineales de orden  $n$ , o hiper-susceptibilidades. La ec. 1.4 es una serie convergente a cero, tal que el orden de magnitud de  $\chi^n \gg \chi^{n+1}$ ; de acuerdo con [1], la susceptibilidad lineal es siete ordenes de magnitud mayor que la susceptibilidad cuadrada. Lo que explica el uso de láseres para observar los efectos no lineales.

Recordemos que la respuesta no lineal del medio origina a las susceptibilidades de orden superior, lo cual sucede porque existen cargas eléctricas aceleradas dentro el medio, que al tratar de disipar una gran cantidad de energía, producen una nube electronica que vibra en varias frecuencias (lo cual es un efecto no lineal). Por tanto, se genera radiación electromagnética, tal es el caso del fenomeneno de SHG. Así, mediante las ecuaciones de Maxwell se encuentra que  $P$ , en función de  $E$ , es una fuente para la ecuación de onda, [1].

En resumen, Para que los materiales muestren efectos ópticos no lineales, se requieren campos eléctricos intensos; por ejemplo, una fuente láser. La descripción de los fenómenos ópticos no lineales es mediante una serie de Taylor del campo de polarizacion en términos del campo eléctrico. Con este panorama podemos centrar nuestra atención en un tópico de la óptica no lineal; en el presente trabajo nos ocupamos de los efectos de la susceptibilidad de segundo orden,  $\chi^{(2)}$ , en particular las condiciones para generar segundos armónico ópticos. Por ello, daremos una introducción breve a tal efecto.

### 1.1.1. Efectos ópticos no lineales de segundo orden ( $\chi^{(2)}$ )

Describiremos, mediante un ejemplo, el proceso de la no-linealidad óptica de segundo orden. Considerese la interacción de un campo eléctrico óptico de

frecuencia  $\omega$  y amplitud  $E_\omega$ , más un campo estático  $E_0$  afectando un material con polarización eléctrica de segundo orden. Es decir,

$$E_\omega(t) = \frac{1}{2}E_\omega(e^{+i\omega t} + e^{-i\omega t}) + E_0 \quad (1.5)$$

Aplicando algebra, el segundo orden de polarización del campo es:

$$\begin{aligned} \vec{P}^{(2)}(t) &= \chi^{(2)} \vec{E}^2(t) = \chi^{(2)} [E_\omega \cos(\omega t) + E_0]^2, \\ &= \chi^{(2)} \left[ \frac{1}{2}E_\omega e^{+i\omega t} + \frac{1}{2}E_\omega e^{-i\omega t} + E_0 \right]^2, \\ &= \chi^{(2)} \left[ \frac{1}{2}E_\omega^2 (e^{+2i\omega t} + e^{-2i\omega t}) + E_0 E_\omega (e^{+2i\omega t} + e^{-2i\omega t}) + \frac{1}{2}E_\omega^2 + E_0^2 \right], \end{aligned}$$

$$\vec{P}^{(2)}(t) = \chi^{(2)} \left[ \frac{1}{2}E_\omega^2 \cos(2\omega t) + 2E_0 E_\omega \cos(\omega t) + \frac{1}{2}E_\omega^2 + E_0^2 \right]. \quad (1.6)$$

Observemos detenidamente el resultado, el primer término de la ecuación 1.6 es un campo con oscilación  $2\omega$ , que puede emitir luz a esa frecuencia. El término depende solamente de la presencia del campo eléctrico incidente y no de un campo eléctrico estático; el efecto es conocido como generación de segundo armónico óptico, o doblamiento de frecuencia, también, conocido en inglés como *second harmonic generation* (SHG). El segundo término en la ecuación 1.6 oscila a una frecuencia  $\omega$  y causa la variación en el índice de refracción del medio [1]; este es el efecto electro óptico lineal. El tercer término es la conversión de la oscilación del campo eléctrico incidente a un campo eléctrico estático, por lo que se le denomina: fenómeno de rectificación óptica. Finalmente, hay un elemento cuadrático del campo eléctrico original, el campo estático puede causar simetrías singulares en los medios, como veremos más adelante en la sección 1.1.2.

El ejemplo anterior deja de manifiesto que la polarización es subordinada de los campos incidentes, especialmente dependiente de su frecuencia. Consecuentemente, podemos utilizar una notación más conveniente para adaptar la ecuación 1.3, donde se escribe explícitamente la componente en frecuencias del campo incidente y su campo resultante.

Para los fenómenos de segundo orden, el campo de polarización de frecuencia  $\omega_3$  es inducido por dos campos eléctricos oscilantes de frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_2$ , los que podemos escribir como:

$$P_i^{(2)} = \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) E_j^{\omega_1} E_k^{\omega_2} \quad (1.7)$$

El signo negativo con el punto y coma son simplemente convenciones que indican que  $\omega_3$  es la frecuencia de salida. La frecuencia de salida puede ser negativa o positiva dependiendo de la relación entre las fases de las ondas constituyentes. Por ejemplo,  $\chi_{ijk}^{(2)}(0; \omega, \omega)$ , que representa la rectificación óptica, tiene la siguiente relación entre las frecuencias:  $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$  ( $\omega_1 = \omega_2$ ).

De tal modo, tal notación permite escribir rápidamente algunos de los efectos caracterizados por la susceptibilidad de segundo orden, Por ejemplo:

- $\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$  Generación de segundo armónico (SGH) (Tal que  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ ).

- $\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$  Efecto electroóptico lineal.
- $\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_1 - \omega_2; \omega_1, \omega_2)$  Generación de armónicos ópticos por suma de frecuencias (Tal que  $\omega_1 \neq \omega_2$ ).
- $\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_1 + \omega_2; \omega_1, \omega_2)$  Generación de armónicos ópticos por diferencia de frecuencias (Tal que  $\omega_1 \neq \omega_2$ ).

Ahora, no hemos mencionado las características de los tensores de las hiper-susceptibilidades. A continuación, discutiremos sobre las características de los materiales que exhiben SHG. También, una notación y simetrías que nos permiten escribir los tensores como matrices, de modo que se reducen considerablemente el número de coeficientes a calcular.

### 1.1.2. Simetrías en medios que presentan fenómenos de tipo $\chi^{(2)}$

Las simetrías del material determinan el número de componentes independientes no triviales en los tensores de hiper-susceptibilidad. Una operación de simetría transforma la orientación del material en distinguible, además brinda una expresión matemática estándar que resulta muy útil para describir propiedades físicas de las sustancias. Si la orientación es indistinguible, implica constricciones en las componentes del tensor.

En su forma general el tensor de susceptibilidad de segundo orden,  $\chi^{(2)}$ , cuenta con 27 componentes. Sin embargo, el tensor es sujeto a simetrías particulares, lo que puede reducir drásticamente el número de elementos independientes y lo hace útil en la práctica.

Primeramente, basados esencialmente en argumentos termodinámicos se puede mostrar [3, 4] que para medios no absorbentes los sufijos  $i, j, k$  son intercambiables; lo que implica que también las frecuencias son intercambiables, esto es:  $\chi_{ijk}(\omega_3; \omega_2, \omega_1) = \chi_{jik}(\omega_1; \omega_3, \omega_2) = \chi_{kij}(\omega_2; \omega_1, \omega_3)$ . Bajo dicha condición los índices cartesianos pueden ser intercambiados libremente. Por ejemplo,  $\chi^{(2)}$  es simétrico para las permutaciones de  $ijk$ ; es decir,  $\chi_{ijk} = \chi_{jik} = \chi_{ikj} = \chi_{kji} = \chi_{kij} = \chi_{jki}$ . Estas relaciones son conocidas como **condiciones de simetría de Kleinman**. En otras palabras, la simetría de Kleinman afirma que la polarización eléctrica no lineal del medio ( $P$ ) es de origen exclusivamente electrónico. Esta simetría reduce las componentes independientes de  $\chi^{(2)}$  de 27 a un máximo de 10. Experimentos confirman que la simetría de Kleinman es válida hasta por 20% de distancia de la banda óptica de absorción, ver [5]. Dicha distancia porcentual  $D$  se calcula mediante la diferencia de los puntos de interés, en este caso la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción  $\lambda_{max}$  menos la longitud de onda a la que se produce el segundo armónico  $\lambda_{2\omega}$ ; la resta es dividida por la  $\lambda_{max}$  y multiplicada por 100. Es decir

$$D = \frac{\lambda_{max} - \lambda_{2\omega}}{\lambda_{max}} \quad (1.8)$$

Una condición de simetría adicional presenta el tensor de la susceptibilidad cuando algunos de los campos relacionados en la interacción no lineal son indistinguibles. Tal es el caso de SHG ( $\omega_1 = \omega_2 = \omega, \omega_3 = 2\omega$ ), donde el tensor de

susceptibilidad,  $\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$ , al menos, se hace simétrico en el intercambio de dos índices cartesianos. Lo que se puede escribir  $\chi_{ijk}(2\omega) = \chi_{ikj}(2\omega)$ .

En este caso es conveniente emplear una notación contraída para  $\chi_{ijk}(2\omega)$  en donde los sufijos degenerados  $j$  y  $k$  son remplazados por un sólo sufijo  $m$ , que toma valores del uno al seis, como se usa en teoría de piezoelectricidad, llamamos  $\chi_{ijk}(2\omega) = \chi_{im}(2\omega)$

Donde la relación entre los subíndices  $j$  y  $k$  respecto a  $m$  es dada por

$$\begin{array}{l}jk : 11 \quad 22 \quad 33 \quad 23, 32 \quad 13, 31 \quad 12, 21 \\m : 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6\end{array} \quad (1.9)$$

Esta condición de simetría, independientemente de la simetría de Kleinman, reduce el número de elementos de 27 a 18. La notación además permite representar matemáticamente una matriz más manejable, obteniendo una matriz de  $3 \times 6$ , en lugar de un arreglo cúbico de  $3 \times 3 \times 3$ . En la práctica, es común referirse a los coeficientes piezoeléctricos  $d$  más que a las componentes  $\chi_{im}$  del tensor de susceptibilidad. Posiblemente, porque los tensores no-lineales de segundo orden presentan la misma forma que los tensores de piezoelectricidad.

Finalmente, los materiales pueden contar con simetría estructural. Por ejemplo, simetría cristalina. Una consecuencia de esta particularidad es que si los materiales poseen inversión de simetría en su estructura cristalina, entonces, todos los coeficientes no lineales  $d_{ij}$  desaparecen. En otras palabras, medios centrosimétricos excluyen los efectos ópticos de segundo orden. Esto implica que de 32, sólo 20 clases de cristales presentan efectos ópticos cuadráticos. Lógicamente, sólo los materiales sin inversión de centro exhiben susceptibilidad cuadrada. Zernike and Midwinter (1973) realizaron una tabulación con las simetrías de estos cristales, la cual se puede consultar en [6]. En general, los coeficientes  $d_{im}$  son las cantidades que determinan la magnitud de la interacción no lineal en el medio. La magnitud y el signo de  $d_{im}$  pueden ser medidos por diversos mecanismos, en la presente tesis empleamos la técnica de franjas de Maker para obtener los coeficientes, la técnica es descrita más adelante en la sección 1.3

Podemos concluir que las simetrías nos permiten desarrollar mediciones manejables, donde se pueden obtener rápida y fácilmente todos los coeficientes del tensor  $\chi^{(2)}$ . En los próximos párrafos discutiremos el uso de haces gaussianos para obtener SHG eficientemente.

### 1.1.3. Eficiencia efectiva del SHG con haces gaussianos.

En este trabajo, para inducir el SHG utilizamos haces gaussianos provenientes de láseres. A continuación describiremos la eficiencia de generación de segundos armónicos de un haz gaussiano, enfocado en un medio no lineal.

Recordemos que al enfocar el haz en el medio no lineal las moléculas del medio reciben más radiación, consecuentemente el SHG debe aumentar, pero existe un límite de potencia, al que la molécula genera eficientemente radiación, antes de alcanzar el umbral de daño.

La situación típica de un haz gaussiano enfocado en un medio no-lineal es mostrada en la figura 1.1. Aquí  $z_0 = (\pi n \omega_0^2 / \lambda)$  es la distancia donde el área efectiva es el doble de su valor en la cintura del haz [2]. Si la longitud del material no lineal  $L$  es mucho más pequeña que  $z_0$ , el área efectiva permanece constante dentro del medio. A tal distancia podemos aproximar por ondas planas al frente

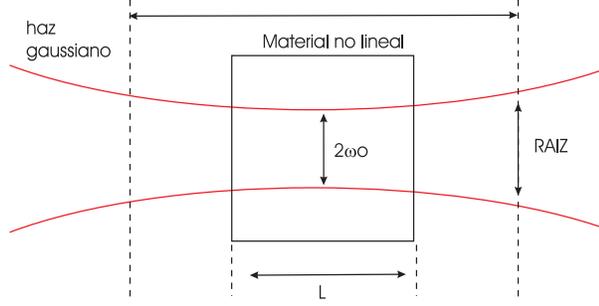


Figura 1.1: Haz gaussiano enfocado en el interior de un material óptimamente no lineal.

de onda del haz láser, [2]. De tal modo, la eficiencia de conversión de frecuencias, en función de la polarización, es:

$$\frac{P^{(2\omega)}}{P^{(\omega)}} = 8 \left( \frac{\epsilon}{\mu_0} \right)^{3/2} \frac{\omega^2 d^2 L^2}{n^3} \frac{P^{(\omega)}}{\pi \omega_0^2} \frac{\text{sen}^2(\Delta k/2)}{(\Delta k/2)^2} \quad (1.10)$$

donde tomamos  $n^\omega \sim n^{2\omega}$  y  $d'_{ijk} \equiv d$ . La dependencia  $L^2$  con la eficiencia nos incita a utilizar medios no lineales largos. Sin embargo, recordando la figura 1.1, cuando  $L > 2z_0$ , el incremento del área efectiva puede reducir la eficiencia de conversión. Esperamos el máximo de eficiencia en conversión cuando  $L \approx 2z_0$ . Entonces, si en la ecuación 1.10 colocamos  $L = 2z_0 = 2(\pi\omega_0^2/\lambda)$  obtenemos la condición conocida como "enfocamiento confocal".

$$\frac{P^{(2\omega)}}{P^{(\omega)}_{enfocando}} = 8 \left( \frac{d_{eff}}{\mu_0} \right)^{3/2} \left( \frac{\omega^3 d^2 L}{n^2} P^{(\omega)} \pi \omega_0^2 \right) \frac{\text{sen}^2(\Delta k/2)}{(\Delta k/2)^2} \quad (1.11)$$

En esta última la ecuación,  $P_i$  representa la potencias haz gaussiano dentro del material para la frecuencia  $i$ ,  $d_{eff}$  es el coeficiente óptico no lineal efectivo,  $n_i$  es el índice de refracción para la frecuencia  $i$ . Además, la razón  $d_{eff}^2/n^3$  es conocida como la figura de merito de SHG y es una cantidad utilizada habitualmente como un parámetro de la eficiencia de un material en el SHG,  $\Delta k$  es la diferencia entre los vectores de onda de la onda fundamental y la generada, esta cantidad describe el empatamiento de fases entre las dos ondas en un fenomeno de interferencia.

La fórmula anterior muestra que para obtener eficientemente generación de segundo armónico se requiere de materiales con grandes figuras de merito, una densidad de potencia suficientemente alta para la onda fundamental,  $d^2/n^3$ , que exista empatamiento de fases  $\Delta k = 0$ ; finalmente, de no haber diferencia de fases, una longitud de interacción larga ( $L$ ) incrementara la salida de haz generado.

La eficiencia del SHG es igual al cuadrado del coeficiente no lineal,  $d$ , o en términos proporcionales a  $\|\chi^{(2)}\|^2$ . La eficiencia del SHG es óptima cuando  $\Delta k = 0$ , ésta condición generalmente no se cumple en medios no procesados previamente, esta exigencia es conocida como empatamiento de fase. En los siguientes párrafos explicaremos su importancia y cómo satisfacer tal requerimiento de una forma experimental que se acerca satisfactoriamente a la teoría.

## 1.2. Empatamiento de fases

Muchos procesos no lineales son sensibles a la fase, en particular procesos paramétricos como el doblamiento de frecuencia (fenómeno tipo  $\chi^{(2)}$ ) o la amplificación paramétrica (fenómeno tipo  $\chi^{(3)}$ ). Esencialmente el empatamiento de fases significa asegurar que la relación de fases entre las ondas en interacción es mantenida a lo largo de la dirección de propagación. Más precisamente, aseguramos que la diferencia de fases sea cercana a cero.

Recordemos que la eficiencia del SHG, depende de la diferencia de fases, ver ecuación 1.11, para haces colineales, en un material birrefringente, la diferencia de fases es dada por:  $\Delta k_2 2k$

Donde  $k_1$  y  $k_2$  son los números de onda del haz fundamental y el segundo armónico, respectivamente, Para que la diferencia de fases desaparezca, se requiere  $k_2 = 2k_1$ , que implica la ausencia de dispersión cromática, ver la figura 1.2. Pero cuando la dispersión está presente causa una diferencia de fase. Para ondas ordinarias en un medio físico siempre existe dispersión, (no es el caso de ondas tipo soliton, [7] en consecuencia, utilizando  $k = n\omega/c$ , encontramos:

$$n^{(2\omega)} > n^{(\omega)} \quad (1.12)$$

La onda fundamental y la generada viajan juntas por el material, en el trayecto sucede interferencia que puede ocasionar que a la salida del material la onda de frecuencia  $2\omega$  sea nula; esto puede ocurrir si la fase entre las dos ondas difiere en  $\pi$  en una distancia  $l$ . Es decir:  $\Delta k L = \pi$

Por otro lado, la amplitud de la onda generada a la salida es máxima, si longitud es  $L_c = 2\Delta k L$ , dicha distancia es llamada la *longitud de coherencia*, la cual es la longitud máxima útil par producir la generación de segundo armónico. La longitud de coherencia la podemos relacionar con los índices de refracción de la siguiente manera:

$$L_c = \frac{2\pi}{\Delta k} = \frac{2\pi}{n^{(2\omega)} - n^{(\omega)}} = \frac{\lambda}{4(n^{(2\omega)} - n^{(\omega)})} \quad (1.13)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda en el vacío del haz fundamental. Supongamos que  $\lambda = 1\mu\text{m}$  y que  $n^{(2\omega)} - n^{(\omega)} = 10^{-2}$ ; encontramos, que  $L_c = 50\mu\text{m}$ . luego la ecuación de eficiencia se debe de remplazar  $L$  por múltiplos de  $L_c$ .

La prueba del efecto de longitud de coherencia se encontra mediante el experimento de franjas de Maker, el arreglo experimental consiste esencialmente de colocar un cristal(o muestra a estudiar) sobre una platina rotatoria y un filtro de transmisión  $2\omega$ . Las variaciones producidas por la potencia del SHG son medidas con la variación del ángulo.

El grupo de Maker halló para una longitud particular  $L$  la siguiente relación:

$$L = 2nL_c \implies P^{(2\omega)} = 0$$

$$L = (2n + 1)L_c \implies P^{(2\omega)} = \text{optimo}$$

donde  $n$  es un numero natural, Maker concluyo que en la ecuación 1.11 se podia remplazar  $L$  por  $e \cos \theta$ ; donde  $d$  es el grosor del cristal y  $\theta$  el ángulo de incidencia, definido como el ángulo que forma el haz de luz y la normal a la superficie de la muestra.

---

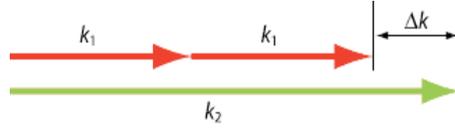


Figura 1.2: Empatamiento de fases para SHG. Debido a la dispersión cromática, el número de onda de segundo armónico es más que el doble del grande que para la onda fundamental. Esto puede ser evitado, por ejemplo escogiendo una diferente polarización en un cristal birrefringente.

La dependencia con el ángulo de rotación de la eficiencia del SHG y el empatamiento de fases fue observado por primera vez por Maker, por lo que las oscilaciones en la amplitud de la señal de SHG son llamadas *franjas de Maker*. A continuación abundaremos en el técnica de franjas de Maker para obtener los coeficientes no-lineales de  $\chi^{(2)}$ .

### 1.3. Mediciones macroscópicas de SHG

Los coeficientes de segundo armónico  $d_{ijk}$  pueden ser determinados por medio de métodos relativos y absolutos. Dos métodos absolutos, Empatamiento de fases de segundos armónicos y fluorescencia paramétrica, son los métodos más precisos según [8], mientras que el método de esparcimiento Raman, puede brindar los signos relativos de los coeficientes [8]. Estos métodos absolutos son difíciles de implementar porque se requiere una exacta determinación de las potencias de los haces  $\omega$  y  $2\omega$ . Resultado que tales experimentos raramente son realizados, además, de mostrar controversia considerable en los valores de las componentes  $d$  obtenidas [8]. Por otro lado, dos mediciones relativas, franjas de Maker (*Maker fringes*) y método de cuña (*wedge method*) solucionan el problema de la medición exacta de potencias y por ello son muy utilizadas. Sin embargo, el método de la cuña requiere que las muestras desconocidas muestren la forma de la cuña. Este requerimiento no es cubierto por algunas películas delgadas. Por tanto, el método de franjas de Maker es más empleado cuando el medio es una película delgada, por ejemplo, [9, 10] muestran el empleo del método de franjas de Maker.

#### 1.3.1. Cálculo de la susceptibilidad efectiva no lineal por técnica de franjas de Maker.

La generación del segundo armónico (SHG) de las películas delgadas es estudiada por medio de la técnica de franjas de Maker, consiste en variar el ángulo de incidencia al rotar la muestra en cuestión. El segundo orden no lineal de susceptibilidad es obtenido comparando la intensidad de la señal del SHG obtenida de la muestra y comparada con una señal de referencia. La muestra estándar de comparación usualmente es una ventana de cuarzo cristalino cortada en dirección  $d_{11}$ . Se mide la dependencia angular de la intensidad del segundo armónico bajo polarización tipo (p-p) y tipo (s-p). Aquí, el primer y segundo símbolo representan las direcciones de polarización de la onda fundamental y la onda de segundo armónico, respectivamente. Comparando los resultados experimentales

con la dependencia teórica de la intensidad de segundo armónico; estimamos el promedio de orientación de la cromóforo con respecto al sustrato. Es importante tener la misma intensidad en el láser y un mínimo de dispersión óptica. El tratamiento teórico, aquí presentado, no toma en cuenta reflexiones en las interfaces, difracción y esparcimiento del haz con la matriz del material ni con las moléculas insertadas en ella.

Para la mayoría de los cromóforos orientados interesantes es razonable tomar a las películas delgadas orientadas como unidimensionales; entonces la medida de la componente de la hiperpoliarizabilidad molecular  $\beta_{zzz}$ , es la dominante y macroscopicamente se determina  $d_{33}$  y  $d_{31}$ , donde que  $d_{33} > d_{31}$ . De tal forma, la intensidad con respecto al ángulo de incidencia de un haz fundamental puede ser representada como ( referencias 15, 16):

$$I_{2\omega} = \frac{512\pi^3}{A} (\chi_{eff}^{(2)})^2 I_{\omega}^2 t_{\omega}^4 T_{2\omega} P^2(\theta) \left[ \frac{1}{n_{\omega}^2 - n_{2\omega}^2} \right]^2 \sin^2 \psi \quad (1.14)$$

donde  $\omega$  y  $2\omega$  corresponden a la frecuencia fundamental y de segundo armónico, respectivamente,  $I_{\omega}$  y  $I_{2\omega}$  son las potencias ópticas de las señales del haz fundamental y de SHG, respectivamente;  $A$  es el área efectiva del haz fundamental; y  $\chi_{eff}^{(2)}$  es el apropiado coeficiente de segundo orden no lineal;  $t_{\omega}$  y  $T_{2\omega}$  son los coeficientes de transmisión de Fresnel;  $P(\theta)$  es un factor de proyección;  $n_{\omega}$  y  $n_{2\omega}$  son los índices refractivos del material a la frecuencia  $\omega$  y  $2\omega$ , respectivamente;  $\psi$  puede expresarse

$$\psi = \frac{4\pi e}{2\lambda} (n_{\omega} \cos \theta_{\omega} - n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}), \quad (1.15)$$

donde  $e$  es el espesor de la muestra;  $\lambda = 1064\text{nm}$ ;  $\theta_{\omega}$  y  $\theta_{2\omega}$ , que son los ángulos de incidencia y refracción del haz fundamental y del SHG, respectivamente, considerando la normal a la superficie de la muestra. Cuando el haz es linealmente polarizada respecto al plano de incidencia y monitoreado únicamente la componente de la señal del segundo armónico que es similarmente polarizado, el tensor de transmisión de Fresnel puede ser dado por:

$$t_{\omega} = \frac{2 \cos \theta}{n_{\omega} \cos \theta + \cos \theta_{\omega}} \quad (1.16)$$

$$T_{2\omega} = 2n_{2\omega} \frac{(n_{\omega} \cos \theta + \cos \theta_{\omega})(n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega} + n_{\omega} \cos \theta_{\omega})}{(n_{2\omega} \cos \theta + \cos \theta_{2\omega})^3} \quad (1.17)$$

Recordemos la relación aproximada  $\chi_{33}^{(2)} = \chi_{331}^{(2)}$  para el material en estudio, el factor de estudio puede ser dado: por

$$P(\theta) = \left( \frac{\cos^2 \theta_{\omega}}{3} + \sin^2 \theta \right) \sin \theta_{2\omega} + \frac{2}{3} \cos \theta_{\omega} \sin_{\omega} \cos \theta_{2\omega} \quad (1.18)$$

Finalmente, la susceptibilidad efectiva no lineal  $\chi_{eff}$  es relacionada con la referencia de cuarzo  $\chi_q$ . Se obtiene la ecuación, [11, 12, 13, 14]

$$|\chi_{eff}^2(f)| = \frac{2}{\pi} \left( \frac{I^\mu(f)}{I^\mu(q)} \right) \frac{l_c(q)}{d_f} |\chi_{eff}^2(q)| \quad (1.19)$$

para  $d_f \ll l_c(f)$  y  $d_q \gg l_c l_q$ .

$I^M$  representa el máximo de la señal de la SHG. Así,  $I^M(f)$  representa el máximo de señal de la muestra estudiada, mientras que  $I^M(q)$  representa al máximo en intensidad de segundo armónico el cuarzo.  $d_f(d_q)$  y  $l_c(f)(l_c(q))$  representan los espesores y la longitud de coherencia de la muestra (cuarzo), respectivamente. Las unidades en que normalmente se reporta este parámetro son  $pm/V$  (en MKS). Posteriormente, En la sección 3.1.3 tal explicaremos el arreglo experimental para medir el efecto de SHG

## 1.4. Resumen del capítulo

De este modo, en la presente capítulo, se establecieron las bases teóricas para el estudio de la generación del segundo armónico óptico (SHG). Los fenómenos ópticos no lineales son descritos por medio de un polinomio cuyos elementos son tensores de grados diferentes. Los efectos no lineales de segundo orden, en particular el efecto de SHG, requieren la ausencia de centrosimetría. Es así que la identificación de simetrías estructurales (p. ejem. grupos cristalográficos) y eléctricas (p. ejem. simetría de Kleinman).

Para obtener el efecto no lineal deseado se necesitan haces láser enfocados en la muestra, En esta configuración, la propagación del haz fundamental y del haz generado es sobre la misma dirección, por lo cual se produce interferencia entre los dos haces; en consecuencia, existen una distancia  $L_c$  donde el SHG es máximo; pero, utilizando de técnicas de orientación de las moléculas del medio, es posible obtener una salida optimizada de SHG.

El mejor método para medir el SHG en películas delgadas es la técnica de franjas de Maker, el cual requiere de haces fundamentales polarizados linealmente, también, un barrido angular de la muestra, con ello es posible obtener los 27 coeficientes de la muestra y obtener importante información sobre las simetrías de medio empleado.

De este modo, contamos con la herramienta teórica (conceptos y formulas) para medir los coeficientes no lineales de una película delgada. En el siguiente capítulo, nos avocaremos en las bases para la obtención y fabricación de los materiales empleados en la tesis.

# Materiales empleados para ONL con efectos $\chi^{(2)}$

---

Los desarrollos de nuevos materiales (orgánicos e inorgánicos) y los avances en dispositivos de emisión láser desembocaron en la utilización práctica de los fenómenos no lineales. En la vanguardia de este perfeccionamiento tecnológico encontramos a las películas delgadas diseñadas especialmente para mostrar eficientemente algún fenómeno óptico no-lineal, en especial los efectos relacionados con  $\chi^{(2)}$ . Podemos citar como ejemplos los siguientes [15]: el doblamiento de frecuencia (que puede permitir el almacenamiento de datos por medio de longitudes de onda altas, mejoras en la técnicas de microlitografía, nuevas técnicas de diagnóstico y tratamiento en medicina), el perfeccionamiento de fuentes de luz sintonizables (p. ejem. los osciladores paramétricos ópticos, *OPO*), el desarrollo de moduladores electro ópticos que puedan manejar grandes tasas de transmisión de datos (decenas a cientos de GHz), generación de señales en los Tera-hertz, no alcanzables por medio convencionales de circuitos eléctricos.

Describiremos, en el presente capítulo, las características generales de materiales orgánicos diseñados especialmente para aplicaciones de la óptica no lineal, en particular para fenómenos tipo  $\chi^{(2)}$ . También, se aborda el tema de la formación de material sol-gel por la técnica de sonolisis libre de catalizadores. Por medio de esta técnica se obtienen vidrios de porosidad alta y pureza óptica excelente. Por lo cual los vidrios obtenidos son candidatos idóneos para que dentro de su red amorfa se introduzcan materiales con respuesta óptica no lineal elevada y obtener un sustento mecánico, en la forma deseada, de un prototipo fotónico. Para obtener películas delgadas con respuestas óptimas de tales sustancias se emplean las técnicas de depósito por giro (*spin coating*) y *corona poling*, temas que también se explican en la presente capítulo.

## 2.1. Sustancias con efectos cuadráticos ópticos no lineales

Nuestro interés se enfoca en materiales que muestren fenómenos ópticos de segundo orden, en particular generación de segundo armónico (SHG). Para que un material despliegue los fenómenos de segundo orden es prerequisite que la estructura cristalina de éste sea no-centrosimétrica (como se mencionó en la sección 1.1.2), es decir que carezca de inversión de simetría, que equivale

físicamente a la inversión en la frecuencia de excitación, [1, 2]. Por ejemplo, la interfase entre dos materiales cualesquiera mostrarán SHG. Por otro lado, materiales amorfos, como  $SiO_2$  en fase vítrea, no presentarán fenómenos de  $\chi^{(2)}$ . Con la síntesis adecuada, se pueden obtener materiales orgánicos preparados especialmente, que pueden presentar fenómenos ópticos no-lineales de segundo orden. A continuación mencionaremos las características generales de los materiales orgánicos a emplearse en fenómenos cuadráticos ópticos no-lineales y explicaremos porque estos materiales resultan más convenientes que un medio inorgánico equivalente.

### Ventajas de los materiales orgánicos sobre los inorgánicos

Un material ideal a fin de ser candidato serio en aplicaciones para dispositivos fónicos no-lineales debe poseer una combinación de características físico-químicas, como lo son las siguientes [5]:

- Gran eficiencia en la producción de un efecto óptico no lineal, por ejemplo SHG.
- Un alto umbral de resistencia al daño láser.
- Respuesta óptica rápida.
- Flexibilidad arquitectónica para diseño molecular y morfología.
- Capacidad de ser procesado en guías de onda, fibras ópticas, u alguna forma conveniente.
- Transparencia óptica adecuada.
- Bajo costo.
- Alta resistencia a fuerzas mecánicas, humedad y estabilidad térmica.

Medios no-centrosimétricos para ONL son fabricados generalmente empleando materiales inorgánicos. Por ejemplo, medios típicos en aplicaciones de láseres de alto poder son **KDP**, **BBO** y **LNB**, ver [16]. Estos cristales exhiben valores de  $\chi^{(2)}$  del orden de  $10^{-9}$  a  $10^{-7}$  esu. El procedimiento de crecimiento de los cristales inorgánicos es complicado, consume mucho tiempo y requiere preciso control en la variación de la temperatura, la presión, la atmósfera, entre otras variables. Por ejemplo, las temperaturas típicamente utilizadas son entre  $600 - 1000^\circ\text{C}$ , las presiones comprenden el intervalo desde alto vacío hasta 1700 atmósferas, [17], el tiempo de crecimiento puede ser desde 10 días hasta 8 semanas para producir un cristal de  $20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ . Además, muchos cristales inorgánicos exhiben moderado a pobre estabilidad ambiental con particular debilidad ante la humedad; como ejemplo del crecimiento de cristales inorgánicos para ONL de segundo orden puede consultarse [18, 19].

Por otro lado, los materiales orgánicos poseen muchas de las características ideales listadas anteriormente; incluso pueden ser mejores que los inorgánicos. Sin embargo, algunos presentan desventajas en la estabilidad mecánica o poca estabilidad térmica o ambos problemas. Ahora, si las moléculas orgánicas son implantadas en una matriz rígida, por ejemplo  $SiO_2$  formada por proceso sol-gel, pueden superar los problemas mencionados. Tal matriz puede contener muchas

---

moléculas para ONL y se convierte en un vidrio a temperatura ambiente. De tal manera, que la gran ventaja de los materiales orgánicos sobre los inorgánicos consiste en su capacidad de ser diseñados y combinados con otras moléculas (p. ejem. cromóforos) para mejorar sus características en una aplicación particular.

A continuación mencionaremos las características generales de los materiales orgánicos que despliegan efectos  $\chi^{(2)}$ , en particular polímeros.

### 2.1.1. Características de los cromóforos orgánicos

Las moléculas orgánicas son de considerable interés en el campo de la óptica no-lineal, debido a sus altos coeficientes ópticos no-lineales, por su manufactura de bajo costo y sobre todo por su posibilidad diseño molecular. La polarización de las moléculas orgánicas puede ser expresada por una serie de Taylor, de la misma manera como el campo de polarización ecuación 1.4. Entonces, se obtiene una polarización molecular  $p$  con correcciones de orden superior:

$$p_i(\omega) = \mu_i + \alpha_{ij}(-\omega)E_j(\omega) + \beta_{ijk}(-\omega; \omega_1, \omega_2)E_j(\omega_1)E_k(\omega_2) \\ + \gamma_{ijkl}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3)E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)E_l(\omega_3) + \dots$$

donde  $\mu_i$  es el momento dipolar permanente del material,  $\alpha_{ij}$  es la polarizabilidad asociada con los efectos ópticos lineales, mientras que  $\beta_{ijk}$  y  $\gamma_{ijkl}$  son el primer y el segundo orden de hiperpolarizabilidades moleculares, respectivamente. Estos dos últimos términos están asociados con los efectos de segundo y tercer orden de la ONL, respectivamente.

Para un conjunto de  $N$  moléculas, la susceptibilidad no lineal de segundo orden microscópica  $\chi^{(2)}$  puede ser expresada como un promedio en la orientación de las hiperpolarizabilidades  $\beta_{ijk}$ .

$$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega_1, \omega_2) = N \sum \langle R_{i\mu} R_{j\nu} R_{k\rho} \rangle \beta_{\mu\nu\rho} f(\omega) f(\omega_1) f(\omega_2),$$

donde, las  $R$ 's son los cosenos directores entre los ejes  $(i, j, k)$  y los ejes moleculares  $(\mu, \nu, \rho)$ , y las  $f$ 's son los factores de campo local con correcciones al campo eléctrico experimentado por cada molécula debido a los campos eléctricos de sus vecinos.

Hiperpolarizabilidades moleculares grandes requieren asimetría en el nivel molecular y muchos electrones movibles (capaces de responder al campo eléctrico). La polarizabilidad es alcanzada por medio de conjugación de moléculas aceptoras y donadoras de electrones. Por lo que se identifican y definen los electrones  $\pi$ , los cuales son electrones sujetos entre los átomos no saturados de componentes orgánicos. Los electrones  $\pi$  son deslocalizados cuánticamente y se mueven fácilmente a grandes distancias por medio de campos eléctricos. La asimetría es provista utilizando grupos químicos aceptores y donadores de electrones, cada grupo se localiza en terminales opuestas de la molécula diseñada, [20, 21], los grupos aceptor/donador producen un momento dipolar permanente que causa el momento eléctrico inducido, que es la asimetría necesaria para la ONL de  $\chi^{(2)}$ , análogo al primer momento dipolar de dos cargas estáticas, incrementando la influencia de los grupos donador o aceptor o incrementando la longitud de conjugación entre los grupos o combinaciones de todo lo anterior; resultando generalmente en mayores hiperpolarizabilidades.

El cuadro 2.1 muestra seis moléculas planas, de estructura química  $D-\pi-A$ ; se puede observar en la estructura que todas estas moléculas se basan en anillos de benceno, pues son moléculas que presentan electrones  $\pi$  deslocalizados, las estructuras se hacen más largas por enlaces variados (puentes de hidrogeno, o puentes covalentes de nitrógeno). Mientras más larga es la molécula se aprecia que crece el valor de la hiperpolarizabilidad  $\beta$ .

### Definición de cromóforo

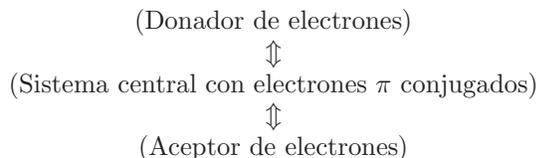
De acuerdo con la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), un cromóforo es la parte (átomo o grupo de átomos) de una entidad molecular en la cual las transiciones electrónicas, responsables de una banda espectral determinada, son aproximadamente localizadas, [22]. La palabra surgió en la industria de las tinturas, refiriéndose originalmente a un grupo de moléculas responsables del color del colorante. Un cromóforo ideal para SHG debe presentar un significativo pico de absorción en la región del haz fundamental y al mismo tiempo una delgada línea de absorción en la región del segundo armónico, [23, 24].

## 2.2. Bases del diseño de moléculas orgánicas para $\chi^{(2)}$ .

Al diseñar nuevos compuestos con propiedades  $\chi^{(2)}$ , se debe comenzar con la síntesis de moléculas con altos valores de hiperpolarizabilidad de primer orden  $\beta$ , posibles en estructuras centrosimétricas. Entonces, las moléculas con propiedades para ONL, en general, se basan en sistemas con enlaces  $\pi$  conjugados, como en el benceno; por su distribución electrónica deslocalizadas, los electrones  $\pi$  muestran una gran movilidad de la densidad electrónica a lo largo de la molécula, propiedad atractiva para cualquier aplicación electrónica.

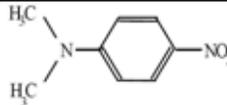
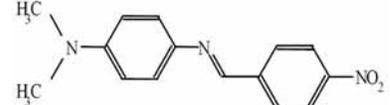
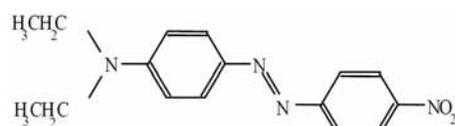
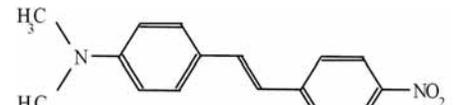
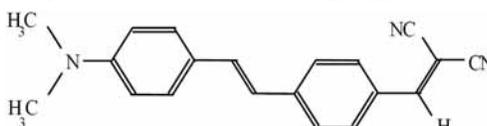
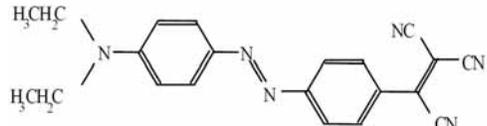
Una vez obtenido el alto grado de deslocalización electrónica, se requieren otros compuestos que rompan con la simetría de punto. La distribución electrónica simétrica puede modificarse por la adición de grupos funcionales sustituyentes a ambos extremos del sistema de enlace  $\pi$ . En el cuadro 2.2 se muestran algunos grupos funcionales populares en la literatura encontrada.

De este modo, la estructura más común de los cromóforos orgánicos de ONL de segundo orden es la siguiente:



Las flechas anteriores representan los puentes moleculares que unen a las estructuras principales; la estructura de estas moléculas es lineal y forma un dipolo eléctrico. Durante y después de la década de los 80s, los esfuerzos por aumentar la hiperpolarizabilidad se enfocaron en encontrar grupos donadores y aceptores más fuertes y en incrementar la longitud del segmento conector  $\pi$ , tal estrategia permitió mejorar la respuesta no lineal de las moléculas. Como

---

Nombre del cromóforo	Estructura Química	$\beta_0$ ( $10^{-30}\text{cm}^5/\text{esu}$ )
DMNA		12
NB-DMAA		37
Rojo disperso 1		47
DMA-NS		52
DMA-DCVS		133
DEA-TCVAB		154

Cuadro 2.1: Hiperpolarizabilidades  $\beta$  y estructuras de cromóforos seleccionados.  $\beta$  indica el componente primaria de la hiperpolarizabilidad, con la polarización alineada a lo largo de la molécula, [25]

ejemplo de tal proceder se puede observar el cuadro 2.1, donde se presentan algunas estructuras para óptica no lineal de segundo orden. En particular, En la molécula DMNA, se pueden observar los anillos aromáticos, que proporcionan el sistema de electrones  $\pi$ , el grupo  $\text{H}_3\text{C}$  actúa como donador y el grupo nitro como aceptor de electrones. [25].

El la sección 3.2.1 se explica en detalle el tipo de moléculas utilizadas en los experimentos realizados en esta tesis, se proporcionaran las formulas químicas y sus estructuras generales.

### 2.2.1. Obtención de materiales orientados.

Las moléculas orgánicas, obtenidas en polvo por los químicos, no tienen una estructura cristalina; las sustancias suelen ser amorfas, por lo que se requiere un procesamiento para eliminar la inversión de simetría a un punto. Un método para la óptima utilización de las moléculas orgánicas con aplicaciones reales de  $\chi^{(2)}$  es el deposito de películas delgadas. Los recubrimientos se obtienen por medio

de técnicas mecánicas como la técnica de spin coating, la cual detallaremos más adelante en la sección 2.4.1. Sin embargo, las moléculas depositadas presentan una alineación azarosa de los dipolos eléctricos, para romper la centro-simetría del material se reacomodan las moléculas vía un proceso de orientación por campo eléctrico (en inglés *electric poling*).

Esta técnica de orientación fue primero derivada y demostrada para la fabricación de materiales no lineales por Singer y colaboradores [8, 26]. Consiste en implantar los cromóforos dentro de una matriz ópticamente inactiva (*e.g.*, vidrio) y depositar la mezcla sobre un sustrato. El depósito deja a los cromóforos con orientación azarosa, por lo que los efectos de  $\chi^{(2)}$  son nulos. Por tanto, para obtener materiales útiles en  $\chi^{(2)}$ , las películas delgadas son calentadas a la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , permitiendo a los cromóforos un grado de movilidad alto. Para orientar a los cromóforos se aplica entonces un campo eléctrico intenso (típicamente de  $\sim 10^5$  a  $10^6$  V/m). Después de cierto tiempo, el campo eléctrico es sostenido conforme la temperatura disminuye de la  $T_g$  a la temperatura ambiente, de tal modo, se mantiene la alineación de los cromóforos después de apagar el campo eléctrico a temperatura ambiente. En la sección 3.1.2 se detallara el proceso experimental de orientación.

Los valores obtenidos típicos por esta técnica son de  $10^{-8}$  a  $10^{-7}$  esu [27]. Valores altos en comparación con materiales inorgánicos como el beta-borato de bario, un material común para observar fenómenos de  $\chi^{(2)}$ , el inorgánico mencionado alcanza el valor de  $9,2 \times 10^{-9}$  esu.

Desafortunadamente, la orientación de los cromóforos tiende a decaer con el tiempo. Por ejemplo, a temperatura ambiente, el segundo orden de susceptibilidad en algunos sistemas tipo *guest-host* muestra un decaimiento inicial rápido (de 10 a 50 % en las primeras 24 horas) seguido por un decaimiento lento (20 % en un año), [28].

El decaimiento del valor de  $\chi^{(2)}$  aumenta conforme la temperatura del material en estudio se acerca a la  $T_g$ ; en tal punto el decaimiento es instantáneo. Por otro lado, el decaimiento disminuye por medio de uniones covalentes de los cromóforos con los constituyentes de la matriz y por medio del cruzamiento de polímeros que formen la matriz vítrea. Por ejemplo, cuando el material se expone a radiación UV, uniones covalentes se forman entre los grupos foto-reactivos, reduciendo la movilidad de orientación del polímero. Sin embargo, los polímeros cruzados pueden mostrar respuesta no lineal menos intensa que los polímeros no cruzados, pero muestran razones de decaimiento menores debido a la reducción de la movilidad de orientación. Por ejemplo, Jeng a obtenido 10 % un decaimiento en la señal del SHG después 500 horas a una temperatura de 23°C, ver [29].

Por tanto, se requiere de la orientación permanente de los cromóforos para obtener valores altos de  $\chi^{(2)}$ . Para resguardar mecánicamente a los cromóforos es importante encontrar una matriz polimétrica ópticamente inactiva. Por ello, en la presente tesis sintetizamos matrices polimétricas amorfas de sol-gel, la cual no requiere catalizadores para formar el vidrio por lo que se garantiza las propiedades ópticas. A continuación revisaremos brevemente la técnica sol-gel, y posteriormente la formación de sonogel libres de catalizadores.

---

Donadores de electrones	Aceptores de electrones
$-O^-$	$-NO_2$
$-N(CH_3)_2$	$-CN$
$-NH_2$	$-CHO$

Cuadro 2.2: Algunos grupos químicos de donadores y aceptores de electrones, [5]. Se listan en orden de decremento de su intensidad. La lista esta basada en los efectos independientes del donador o del aceptor. El aumento de la no linealidad de una molécula no es predecible por reglas simples de adición en base de las características de los grupos donador/aceptor.

### 2.3. Tecnología sol-gel.

La tecnología de sol-gel consiste en la hidrólisis de los precursores moleculares y la subsiguiente poli-condensación hacia la forma vítrea. Tal tecnología permite incorporación de materiales orgánicos e inorgánicos, los cuales se añaden durante el proceso de formación de la red vítrea a una temperatura cercana de 20°C.

Alrededor del año de 1984 se logro incorporar tinturas orgánicas (*dyes*) y estabilizarlas dentro de una matriz de sol-gel, [30]. Éste fue el comienzo de estudios encaminados a comprender los mecanismos fundamentales, mejoramiento de materiales dopados y desarrollo de aplicaciones exitosas en muchas áreas industriales. Por ejemplo, en el campo de la fotónica los nuevos materiales obtenidos incluyen:

- Concentradores de energía solar.
- Sensores para detectar contaminantes en los sistemas biológicos y sistemas ambientales.
- Láseres de estado sólido sintonizables en la región visible del espectro.
- Guías de ondas activas.

En la presente tesis nos interesamos en los efectos ópticos no-lineales de láminas híbridas delgadas preparadas con el método del sol-gel. Primero revisaremos en que consiste un sol-gel, qué es un sonogel libre de catalizadores y la formación de películas delgadas por spin coating. Finalmente, revisaremos como se caracterizan morfológicamente estas películas delgadas.

#### 2.3.1. Definición del sol-gel.

El sol-gel es un coloide. Los coloides son sustancias formadas por más de dos fases. En general existen dos clases de coloides, los liófilos o afines de solventes y los lifóbicos o repelentes de solventes, [31]. A los primeros se les suele llamar geles y a los segundos sols. Los coloides liofílicos son sustancias que ordinariamente son solubles y se forman permitiendo que el solvente permanezca en contacto con el material sólido. Tal es el caso de la gelatina en presencia de agua. Los coloides liofóbicos son insolubles, pero pueden dispersarse en el solvente usando métodos de apoyo.

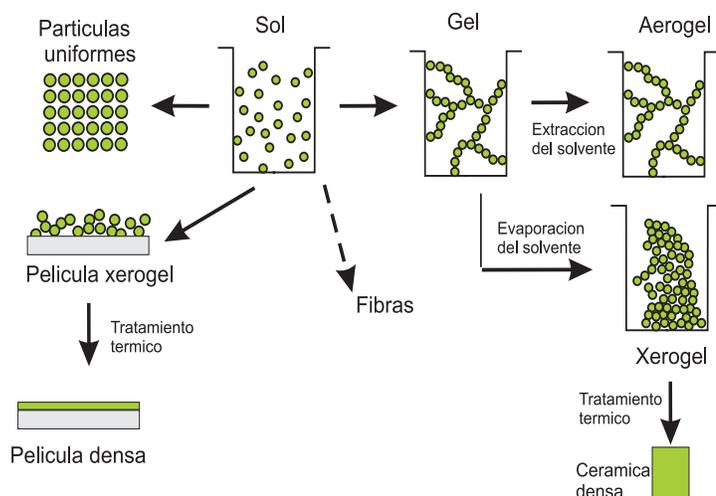


Figura 2.1: Diagrama general del proceso sol-gel. Se muestra esquemáticamente un resumen del proceso sol-gel y sus principales productos que son las partículas uniformes, los recubrimientos, los aerogeles y las cerámicas. Tomado de [32]

El proceso sol-gel es un método que permite fabricar sólidos inorgánicos amorfos a temperatura incluso ambiente, [32], este método permite incorporar al sol moléculas orgánicas con ciertas propiedades ópticas. De otra manera, los cromóforos sólo podrían estudiarse en solución o en polvo, con las grandes desventajas para aplicaciones tecnológicas que estos formatos representarían.

El proceso sol-gel permite obtener materiales de gran homogeneidad y estabilidad mecánica; además de ser adaptable para producir películas, fibras o piezas gruesas, [32]. Esta técnica es rentable, porque permite fabricar materiales a bajo costo y con propiedades ópticas bajo pedido; de nuestro particular interés es obtener materiales que presenten generación de segundo armónico.

Las reacciones químicas simples que dan lugar al gel, se inician cuando los precursores son expuestos al agua: primero se observa la hidrólisis de los grupos alcoxi, seguida de la polimerización por condensación de los productos hidrolizados, que conducen a la gelación del sistema. Este proceso se divide en las etapas mostradas en el esquema de la figura 2.1 (figura obtenida de [32]), donde se presentan las diferentes posibilidades de materiales finales: películas delgadas, cerámicas densas, partículas densas, entre otros. A continuación explicaremos el proceso de síntesis del óxido de silicio amorfo:

**Formación de la solución (o reacción química)** Para el óxido de silicio, se utiliza como metal alcóxido el tetraetoxilano,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , mejor conocido como TEOS. La solución se forma mezclando el TEOS con agua y etanol, que es un solvente común a ambos. En esta etapa dan comienzo las reacciones de hidrólisis y la polimerización por condensación.

**Gelación (transición sol-gel)** La viscosidad aumenta hasta que la solución deja de fluir. El tiempo de gelación es sensible a la química de la solución y a la naturaleza de la especie polimérica. La transición polimérica es irreversible, aunque muestra dependencia con el volumen inicial de la

preparación. Las reacciones de hidrólisis y condensación continúan.

**Envejecimiento y secado** La palabra envejecimiento se aplica a los procesos de cambio en la estructura y propiedades del gel. Estos procesos pueden ser transformaciones de fase dentro de la fase sólida o la fase líquida. El proceso de secado significa precisamente la eliminación de la fase líquida; se lleva a cabo mediante la evaporación a baja temperatura. Cuando esta evaporación se impide, el secado es retardado dando lugar a otros cambios físicos y químicos que afectan la estructura y las propiedades del gel resultante. Estos cambios pueden ser sinéresis (encogimiento espontáneo del gel con expulsión del solvente), incremento en el tamaño del poro y reducción del área superficial por disolución y precipitación, incremento en la conectividad de la red del gel (polimerización por condensación) o segregación (cristalización o separación de gases). En general se presenta una considerable pérdida de peso y encogimiento debido a que, durante el nivel inicial de secado, las fuerzas de capilaridad causadas por el endurecimiento del líquido al cubrir el gel sólido existente, le imparten una tensión compresiva a éste; a medida que ésta es mayor que la fuerza de la red, provoca que el gel se contraiga tan rápido como se evapora el líquido. El control de esta etapa es crítica en la obtención de piezas monolíticas, sin fracturas, normalmente se lleva a cabo a temperatura ambiente y en atmósferas confinadas. El gel final ya seco es llamado xerogel.

**Densificación (transición gel vidrio)** Para producir un vidrio a partir del gel seco se requiere un tratamiento térmico adicional por arriba de la temperatura ambiente, para remover partículas volátiles que permanecen en el gel y para eliminar su porosidad. Las altas temperaturas involucradas generalmente destruyen cualquier molécula inorgánica incorporada. Debido a lo anterior la densificación no se llevo a cabo para los materiales usados en el presente trabajo.

Como ya se ha señalado, la flexibilidad del proceso sol-gel permite darle al material final diversas formas. Entre estas cabe resaltar los monolitos (materiales masivos que van de algunos  $\text{mm}^3$  a algunas decenas de  $\text{cm}^3$ ) y las películas delgadas (que van desde algunos nanómetros hasta algunas decenas de micras de espesor).

### 2.3.2. Desarrollo de sonogel de $\text{SiO}_2$ de alta pureza

El presente trabajo utiliza una síntesis particular de sol-gel de  $\text{SiO}_2$ . Por medio de ultrasonido se catalizan los materiales que forman el sol-gel, durante la fase de gel el material es contaminado con las moléculas de interés y se fabrica la película delgada por la técnica de *spin coating*. En los siguientes párrafos se explicara las características del sonogel, se explica en que consiste la novedad de usar ondas ultrasónicas para formar el sol-gel; posteriormente, secciones adelante, se explicara el uso de la técnica de *spin coating* para fabricar las películas delgadas.

Para obtener vidrios o cerámicas de  $\text{SiO}_2$  es común la síntesis de sistemas alcóxido-alcohol-agua. Como se menciono antes, en la mayoría de los casos, las reacciones de hidrólisis del alcóxido se realizan activando la reacción utilizando un catalizador ácido, básico, o ambos. La sonicación de agua ácida-TEOS se

---

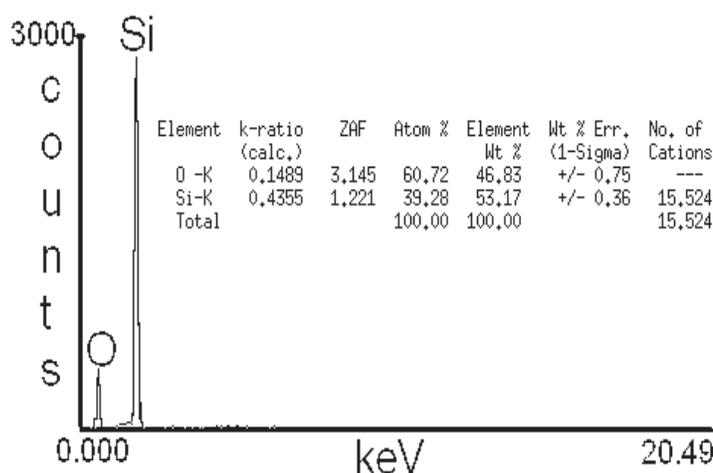


Figura 2.2: Espectro EDS de un sonogel de  $\text{SiO}_2$  libre de catalizadores. Observamos que sólo se obtienen los materiales del  $\text{SiO}_2$ , [38].

ha usado como método alternativo para estimular la hidrólisis del alcóxido y evitar, *e.i.*, el uso de etanol como disolvente común, dando lugar a los materiales llamados sonogeles. Estos materiales, se están estudiando extensamente debido a sus interesantes propiedades.

Son muy conocidos los procesos para obtener geles de  $\text{SiO}_2$  basándose en la hidrólisis de diferentes alcóxidos precursores como TEOS, TMOS, etc., [33, 32]. Por ello la mayoría de las propuestas de síntesis se enfocan en medios de ácido-alcohol-agua en la presencia de catalizadores ácidos. Pero a mitad de los años 80s Tarasevich, [34] propuso una nueva forma para formar el sol-gel. En la propuesta original no se empleaba etanol como solvente para el TEOS y el agua, en lugar del alcóxido se emplearon pulsos ultrasónicos intensos incidiendo a la mezcla de TEOS y agua. Los geles obtenidos se les nombra sonogeles y fueron ampliamente estudiados por el grupo de Zarzycky, [35] el grupo de Esquivias [36] y el grupo de Vollet, [37]. En todos los casos anteriores el sonogel de  $\text{SiO}_2$  se preparó de una mezcla de Si-alcóxido y agua ácida irradiada con ondas ultrasónicas de alta intensidad. La irradiación de ondas ultrasónicas presentó un importante efecto en los sonogeles de  $\text{SiO}_2$ , principalmente en los tiempos de hidrólisis, [36], y en sus propiedades mecánicas, [35].

En año 2005 en el CCADET-UNAM, [38], se reportó la síntesis de sonogeles  $\text{SiO}_2$  sin el uso de catalizadores; únicamente utilizando la sonicación de una mezcla de agua neutra y TEOS. El Dr. Omar G. Morales-Saavedra [39, 40, 41] demostró la exitosa incorporación de cromóforos ópticos en monolitos de tal sol-gel. La ausencia de contaminantes provenientes del uso de alcóxidos, que pueden reaccionar químicamente con los cromóforos en longitudes de onda no deseadas, hace de este sonogel una excelente opción como soporte de materiales en óptica no lineal, catalizadores y fármacos. En la sección 3.3 detallaremos el proceso para obtener dicha novedosa sustancia.

### 2.3.3. Características del sonogel libre de catalizadores

A continuación mencionaremos las características más interesantes del sonogel libre de catalizadores, desde el punto de vista de su utilización en la formación de películas delgadas dopadas para fotónica.

#### Área superficial

La superficie de las muestras fue medida mediante el método de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), en el intervalo de temperaturas de 25 a 1000 °C (RIG-100-equipment) [42], el análisis BET muestra que 25 mg de sonogel sin catalizadores presenta una superficie de 500 a 700 m<sup>2</sup>/g, contrastando con los clásicos sonogel con catalizador, que reportan una área de 100 a 500 m<sup>2</sup>/g. [32, 43]. Por otro lado, nuevas metodologías en la fabricación de SiO<sub>2</sub> mediante la ruta del xerogel y la ruta del aerogel han logrado las marcas de 1000 y 2000 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Sin embargo, estos últimos compuestos son más caros y difíciles de obtener que los obtenidos por la técnica utilizada en la presente tesis [44, 45].

Aunado a su alta porosidad, que es idónea para la inclusión de agentes dopantes, las muestras de sonogel libre de catalizadores muestran satisfactoria estabilidad térmica de los 20 a 600 °C. Para temperaturas más altas, las muestras presentan un colapso estructural dramático, la superficie decae de los 650 a sólo 2 m<sup>2</sup>/g, cuando la temperatura es mayor de los 1000 °C [38].

#### Impurezas en el sol-gel

La técnica EDS (*Energy dispersive X-ray spectroscopy*) es un método empleado para determinar el espectro de energía de rayos X de cierta sustancia. Es principalmente utilizado en análisis químicos muy precisos. Por medio de un espectro EDS se determinaron los elementos en el sol-gel libre de catalizadores. El espectro de EDS se obtuvo después de secar a temperatura ambiente por 96 horas y después de 40°C por 48 horas. Como se muestra en la fig. 2.2. La principal información que observamos de la grafica es la ausencia de picos, sólo se detectan picos de los elementos químicos Si y O en una razón estequiometrica de 1:2. La cantidad de residuos de carbono es del 0.1%. Ello quiere decir que sólo se encuentran presentes los elementos Si y O en el material.

Como mencionamos párrafos anteriores, la técnica de sonogel que carece de catalizadores es bastante eficiente y especialmente ventajosa para utilizar el SiO<sub>2</sub> como matriz pues su fase vítrea es amorfa, libre de contaminantes químicos y por su alta porosidad es un candidato para proteger mecánicamente moléculas que presenten efectos ópticos no lineales.

### 2.3.4. Materiales híbridos

Podemos clasificar a los materiales por sus características químicas y físicas, *e.g.*, materiales orgánicos y materiales inorgánicos, pero también podemos encontrar materiales que cuentan con ambos componentes (orgánicos e inorgánicos) dependiendo de la relación de cantidades los podemos clasificar como [46]:

- Materiales dopados, éstos presentan dos fases, una dominante que contiene una segunda fase en cantidades relativamente pequeñas (generalmente menores que 1%).
-

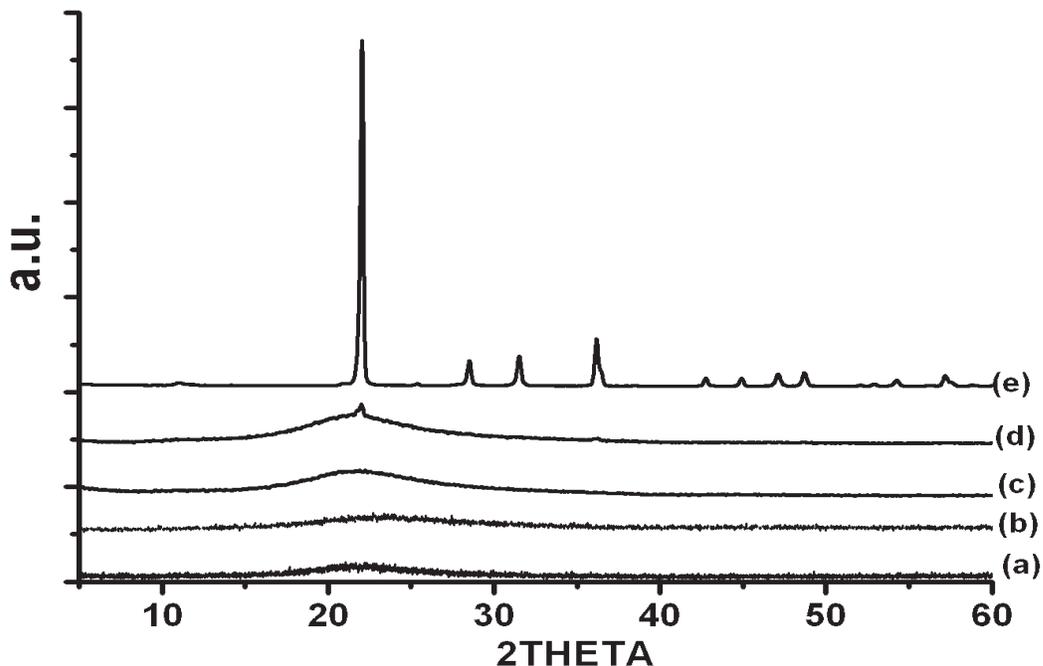


Figura 2.3: Difractograma de sonogels termalmente tratados a (a) temperatura ambiente; (b) 600°C; (c) 800°C; (d) 1200°C; (e) 1400°C. Observamos que por debajo de los 800°C la estructura del material es amorfa, [38].

- **Orgánico-inorgánico sistemas o materiales híbridos:** aquí la fracción de cada componente en el sistema es del mismo orden de magnitud. Sistemas donde uno de los componentes están presentes a niveles mayores del 10% pertenecen a esta categoría. La composición química no es un criterio de clasificación.

Asimismo materiales orgánico-inorgánico híbridos pueden clasificarse en dos clases, ver [46]:

**clase I:** incluye sistemas híbridos donde uno de los componentes, que puede ser una molécula, un oligero o un polímero es atrapado dentro de la red del otro componente. En este caso las interacciones son débiles entre la envoltura y las especies atrapadas en ella. Estos sistemas están esencialmente basados en interacciones de Van der Waals o puentes de hidrogeno o interacciones electrostáticas o combinaciones de éstas.

**clase II:** encontramos que las partes del material inorgánico y orgánico son químicamente unidas por ligaduras covalentes o ligaduras ion-covalente.

En el presente trabajo empleamos materiales híbridos de clase I, de este modo podemos incorporar gran cantidad de cromóforos en la matriz amorfa y por sus ligaduras débiles orientar a los cromóforos con campos eléctricos.

## 2.4. Depósito de películas delgadas con sonogeles

Una película delgada es un material de espesor similar a la longitud de onda con la cual se va estudiar. En caso que el trabajo involucre el empleo de luz visible (390 a 780 nm) y luz infrarroja (como 1064 nm) el grosor de la película delgada debe ser menor de 10  $\mu\text{m}$ . Los materiales para fotonica que desplieguen efectos no lineales pueden tener tamaños y formas diversas. Sin embargo, es más conveniente trabajar con películas delgadas que con materiales en bulto, [47], dado que en bulto los medios presentan mayor absorción y esparcimiento de luz debido a los multi-dominios que contiene, en el formato de película delgada se puede realizar un análisis de menos dimensiones espaciales (lo que implica menos variables), la cantidad de material necesario y la energía de excitación para las películas delgadas es menor que en otros formatos, por su tamaño es ideal para los diseños tecnológicos actuales. En resumen, los materiales en bulto complican el análisis teórico, el diseño experimental y la interpretación de resultados.

A continuación mencionaremos algunas técnicas para depositar películas delgadas. Nos concentraremos en la descripción de la técnica de *spin coating*, pues es el modo más conveniente de emplear. Además, describiremos los métodos empleadas para la caracterización de películas delgadas.

### 2.4.1. Técnicas húmedas de depósito

Empleamos recubrimientos por muchas razones prácticas. Por ejemplo, una película delgada brinda a las moléculas contenidas una protección mecánica; además, es la base para desarrollar dispositivos pequeños, por lo cual, hay un ahorro de materiales.

Existen varias técnicas para manufacturar recubrimientos. El empleo de una técnica depende de las características de la película a lograr (*e.g.*, espesor, simetrías, fases), las características de los precursores (tipo de moléculas y solventes empleados) y la aplicación a la cual va dirigida la investigación. En el campo de la optoelectrónica son populares las siguientes técnicas de recubrimiento: [48]:

- Técnicas de recubrimiento por inmersión de la muestra (*dip coating technique*).
- Técnicas de recubrimiento por rocío (*spray coating technique*).
- Técnicas de recubrimiento por escurrimiento de la solución sobre el sustrato (*flow coating processes*), la técnica consiste en colocar un sustrato ligeramente inclinado donde se permite fluir una gota de líquido.
- Técnicas de recubrimiento por rodamiento (*roll coating*), la técnica consiste en colocar el recubrimiento en un cilindro y permitirle rodar, sin deslizamiento, sobre el sustrato.
- Técnicas de recubrimiento por giro (*spin coating process*).

De todas las anteriores técnicas de depósito, llamadas «técnicas mojadas» (*wet coating*), se decidió utilizar la técnica de recubrimiento por giro (en adelante

---

se mencionara como spin coating). A continuación veremos sus características y explicáramos como en nuestras condiciones de trabajo, fue la mejor opción entre las técnicas mencionadas.

### Técnica spin coating.

La técnica consiste en la dispersión de gotas en solución sobre la superficie de un sustrato; la muestra gira alrededor de un eje vertical (desde 500 rpm hasta 4000 rpm [49]), por lo que el líquido es expulsado del sustrato por la fuerza centrífuga, pero, una parte del líquido, que determina el grosor de la película, queda adherido a la superficie y debido a la tensión superficial el recubrimiento se retrae y adquiere su grosor final [49].

Las peculiaridades del recubrimiento depende de los parámetros reológicos del líquido empleado y éste debe operar en el régimen newtoniano, [50], otro parámetro importante es el número de Reynolds, en caso que la velocidad de rotación sea cercana al número de Reynolds, las muestras giran en el régimen turbulento, por lo que imperfecciones graves en la calidad óptica se pueden apreciar. Además, por la pérdida de homogeneidad en el espesor de la película [50], no se pueden recubrir exitosamente áreas muy extensas por *spin coating*.

Meyerhofer [51] describe con la siguiente fórmula semi-empírica la dependencia del grosor final  $h$  de las películas delgadas fabricadas por spin coating:

$$h = (1 - \rho_A/\rho_{Ao}) \frac{3\eta m}{2\rho_{Ao}\omega^2}^{1/3} \quad (2.1)$$

donde  $\rho_A$  es la masa del solvente volátil por unidad de volumen,  $\rho_{Ao}$  es el valor inicial de solvente,  $\eta$  es la viscosidad material solvente y  $\omega$  es la velocidad angular.

Por simplicidad, también en el presente trabajo, se emplea la siguiente fórmula empírica [48, 52]:

$$h = A\omega^{-B}. \quad (2.2)$$

Donde  $A$  y  $B$  son constantes que deben ser determinadas empíricamente. Lai, Chen & Weill independientemente determinaron el espesor de las películas obtenidas por spin coating, ver [53, 54, 55], usando diferentes velocidades angulares; sus resultados pueden ser ajustados satisfactoriamente por la última ecuación 2.2. De tal investigación se obtuvo  $B$  entre 0.4 y 0.7; resultado que concuerda con la ecuación 2.1, que describe a  $B = 0,67$ .

El espesor del recubrimiento puede variar de cientos de nanómetros hasta poco más de 200  $\mu\text{m}$  (para múltiples capas es preferible tamaños de 15  $\mu\text{m}$ .) [49]. La técnica permite lograr grosores de recubrimiento muy homogéneos, con rugosidades rms hasta de 2 nm.

### Defectos en las películas delgadas.

A Continuación mencionaremos algunos de los defectos más comunes y graves que se encuentran en las películas delgadas depositadas por la técnica de spin coating [49, 52]:

**Cometas (comets, streaks or fares):** Los cometas ocurren cuando partículas sólidas relativamente grandes impiden el flujo normal de la solución al

girar en el sustrato. Excepto en la aceleración, el flujo de la solución es normalmente suave y radial; por su orientación es fácil identificar este defecto en las películas delgadas. La presencia de cometas puede reducirse trabajando en entornos limpios y filtrando las soluciones de recubrimiento.

**Estrías:** Estrías son usualmente variaciones orientadas y suaves en el espesor de la película delgada. Son líneas que varían el espesor con una periodicidad de 50 a 200 micras, aproximadamente. Su orientación corresponde a la dirección de mayor flujo. Las estrías ocurren por efectos de tensión superficial cuando se evaporan los solventes de la película delgada.

**Película demasiado delgada:** El espesor del material es muy pequeño para el fin buscado; lo que ocurre cuando la velocidad es muy alta o el tiempo de giro es muy corto o la adherencia del líquido al sustrato es pobre.

**Película demasiado gruesa:** Puede suceder que el espesor del material es muy grande para ser tratado como una lámina delgada. Ello puede suceder porque la velocidad es muy baja o el tiempo de depósito es muy corto o la solución es demasiado viscosa en el sustrato.

**Oquedades en el sustrato:** Se pueden encontrar porque previamente existían burbujas de aire en la resina depositada en el sustrato.

**Vortices (Swirl pattern):** Estas figuras son fáciles de observar cuando el sustrato cubre todo el disco del sistema spin coating. Los remolinos son ocasionados porque el tiempo de giro es muy corto, o la aceleración del sistema es demasiado alta, o se requiere mas fluido sobre el sustrato.

**Pinholes:** Se pueden encontrar agujeros en el recubrimiento porque existían previamente partículas en el líquido a depositar o por partículas sobre el sustrato antes de la deposición.

**Humedad del entorno:** Una variable crítica es la humedad del aire de los alrededores. Para muchas soluciones, el agua puede jugar un importante rol en la química de la misma solución, entonces la variación de agua en los alrededores puede ser la causa de variaciones en la calidad de la película. Se pueden manifestar en variaciones de la rugosidad, micro-fracturas del recubrimiento después del secado, formación exagerada de estrías, etc. Obviamente, un control en el entorno del spin coating es crucial.

Por las razones antes expuestas, por ser una técnica de deposito barata, que soporta cambios de escala, que se puede variar ampliamente el grosor de la película delgada por medio del cambio de la velocidad angular y la obtención de muchas muestras en corto tiempo (menos de una hora), es que empleamos la técnica de spin coating para hacer recubrimientos de una capa, [56]. Hasta este punto, hemos descrito las características de las películas delgadas realizadas por la técnica de spin coating. En los siguientes párrafos explicaremos los medios con los que se miden las características de las películas delgadas híbridas.

## 2.5. Caracterización de películas delgadas

Una vez obtenido el material depositado se debe realizar una caracterización de las propiedades físicas del recubrimiento. Los parámetros más importantes

---

de toda capa delgada son su grosor y su rugosidad. Por medio de tales estudios se puede comenzar las labores que se concentran en lograr una aplicación particular.

### 2.5.1. Técnicas de microscopia.

#### Técnica AFM.

Dentro de la caracterización de una película delgada, AFM es una técnica relativamente sencilla, de alta precisión, rápida y sensible, que detecta variaciones superficiales de hasta nanómetros.

El microscopio de fuerza atómica, en inglés *atomic force microscopy* (AFM), es un instrumento que permite obtener imágenes topográficas de superficies conductoras y superficies aislantes, hasta en algunos casos con resolución atómica. El principio de operación de un AFM, ver figura 2.4, consiste en escanear una muestra con una punta delgada, la cual es montada en un trampolín. Mientras se realiza el escaneo, la fuerza entre la punta y la muestra es medida mediante el monitoreo de la deflexión del trampolín (*cantilever*). Una imagen topológica es obtenida por medio de la graficación de la deflexión del cantilever a cierta altura contra la posición instantánea de la muestra. Esta altura es controlada por un circuito de retroalimentación negativo, que mantiene constante la fuerza entre la punta y la muestra. El escaneo de la muestra puede ser de hasta una micra cuadrada, esto se logra por el movimiento de una montura piezoeléctrica [57].

Estos sistemas de medición son sensibles a las condiciones ambientales bajo las que se opera. Se requieren de una área libre de polvo, donde los niveles de vibración deben ser bajos y la temperatura debe ser estable alrededor de los 20 °C.

Algunas de las mediciones que se pueden obtener mediante AFM son: la altura del escalón que la película forma en el sustrato, el área bajo la curva obtenida del barrido, la rugosidad promedio, la altura promedio de las rugosidades, la altura máxima y mínima y las fronteras de los segmentos formados. Para que el instrumento trabaje adecuadamente, es requisito que la muestra debe formar un escalón bien definido sobre el sustrato.

Para emplear AFM, con muestras tan porosas como las sol-gel, se utilizó la modalidad *tapping*, la cual consiste en medir la fuerza a cierta altura, subir la punta, mover la muestra y bajar la muestra de nueva cuenta para hacer la medición, a una frecuencia determinada, de este modo se garantiza que no se raya la superficie.

La técnica AFM es muy sensible y útil para medir espesores de película delgada, conocer la homogeneidad de la película y agregación de las sustancias en la superficie de las muestras trabajadas, siempre y cuando el instrumento se

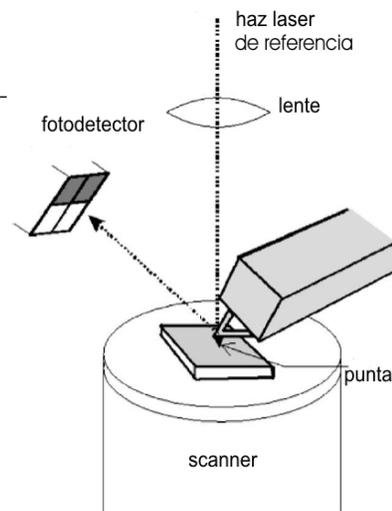


Figura 2.4: Esquema de AFM.

encuentre en un ambiente limpio y libre de vibraciones.

### 2.5.2. Técnicas térmicas de caracterización

Como se menciono párrafos anteriores, es de suma importancia encontrar la temperatura de transición vítrea  $T_g$ , para obtenerla se requiere un estudio térmico en base a las transiciones de fase de las muestras obtenidas. Se entiende por fase una porción de material (de dimensiones de unos cuantos milímetros) con propiedades homogéneas, es decir, que no dependen de las coordenadas. La materia puede encontrarse en una gran variedad de fases, siendo las más conocidas las asociadas con los estados de agregación (sólidos, líquidos y gases), en el caso de los sólidos se puede hacer una sub-clasificación de acuerdo con sus simetrías encontrando (es decir, materiales cristalinos y amorfos). Se dice que un sistema experimenta una transición de fase si alguna de sus propiedades cambia discontinuamente frente a la variación de un parámetro intensivo (temperatura, presión, campo magnético, etc.).

Algunas transiciones de fase importantes que se pueden mencionar son:

- ferromagnética a paramagnética
- ferroeléctrica a paraeléctrica (asociado a una transición cristalográfica)
- ordenamiento de cristales líquidos bajo un campo eléctrico externo
- sistemas bidimensionales (capas adsorbidas en superficies, estructura superficial, etc.)

En el presente trabajo, para detectar las transiciones de fase nos valemos la técnica DSC y la técnica foto-acústica láser; las cuales describiremos en los siguientes párrafos.

#### La técnica DSC

La técnica DSC (*Differential scanning calorimetry*) es empleada para estudiar las transiciones térmicas de una sustancia, El instrumento consiste de dos recipientes: en uno de ellos, se coloca la muestra a estudiar; mientras que el otro recipiente se utiliza como referencia; cada recipiente es colocado en calentadores independientes. Por medio de una computadora se encienden los calentadores y se registra el flujo de calor [58].

Por medio de un estudio de DSC se puede encontrar importantes cambios de fase, tales como la temperatura de transición vítrea, la temperatura de cristalización, la temperatura de fusión y otras transiciones termodinámicas. En la presente tesis la determinación de la temperatura de transición vítrea es de importancia capital.

La temperatura de transición vítrea,  $T_g$  es la temperatura donde abajo de ella un polímero es duro e inflexible, como el vidrio. Más allá de la  $T_g$  los polímeros son flexibles y blandos. La transición vítrea sucede cuando los polímeros desordenados son esparcidos, inclusive en estado sólido. A esta temperatura los polímeros presentan una gran movilidad, por lo que un campo eléctrico constante puede orientar a las moléculas en una dirección preferencial, convirtiendo a la sustancia en un cristal [59]. En la sección 3.1.2 se describirá el proceso para orientar las moléculas utilizadas en la presente tesis.

---

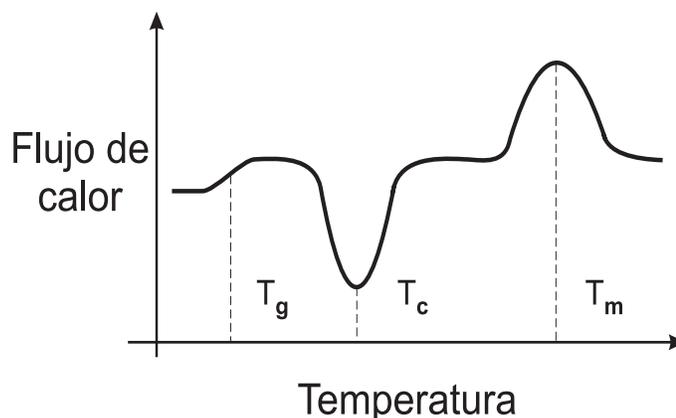


Figura 2.5: Las transiciones térmicas típicas en polímeros detectadas por DSC, se puede apreciar la forma característica de la transición vítrea  $T_g$ , la transición cristalina  $T_c$  y la fusión  $T_m$ .

Otra importante transición térmica es la fusión; la cual sólo ocurre en polímeros de estructura cristalina (ocurriendo cuando las moléculas poliméricas pierden su estructura ordenada, convirtiéndose en un líquido amorfo). Inclusive los polímeros cristalinos pueden presentar una porción amorfa, entre 40 – 70 % es suficiente. Por ello una muestra de polímero puede presentar tanto la temperatura de  $T_g$  y la temperatura de fusión, pero sólo la porción amorfa presenta la transición vítrea y únicamente la porción cristalina del polímero presenta la transición de fusión. La transición vítrea es una transición termodinámica de segundo orden [60]. En la figura 2.5 se puede observar la forma típica de una gráfica DSC de un polímero con una porción cristalina y una porción amorfa. La fracción amorfa alcanza la  $T_g$ , la cual es una transición de segundo orden; después, se puede apreciar la transformación cristalina, que es una transformación exotérmica, un proceso térmico de primer orden. Mientras que el proceso de fusión es un proceso endotérmico y también es una transformación de primer orden [59].

### La técnica fotoacústica láser

Los principios básicos del efecto fotoacústico por láser pulsado (pulsed laser photoacoustic technique (LPAT)) en muestras sólidas obedecen a las propiedades termo-elásticas del material [61], y han sido ampliamente utilizadas para la caracterización de materiales utilizando pulsos de luz láser y sensores piezoeléctricos, particularmente en sistemas solgel [62]. Al monitorear la señal LPAT, entre las cantidades físicas que se pueden medir por medio de esta técnica encontramos: la velocidad del sonido, el modulo de elasticidad de Young, la densidad, el espesor, el calor específico, discontinuidades del material, y de especial interés en nuestra tesis, las transiciones de fase térmicas.

Las principales ventajas de la LPAT sobre otras técnicas de análisis térmico son su bajo costo, su alta precisión, su fácil implementación experimental y la sencilla preparación de muestras para la prueba, además que se puede disponer en tiempo real la señal LPAT ante cambios de temperatura. Sin embargo, como

es el caso de otras técnicas de análisis termodinámico, la interpretación de las señales LPAT requiere de información complementaria sobre la muestra para obtener una interpretación adecuada. En la sección 4.5 se describe el proceso experimental para obtener las señales LPAT.

## 2.6. Resumen de capítulo

Para que un material exhiba SHG se requiere que sea un material no centrosimétrico. Por ejemplo, los materiales inorgánicos que son económicos, fáciles de producir, se pueden diseñar químicamente y morfológicamente para una aplicación particular y presentan excelente respuesta no lineal óptica. Para diseñar una molécula orgánica primeramente se requiere una respuesta eléctrica elevada, por lo que se emplean cadenas de anillos de benceno, que contienen electrones deslocalizados  $\pi$ , en cada extremo de la molécula se añaden grupos funcionales que donan y aceptan electrones, respectivamente.

La tecnología sol-gel nos permite obtener a temperatura ambiente vidrios destinados a aplicaciones fónicas; un método novedoso para obtener sol-gel se basa en la mezcla de los precursores y la activación de la hidrólisis por medio de ondas ultrasónicas, sin requerir catalizadores. Los sonogel obtenidos por tal técnica presentan alta pureza química, excelente transparencia y un área superficial amplia; por ello son ideales para incrustar en su matriz moléculas orgánicas que presentan fenómenos no lineales. El nuevo material conseguido, el híbrido: sonogelorgánico, presenta una mejor estabilidad mecánica y termodinámica.

La técnica más sencilla, barata, eficiente y rápida para obtener películas delgadas híbridas es *spin coating*, por medio de ella se pueden obtener laminas delgadas homogéneas de espesores de nanómetros a cientos de micras. La caracterización de las películas delgadas requiere de técnicas microscópicas (p. ejem. AFM), técnicas térmicas complementarias DSC y LPAT, por medio de las cuales se puede obtener las transiciones de fase termodinámicas.

Con todos los elementos mencionados anteriormente, podemos ya abordar la parte experimental de la tesis, donde se explicaran los equipos construidos (el sistema spin coating, el sistema corona polign y el arreglo experimental de franjas de Maker), las características de los polímeros utilizados, se explicara la síntesis del sonogel y se detallara el depósito de la película delgada.



# Obtención de sonogeles híbridos en película delgada.

---

En el presente capítulo describimos los equipos construidos para el desarrollo experimental de esta tesis: el sistema *spin coating* y el sistema *corona poling*; describimos las características físico-químicas de los cristales líquidos poliméricos. Posteriormente describimos las etapas para depositar las películas delgadas; explicamos el proceso para formar el material híbrido y su depósito.

## 3.1. Equipos experimentales construidos

Para alcanzar las metas impuestas en la presente tesis se debió diseñar, construir, montar y mejorar el desempeño de varios dispositivos experimentales. En particular un sistema de depósito de giro y sistema de orientación eléctrica por descarga de corona y el montaje de un sistema óptico de franjas de Maker. A continuación abundaremos en el desarrollo de los dispositivos.

### 3.1.1. Construcción de un sistema de depósito por giro (*spin coating*)

En el trabajo se decidió utilizar la técnica de depósito por giro (*spin coating*) para la elaboración de las películas delgadas que requerimos. Algunas de las particularidades que hacen ideal el uso de esta técnica son:

- Tenemos un material que técnicamente moja sustratos, por lo cual, podemos utilizar una técnica de depósito húmeda, como la técnica de *spin coating*.
- Necesitamos muchas muestras, cada una de ellas representa un experimento, por ello se decidió tener varias muestras previamente cortadas a la vez.
- La técnica de depósito por giro presenta la ventaja de ser implementada a una atmósfera de presión.
- Ocupa un espacio pequeño, no es onerosa su construcción (menos de 5,000 pesos en total).

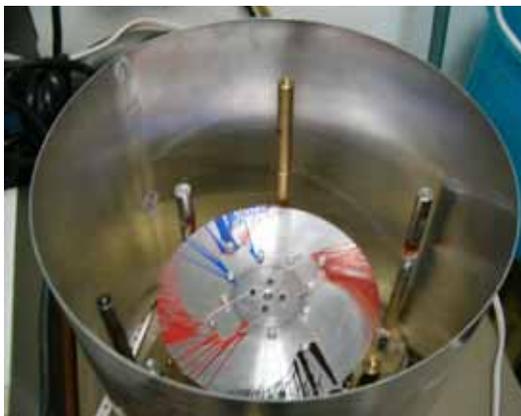


Figura 3.1: Fotografía del sistema *spin coating* construido en el laboratorio de óptica no-lineal, CCADET-UNAM, para el depósito de recubrimientos. Se puede ver el cilindro metálico protector y la platina circular donde se colocan los sustratos. También, sobre la platina se aprecian los tornillos empleados para sujetar hasta cuatro sustratos, además, los restos de los diversos líquidos utilizados

- Las muestras se obtienen rápidamente. Con los materiales que empleamos en la presente tesis, en menos de 30 min. se obtienen hasta cuatro muestras diferentes.
- No se requiere mucho material para depositar en los sustratos, menos de 2 ml por cada muestra.

El sistema *spin coating* requiere un motor eléctrico pequeño de alta velocidad. Por ello se utilizó un motor marca Dayton, 2M033, tipo AC/DC 115 volts a 60Hz, 1/15 de HP, rotación tipo CCW, de 1.2 A, y alcanza una velocidad de hasta 5000 rpm. En la flecha del motor se instaló una platina circular (7 cm de diámetro), para sujetar las muestras a ésta utilizaron tornillos milimétricos con cabeza de goma.

El motor se acopló verticalmente mediante dos soportes contrapuestos, ver figura 3.3, y los soportes se atornillaron a una base metálica con perforaciones, por medio de ellas la base se atornilló a una mesa de madera. De tal modo, la masa total del sistema es mayor a 40 kg, con lo que se asegura estabilidad en el sistema.

El motor es alimentado eléctricamente por medio de un Variac marca Controla, modelo A0CQ, con entrada de 120 V, 50-60c/s; de 0 a 140 Volts de salida y 10 A como máxima entrada. El Variac es un auto-transformador de voltaje, por tanto mantiene constante la corriente eléctrica y el voltaje se puede variar porcentualmente (su intervalo de operación es 1% a 100%, su escala mínima es de 2%). El Variac se conecta a un supresor de pulsos y regulador continuo de voltaje, de manera que se asegura que la corriente que llega al motor sea la misma.

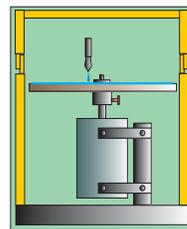


Figura 3.3: Esquema de un sistema *spin coating*.

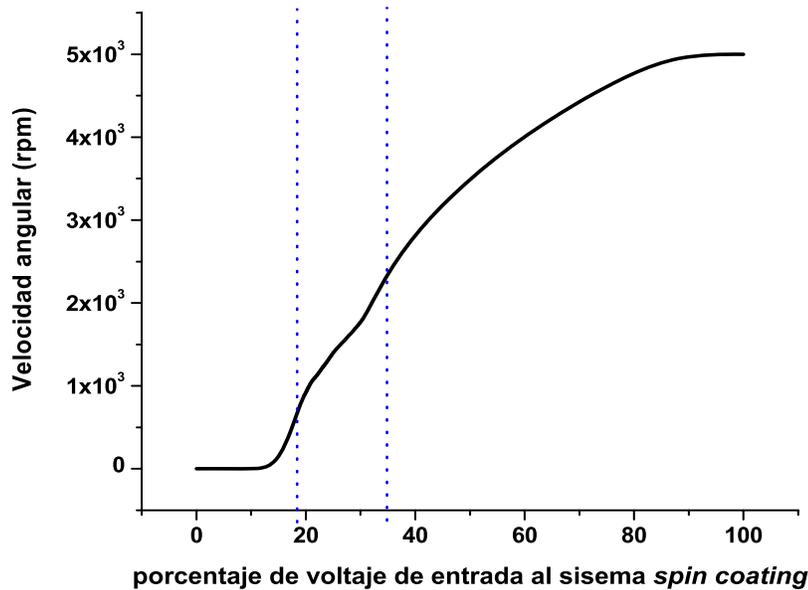


Figura 3.2: Velocidad angular del sistema spin coating contra porcentaje de voltaje de entrada. El intervalo de trabajo de interés fue entre 20 % y 30 %, donde las mediciones se ajustaron linealmente por el método de mínimos cuadrados:  $vel_{ang} = 84,84\% - 750$ , tal que  $R^2 = 0,992$

La platina es protegida por un cilindro de lámina de aluminio de 1 mm de espesor, que también sirve de protección del material que sale expulsado de la platina. En este trabajo no se requirió un sistema de recuperación y reutilización de los líquidos expulsados.

Para medir la velocidad de giro de la platina se utilizó un estroboscopio (General Radio 1531 AB Strobotac) con una frecuencia de disparo de 110 rpm hasta 25 000 rpm. Utilizando únicamente el estroboscopio se iluminó el movimiento de la platina del spin coating, partiendo desde 110 rpm se aumentó la frecuencia de la lámpara hasta igualarla con la frecuencia angular de giro. La tarea de identificar la velocidad angular fue de sencilla identificación, pues cuando las frecuencias son iguales, la platina da la apariencia de estar en reposo. La figura 3.2 muestra la velocidad angular en función del porcentaje de voltaje aplicado al motor, nótese que se trabajó en la región con tendencia lineal, para conseguir mayor control al depósito.

### 3.1.2. Construcción de un sistema de polarización por descarga tipo corona

Como se mencionó en la sección 2.2.1 para obtener una señal de SHG se debe romper con la simetría de los polímeros, en nuestro caso, se rompe la simetría de los materiales híbridos depositados. La técnica de *corona poling* es una sencilla y

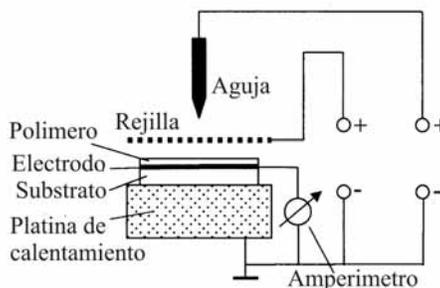


Figura 3.4: Arreglo experimental para la orientación de las películas delgadas. Una punta metálica es conectada a una fuente de alto voltaje. Una rejilla, cargada por una fuente de voltaje, es colocada en el espacio entre la punta metálica y la superficie de la muestra. Las muestras son montadas en una plataforma caliente y la corriente que atraviesa el espécimen es determinada por un amperímetro.

eficaz herramienta para lograrlo. En la construcción del sistema *corona poling* se utilizó una fuente de alto voltaje HP modelo 6525A DC que alcanza un voltaje de hasta 6 kV. Se empleó como punta metálica una aguja inoxidable de 5 cm de largo, la cual se soldó a una punta de un cable de alto voltaje, mientras que el otro extremo se soldó a la platina de calentamiento. La rejilla metálica que se localiza entre la platina y la punta se utilizó un enmallado metálico, tipo mosquitero. La platina de calentamiento consiste de un disco de cobre de 5 cm de diámetro y 1 cm de grosor, para evitar su pronta oxidación al disco se le incrustaron dos clavos de aluminio; el disco se colocó sobre una platina de calentamiento. En la figura 3.4 muestra un diagrama del sistema *corona poling*.

El sistema se operó de la siguiente manera: Después de depositar el polímero de interés en los sustratos de ITO (*indium tin oxide*), se colocó y conectó la parte conductora de la muestra a la platina de calentamiento, se ajustó a la altura de la rejilla metálica a 1 cm, sobre ella se colocó la punta metálica a 1 cm de altura. Se elevó a 30 °C la temperatura por 10 min y se encendió el alto voltaje a 6 kV, después de 5 min se apagó la platina de calentamiento. Finalmente, después de 30 min se apagó la fuente de alto voltaje. En la figura 3.6 se puede apreciar el esquema de las etapas de calentamiento y de campo de la orientación de las moléculas. La línea sólida roja representa la temperatura del sustrato, la cual debe ser siempre menor que la  $T_g$  y con la línea punteada azul se representa el momento de encender el campo eléctrico, después de considerar que los cromóforos se han orientado se disminuye la temperatura; finalmente cuando se alcanza la temperatura ambiente se puede apagar el campo eléctrico.

### 3.1.3. Montaje del dispositivo experimental para estudiar el SHG

Para el desarrollo del presente trabajo se realizó el montaje experimental sobre una mesa óptica. Es decir, se diseñaron, construyeron y reunieron piezas mecánicas, se montaron y se alinearon las componentes ópticas; finalmente se calibró el sistema. En la figura 3.7 se muestra el arreglo experimental para medir

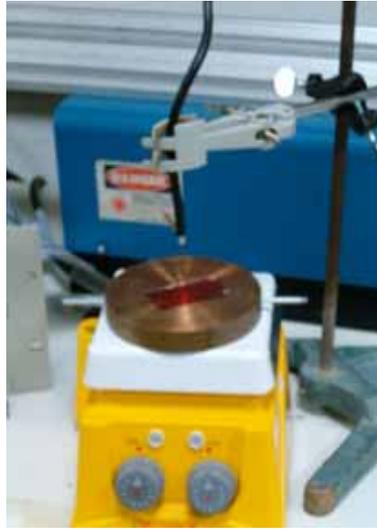


Figura 3.5: Fotografía del sistema corona poling del laboratorio de óptica no lineal, CCADET. En la fotografía se puede apreciar el calentador, la platina de calentamiento de cobre, una muestra híbrida y encima de ella el cable conductor de alto voltaje.

coeficientes ópticos no-lineales cuadráticos por la técnica de las franjas de Maker. El cual consiste en un láser Nd:YAG (**A**) que emite en el infrarrojo (1064 nm), el haz láser pasa por unos filtros de densidad neutra (**B**) y después por un polarizador lineal (**C**) y una placa retardadora  $\lambda/2$  (**D**), los polarizadores permiten fijar la dirección del campo eléctrico del haz láser de excitación (que puede ser *S* o *P*) para poder analizar la excitabilidad y orientación de los cromóforos ópticos dentro de la película delgada. Después de un filtro pasa banda en infrarrojo, el haz se enfoca con una lente<sup>1</sup> (**E**) en la muestra (**F**), la que se coloca en una platina rotatoria. Desde la muestra se transmite la parte del haz fundamental de frecuencia  $\omega$  que no logro convertirse al segundo armónico y el haz correspondiente al armónico en frecuencia  $2\omega$ , que son colimados por una segunda lente (**G**). Finalmente se filtran los haces por una ventana pasa banda y un filtro interferométrico (**H**), que dejan pasar solamente la señal de interés doblada en frecuencia ( $2\omega$ ). La luz es colectada en un tubo fotomultiplicador (**I**). Previamente, una parte del haz es reflejada hacia un fotodetector (**K**) el cual disparara la señal del fotomultiplicador. Las señales son registradas en un osciloscopio digital (**J**), desde donde la información es colectada y analizada para cada posición angular de la muestra, en un intervalo del ángulo de incidencia de -45 a 45 grados. En la figura 3.8 se muestra una fotografía del arreglo experimental montado en el laboratorio de óptica no lineal del CCADET-UNAM, en la foto se pueden identificar el láser, las componentes ópticas en las monturas mecánicas y el fotomultiplicador protegido de la luz externa por una caja negra.

Debido a la sensibilidad del fotomultiplicador los experimentos se deben desarrollar aislados de la luz ambiente. Por lo que lámparas, focos, pantallas de computadora se deben apagar.

<sup>1</sup>Estas lentes deben presentar poca aberración esférica

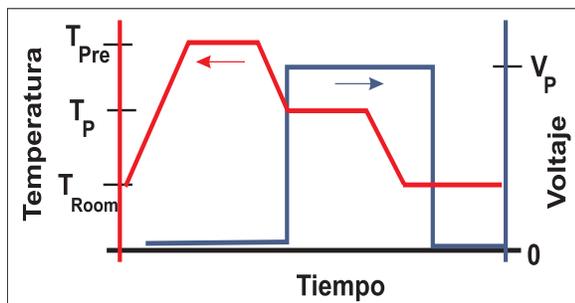


Figura 3.6: Proceso de orientación de los cromóforos por acción de campo eléctrico. Primeramente se eleva la temperatura de la muestra, sin alcanzar la  $T_g$ , después se activa el campo eléctrico, al orientarse los cromóforos, se deja enfriar la muestra; y posteriormente se apaga el campo eléctrico.

A pesar que se requiere un láser para obtener efectos ópticos no lineales de los materiales, en lo posible, se debe tratar de operar el láser con la menor energía de emisión constante, de tal modo que aseguramos que las muestras no alcancen el umbral de foto-degeneración; es decir, no se dañan las muestras por la acción de los haces de luz. Además, al operar el láser con energías pequeñas, aseguráramos que no incitamos otros efectos ópticos no lineales, que no son por el momento de nuestro interés. De este modo se puede implementar el mismo arreglo experimental con láseres de baja potencia en comparación con el Nd:YAG.

## 3.2. Materiales utilizados para el desarrollo de películas delgadas.

### 3.2.1. Materiales orgánicos utilizados como agentes dopantes.

En la presente tesis se utilizaron la serie de cromóforos diseñados y sintetizados por el grupo de investigación del Dr. Rivera García Ernesto, del Instituto de Investigaciones de Materiales, IIM-UNAM. Las moléculas consisten en cristales líquidos de estructura tipo azobenceno con terminales de oligo(glycol etileno), las cuales llamaremos serie RED-PEG, ver figura 3.9. A continuación explicaremos algunas de las características y propiedades de los azobencenos; para después describir su estructura química.

Los azobencenos son compuestos químicos constituidos de dos anillos de benceno unidos por una enlace doble de  $N=N$ . El término « azobenceno » o simplemente « azo » es frecuentemente utilizado para referirse a una amplia clase de moléculas que comparten en el núcleo la estructura molecular del azobenceno, pero con diferentes grupos funcionales, los que se extienden desde los anillos aromáticos (técnica-

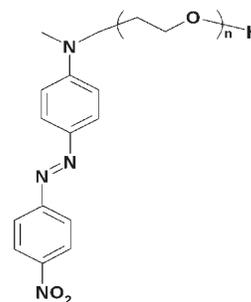


Figura 3.9: Estructura química de la serie RED-PEG-N

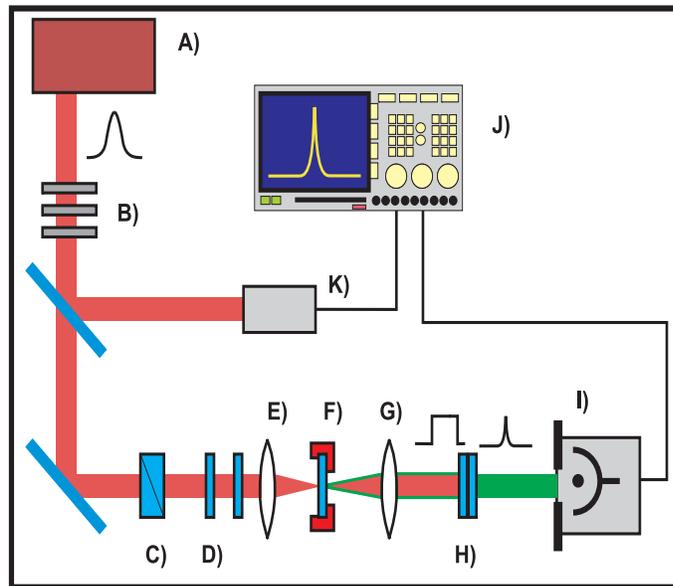


Figura 3.7: Arreglo experimental para medir coeficientes  $\chi^{(2)}$  por la técnica de las franjas de Maker.

mente, estos componentes deben ser referidos como «diazanos»).

Una de las propiedades sobresalientes de los azos es la foto-isomerización entre dos isómeros: las configuraciones *trans* y *cis*. Los dos isómeros pueden ser intercambiados por iluminación con luz de longitudes de onda particulares. Por ejemplo, en el intervalo cercano al ultravioleta, que corresponde a los estados de transición  $\pi - \pi^*$  (estado  $S_2$ ), se produce la transformación de *trans* a *cis*; por otro lado, la absorción de luz azul, que es equivalente a la transición  $n - \pi^*$  (estado  $S_1$ ), produce la isomerización de *cis* a *trans*. Es de notar que el isómero *cis* es menos estable que el *trans*; simplemente, por medio de la relajación térmica es posible que el azobenceno *cis* se transforme en el isómero *trans* [64, 65, 66].

Existen varias razones por las cuales se emplean ampliamente los azobencenos para estudios de óptica no lineal de segundo orden, algunas son:

- Los componentes azobencenos absorben luz intensamente.
- Por su estructura alargada y rígida las moléculas azo se comportan como mesógenos de cristales líquidos en muchos materiales.
- Las moléculas azo son compuestos aromáticos, por tanto contienen electrones deslocalizados que facilitan la emisión de radiación de la molécula. Como se menciona en la sección 2.2, esta característica es incrementada al añadir grupos funcionales aceptores y donadores de electrones en los extremos de la estructura azo.

Algunas familias de moléculas azo son habitualmente usadas para tal aplicación. Por ejemplo, los azo-estilbencenos muestran una mejor respuesta óptica no lineal que las estructura tipo benceno y su investigación ha relevado una relación directa entre segundo orden hiperpolarizabilidad y la transferencia de

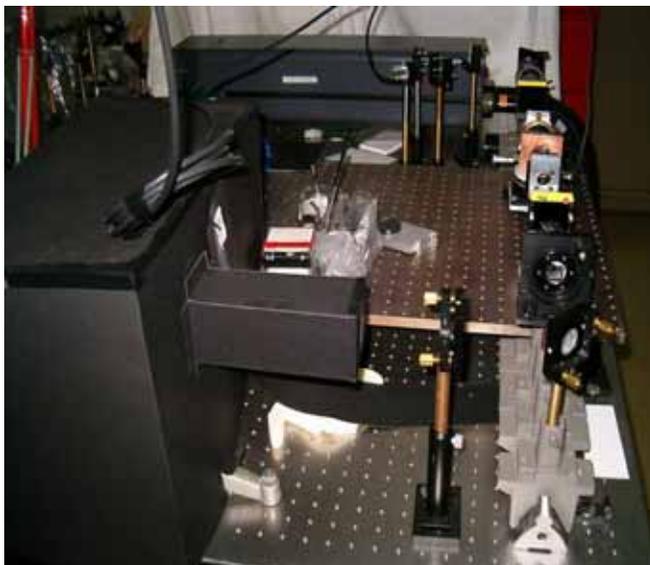


Figura 3.8: Fotografía del dispositivo experimental con que se cuenta en el laboratorio de óptica no-lineal del CCADET-UNAM para estudiar el SHG. En primer plano se localiza el tubo foto-multiplicador, del lado izquierdo el riel óptico que consta de espejos, polarizadores, filtros y la muestra; en el fondo se encuentra el láser de Nd:YAG

carga eléctrica. Así, Los principales representantes de azosligencenos y estilbencenos son rojo disperso 1, (*disperse red 1*: DR1) y DANS, respectivamente. Debido a su alta no linealidad han sido empleados como puntos de referencia de sistemas poliméricos tipo *guest-host*. En general, estos polímeros exhiben una absorción máxima entre las longitudes de onda de 400 a 500 nm [67].

#### Serie de moléculas RED-PEG-N

La estructura química de la serie se muestra ver en la fig. 3.9; mientras que las formulas químicas y el nombres abreviados, en ingles, de las moléculas empleadas fueron las siguientes: [67]

- N-methyl-N-4-[(E)-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenyl-N-(5-hydroxy-3-oxapentast-1-yl) amine (**RED-PEG-2**)
- N-methyl-N-4-[(E)-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenyl-N-(8-hydroxy-3,6-dioxaoctast-1-yl)amine (**RED-PEG-3**)
- N-methyl-N-4-[(E)-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenyl-N-(11-hydroxy-3,6,9-trioxaundecast-1-yl) amine (**RED-PEG-4**)
- N-methyl-N-4-[(E)-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenyl-N-(17-hydroxy-3, 6, 9, 12, 15-pentaoxa heptadecast-1-yl)amine (**RED-PEG-6**)

Las cadenas laterales de estas moléculas no sólo aumentan las propiedades eléctricas del azobenceno, también le dan propiedades anfífilicas por lo cual se

---

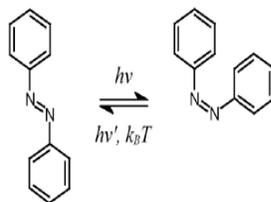


Figura 3.10: Fotoisomerización del azobenceno. La forma *trans* (izquierda) puede ser convertida en la forma *cis* (derecha) utilizando una apropiada longitud de onda. Una diferente longitud de onda puede ser usada para devolverle su forma *trans*. Alternativamente, la molécula puede ser relajada térmicamente hasta alcanzar la forma *trans*.

Azo-dye	RED-PEG-2	RED-PEG-3	RED-PEG-4
$\lambda_{max}$ (nm) (CHCl <sub>3</sub> )	466	476	479
$\lambda_{max}$ (nm) (THF)	471	479	480
$\lambda_{max}$ (nm) (CH <sub>3</sub> OH)	476	480	481

Cuadro 3.1: Longitudes de onda máxima de absorción la serie RED-PEG disuelta en CHCl<sub>3</sub>, THF, CH<sub>3</sub>OH,

pueden orientar por fenómenos electro-químicos. En nuestro caso las moléculas se implantaron en la red amorfa del sol-gel para formar una película delgada sobre los sustratos.

El cuadro 3.1 muestra cuatro moléculas de esta serie RED-PEG (RED-PEG-2, RED-PEG-3 y RED-PEG-4) disueltas cada una en diferentes sustancias (CHCl<sub>3</sub>, THF y CH<sub>3</sub>OH). En particular, observamos que el cristal líquido se puede disolver en THF, tal disolvente mostró excelentes propiedades para formar monolitos híbridos de sonogel y moléculas orgánicas [39], por tal razón, se empleo THF para obtener el deposito de películas delgadas.

### 3.2.2. Sustratos utilizados

Los sustratos empleados fueron portaobjetos de vidrio sin recubrimiento y portaobjetos de vidrio recubiertos por un electrodo tipo ITO. El óxido de indio dopado con óxido de estaño (ITO) es un popular recubrimiento altamente conductivo y transparente en el espectro visible. Para obtener una transmisión cercana del 90 % la resistencia del ITO debe ser mayor de los 100 Ohms/cuadro. Estos recubrimientos se comportan como metales cuando la longitud onda es cercana a la frecuencia de plasma del material, la cual es mayor de 1  $\mu$ m.

Para las pruebas preliminares de depósito, que no requieren campos eléctricos, se emplearon sustratos de vidrio tipo «portaobjetos de laboratorio». Siguiendo dicho proceso se economizaron los sustratos conductores.

### Limpieza de muestras

La formación de películas delgadas, sin importar la técnica de depósito, requiere de limpieza extrema. Por esa razón se adoptaron medidas para cuidar que los sustratos no contuvieran grasa pegada por el contacto con los dedos descubiertos, pelusas o partículas de polvo, estos agentes pueden provocar serias imperfecciones en las películas delgadas, incluso hacerlas inservibles.

Todos los sustratos, tanto los portaobjetos como de ITO, recibieron el siguiente proceso de limpieza:

- Lavado con tolueno.
- Lavado con agua con jabón.
- Lavado con agua destilada.
- Lavado con metanol.
- Lavado con acetona.
- Guardar los sustratos en acetona.
- Antes de usar un sustrato, se lavó con agua destilada.

Además, la manipulación de los sustratos se realizó con guantes esterilizados y pinzas metálicas esterilizadas.

### 3.3. Síntesis del sonogel puros e híbridos.

A continuación detallaremos los aspectos técnicos de la cámara de reacción. Se utilizó como cámara de reacción un vaso de precipitados, protegido térmica y mecánicamente por un cilindro de acrílico.

Como se aprecia en la figura 3.11, la cámara consiste de dos compartimentos aislados por retenes toricos (*o-rings*). Entre los compartimentos, en el punto medio de la cámara, se encuentra un agujero donde se colocó un vaso pyrex de precipitados de 100 ml. El vaso de precipitados es el contenedor de la reacción. En la parte superior de la cámara, se localiza la tapa, la cual presenta cuatro perforaciones, sus funciones son las siguientes: El agujero **C**, localizado en la parte superior de la cámara, sirve como entrada de la punta ultrasónica; El agujero **B** es utilizado para introducir electrodos que miden continuamente el pH de la reacción. Los agujeros **A** y **D** son empleados como entrada y salida del flujo de gas en caso que se requiera controlar la atmósfera de reacción (se puede utilizar gases como Ar, O, N, entre otros). Además un termopar (tipo K) es introducido a través del agujero **A**, paralelo a la tubería de alimentación del gas empleado, para controlar con precisión la temperatura de reacción.

En el presente trabajo no se requirió flujo de gas, es decir se trabajó con la mezcla de aire del laboratorio, porque de acuerdo con mediciones del área superficial de los geles secos, la atmósfera de aire brinda una superficie mayor a los  $500\text{m}^2/\text{gr}$ , ver la sección 2.3.3. Por tanto, en el sol-gel existe una alta porosidad y gran espacio para introducir otros materiales, como nuestros compuestos orgánicos.

---

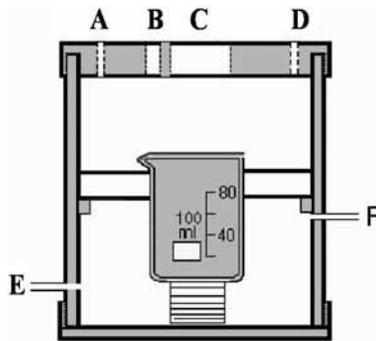


Figura 3.11: Cámara de reacción para sintetizar sonogel. Se pueden observar las entradas para diversas conexiones: **A**, entrada de gas y un termopar tipo k; **B** entrada del medidor de pH; **C** entrada de los precursores y la punta ultrasónica; **D**, salida de para los gases **E** y **F** son la entrada y salida de agua refrigerante, respectivamente.

En la parte inferior de la cámara, puntos **E** y **F** corresponden a la entrada y a la salida del agua del sistema de enfriamiento. Así, es posible controlar la temperatura de la reacción.

En la figura 3.12 se presenta una fotografía del arreglo experimental para sintetizar el sonogel. En ella se muestran las conexiones a la cámara de reacción, la cual debe estar sumergida en refrigerador, de la parte inferior de la imagen.

Como precursores del sol-gel, se utilizaron 25ml de tetrahoxilano, cuya fórmula química es  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS-Fluka 99 %, cat. Nr. 86578) y 25ml de agua tri-distilada sin gases disueltos <sup>2</sup>, la mezcla de precursores se colocó en el vaso de precipitados. El pH inicial del agua es de 6,5. Se evitó el sobre-calentamiento de la mezcla por la acción de las ondas ultrasónicas, al estabilizar la temperatura a 1°C por una hora, las variaciones de temperatura se mantuvieron por debajo del 1 %. La punta del generador de ondas ultrasónicas actúa como homogenizador (Cole-Parmer- CPX, 20 kHz, max. Power 600 W) fue introducido en la perforación **A**. De este modo se aísla la reacción química de las condiciones atmosféricas.

La punta metálica del ultrasonido, es colocada cuidadosamente en la interfase de TEOS/ $\text{H}_2\text{O}$ , entonces se enciende el dispositivo, con una frecuencia de 60 Hz y 180 W. Después de tres horas de irradiación, con pausas intermitentes de 5 segundos, la reacción química comienza su proceso creando el sol-gel.

Después de 24 horas, dos fases se distinguen claramente dentro del vaso de precipitados, en la parte superior se localiza el TEOS que no reacciona, en la parte intermedia aparece una suspensión coloidal que contiene la reacción hidrolizada. El TEOS que no reacciona es retirado, mientras que la solución hidrolizada es el producto que se convierte en un vidrio de alta pureza.

Los cromóforos se encuentran inicialmente en polvo. Cierta cantidad del material se pesa en una balanza analítica, se le añade un disolvente (en nuestro caso THF) y se agita por 10 min; después se le coloca en un baño ultrasónico por 5 min, el baño rompe los conglomerados de la molécula, después, el material

<sup>2</sup>para retirar los gases disueltos en el agua se hierve el agua por 20 minutos y después se le deja enfriar a la temperatura ambiente



Figura 3.12: Fotografía arreglo experimental que cuenta el CCADET-UNAM para sintetizar el sonogel. Se pueden identificar las partes que integran el control de las síntesis de sonogel: A) es el tanque de gas, B) es el medidor de PH, C) es la punta sónica insertada en el reactor de acrílico, todavía sin sumergir en la tina refrigeradora, D) Es un flujímetro, E) multímetro que permite medir la temperatura, F) es el control automático de la punta ultrasónica

se filtra a través de un papel micro poro de 2.5 micras. Finalmente, se incorpora a la fase sol, se mezcla por 5 min, nuevamente, se emplea el baño ultrasónico por 5 min y se agita otros 5 min. Finalmente, el material esta listo para ser depositado.

### 3.4. Formación de la película delgada por spin coating

La mezcla sol y dopante se deposita en los sustratos por medio de una jeringa. Los sustratos son colocados en la platina del spin coating y en toda su superficie se deposita un 1 ml de la mezcla en cuestión. La tensión superficial del material ayuda a evitar derrames de la mezcla. En 10 segundos, a una temperatura de 20 °C se hace girar la platina. Por 5 segundos la muestra permanece a una misma velocidad. Finalmente, la muestra se deja secar por 20 min, antes de ser removida de la platina. Se almacenan en bolsas *zip-lock* etiquetadas. Es así, que las muestras están listas para ser caracterizadas por diversas técnicas de microscopia, técnicas ópticas (lineales y no lineales) y métodos térmicos.

---

	muestra procesada	muestra no procesada	diferencia
Rugosidad promedio	118	73	45
Rugosidad RMS	97	59	38

Cuadro 3.2: Rugosidad promedio y rms de una muestra calentada a 190 grados

### 3.5. Resumen del capítulo

En el presente capítulo se revisaron los equipos construidos: el sistema de *spin coating*, el sistema *corona poling* y el arreglo experimental de franjas de Maker. Se describió la metodología para sintetizar el sonogel, observamos las características de las moléculas azo empleadas en la tesis. Se explicó el proceso para depositar las películas híbridas por *spin coating*, la orientación de sus moléculas por medio del sistema *corona poling*. Después de revisar los anteriores aspectos técnicos de la tesis, estamos en condiciones de mostrar los resultados experimentales de los materiales obtenidos.



# Caracterización de los híbridos obtenidos.

---

Para conocer las propiedades estructurales y ópticas de los materiales híbridos se llevaron a cabo varias técnicas de caracterización a las muestras dopadas con la serie RED-PEG-N, además se compararon con muestras de referencia. Se obtuvieron espectros ópticos de absorción, en la región de 200–1000 nm, mediante un espectrómetro de doble haz Shimadzu UV-VIS, donde el haz de referencia atravesaba aire. La morfología de las láminas se estudió mediante epimicroscopía de 1000X y AFM en modo intermitente (*tapping mode*) (AutoProbe CP, Scanning Probe Microscope, Park Scientific Instruments). Mediciones DSC estándar y por la técnica de fotoacústica láser pulsada (LPAT) se llevaron a cabo para determinar las fases de transición termodinámicas de los cristales líquidos dentro del sonogel seco. Finalmente, después de orientar eléctricamente las moléculas encerradas en la matriz vítrea se realizaron mediciones del SHG.

## 4.1. Inspección de las películas delgadas.

La primera etapa para caracterizar a las películas delgadas fue realizar una inspección visual. Los recubrimientos obtenidos deben presentar homogeneidad; es decir, las muestras deben presentar el mismo color y opacidad a todo lo largo del sustrato. De otro modo, la muestra es desechada. En la figura 4.1 se presenta una película delgada obtenida. Observe que el ejemplar exhibe defectos bien localizados, los que son pequeños en comparación con las dimensiones de toda la muestra (5 cm x 2.5 cm), en tales condiciones la muestra se puede considerar apta para posteriores estudios.

El modo en que comprobamos que existe alta adherencia de las películas delgadas híbridas con el sustrato consiste en pegar sobre una película delgada una cinta adhesiva y retirar la cinta rápidamente del sustrato de un sólo « jalón seco ». En la cinta adhesiva no se observaron restos de la película delgada; por tanto, consideramos que la adherencia es bastante satisfactoria.

## 4.2. Epi-microscopía óptica

La epi-microscopía óptica es una técnica que permite conocer la morfología de las muestras mediante la iluminación y observación de ellas desde la parte



Figura 4.1: Fotografía de una película híbrida, sol-gel (40 %) con dopante RED-PEG-2 (60 %) sobre sustrato de vidrio. las dimensiones de la muestra son 5 cm x 2.5 cm, el fondo de la película es una hoja blanca *bond* con letras negras con la leyenda: UNAM

superior del espécimen. De tal manera, que la epi-microscopia es una microscopia de reflexión. Por medio de esta clase de imágenes es posible estimar el grado de homogeneidad microscópica en los materiales depositados.

En la figura 4.2 se presentan fotografías por epi-microscopia de la superficie de tres muestras **A)** es una muestra de referencia de sustrato **B)** es una muestra sol-gel sin dopar y **C)** es una muestra dopada 40 % sol-gel y 60 % RED-PEG-2. En ellas se puede apreciar que el cristal líquido se agrega uniformemente, a lo largo de la muestra, con excepción de algunos sitios estocásticos de aproximadamente  $2.5 \mu\text{m}^2$  donde la concertación del dopante notablemente disminuyo. En las imágenes se aprecian una serie de líneas horizontales, las cuales no son parte de la estructura de los recubrimientos, sino del efecto de barrido del sistema captador de imágenes del instrumento.

Recalcando las anteriores ideas, se presenta la figura 4.3, donde se aprecian fotografías, con un campo de visión de  $1280 \times 980 \mu\text{m}$ , los recubrimientos presentan diferentes porcentajes de concentración del dopante. Así, **A)** es una lámina sonogel de referencia. En ella se aprecian patrones de interferencia por luz blanca, lo que indica que su espesor es comparable con la longitud de onda de la fuente. **B)** es una muestra dopada 50 % - 50 % , mientras que **C)** es 40 % sol-gel y 60 % dopante RED-PEG-2. En ambas fotografías se aprecia que la inclusión de los cromóforos absorbe parte de la luz de la fuente, por lo que desaparece el patrón de interferencia. También, por efecto de la absorción, aparece la estructura altamente porosa del sonogel. Sin embargo en las tres imágenes se aprecia un gradiente de iluminación aumentando de izquierda a derecha y de abajo hacia arriba. Además, persisten las líneas ocasionadas por el sistema de captura de imágenes. En resumen, la técnica de epi-microscopia muestra claramente la incorporación de los cristales líquidos en la red vítrea. Pero a continuación mostraremos un estudio de AFM, del que se concluye el estado de agregación de los dopantes en la superficie del vidrio.

### 4.3. Caracterización de la superficie por AFM

El sol-gel sintetizado exclusivamente por medio de cavitación acústica presenta una área de hasta  $500 \text{ m}^2$ , en otras palabras es un medio altamente poroso

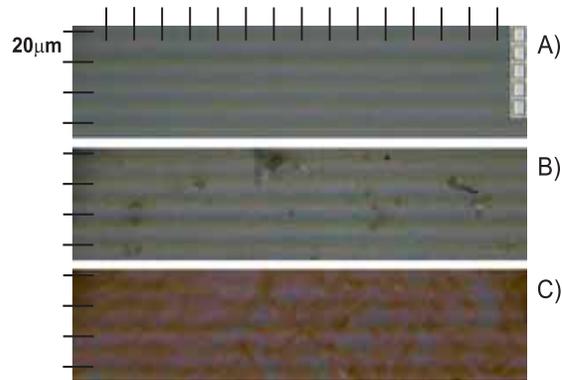


Figura 4.2: Epi-microscopia óptica (1000x) de las películas híbridas. A) sustrato que se utiliza como muestra de referencia. B) muestra de sonogel puro y seco. C) espécimen dopado 40 % sol-gel y 60 % RED-PEG-2

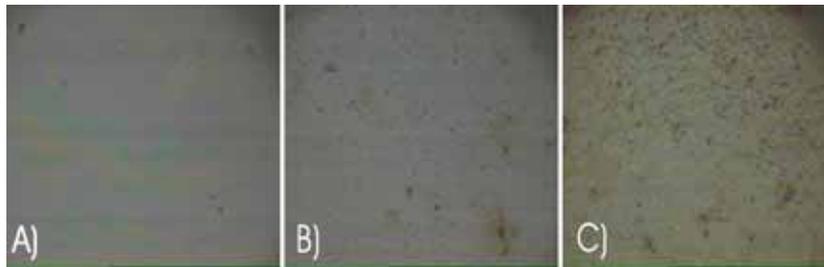


Figura 4.3: Epi-microscopia óptica (1000x) de las películas híbridas (1280 x 980  $\mu\text{m}$ ). A) es una lámina sonogel de referencia B) es una muestra dopada y 50 % y 50 % , mientras que C) es 40 % sol-gel y 60 % dopante RED-PEG-2.

y por lo cual es ideal para contener moléculas diversas. Por ello es importante el estudio de la superficie a través del AFM, pues nos brinda información del grado de disipación del dopante en la matriz vítrea a escala de micrones. Observamos en la figura 4.4 dos imágenes tridimensionales de AFM. En **A)** se presenta la superficie del xerogel sin dopante, mientras que en **B)** se muestra una superficie de 40 % sol-gel y 60 % RED-PEG-2. Las imágenes de AFM se obtuvieron mediante el modo de operación *tapping*, el cual es un modo de contacto intermitente entre la punta del microscopio y la superficie del espécimen en estudio.

De acuerdo con la escala de la figura observamos que el sonogel presenta una superficie relativamente plana (más de cuatro veces) en comparación con la muestra dopada. La superficie del material híbrido es accidentada y altamente rugosa, confirmando que la molécula orgánica se encuentra dispersada en la matriz de  $\text{SiO}_2$ .

Podemos asegurar que estos resultados morfológicos son similares para muestras dopadas con todos los cristales líquidos de la familia RED-PEG-N. Porque se realizaron recubrimientos de concentraciones iguales, con el mismo solvente (THF). Por tanto, no se requiere presentar los resultados morfológicos de las laminas delgadas dopadas con el resto de las moléculas mencionadas.

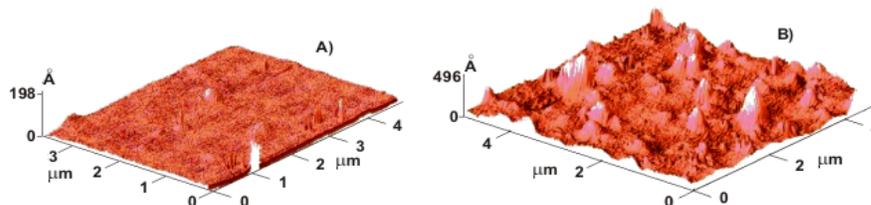


Figura 4.4: Superficies de películas delgadas, obtenidas mediante la técnica de AFM en modo de contacto intermitente. Se presenta: A) una superficie de xerogel sin dopante y B) se muestra una superficie de 40 % sol-gel y 60 % dopante. Observamos que el dopante causa que la superficie de la muestra sea accidentada.

#### Espesor de la película delgada.

Por medio de una navaja nueva y muy filosa se devasto la película delgada del sustrato. Es decir, se obtuvo un escalón entre sustrato y recubrimiento; la buena definición del escalón permitió medir acertadamente el espesor de la película delgada. Se utilizo un microscopio de fuerza atómica (AFM) para analizar a las películas de menor espesor; obteniéndose hasta 700 Å de grosor de las láminas más delgadas. Por otro lado, algunas muestras resultaban demasiado gruesas para ser medidas por medio del AFM (la diferencia máxima que puede medir este aparato es de una micra); es así que se utilizo un perfilometro; el cual es un instrumento que trabaja de modo similar al AFM, pero con menor resolución. Las muestras gruesas alcanzaron hasta  $3.0 \mu\text{m}$  de espesor. De tal modo, logramos depositar películas delgadas y conseguimos muestras con espesores suficientemente gruesas para en posteriores trabajos fabricar guías de onda ópticas.

## 4.4. Mediciones de absorción lineal óptica

Los espectros ópticos de absorción son esenciales en un preestudio de óptica no lineal. No sólo porque el cambio en la disminución del máximo de absorción es directamente proporcional al parámetro de orden de las moléculas; especialmente cuando las moléculas en estudio son de tipo cilíndrico (*rodlike*). Es decir, los espectros nos permiten estimar la orientación promedio de los cromóforos y su susceptibilidad de ellos a ser orientados eléctricamente. El estudio también permite detectar posibles cambios químicos y estados de agregación en la formación del material híbrido

### 4.4.1. Espectros de absorción en muestras monolíticas

En la figura 4.7 se aprecian los espectros de absorción en solución de las moléculas RED-PEG-N en THF. Los espectros presentan entre 466 nm hasta 480 nm los máximos de absorción de las diferentes moléculas. La comparación de los espectros de las moléculas diluidas con los espectros de los sonogel dopados nos permiten observar efectos de agregación y establecer la ausencia de reacciones químicas.

Primeramente, se obtuvieron monolitos de sonogel dopado con los cristales líquidos. Esta prueba preliminar nos permite observar la agregación homogénea de los orgánicos en toda la matriz vítrea, y encontrar la proporción ideal para mezcla sonogel y dopante, de modo de obtener la mayor cantidad de moléculas insertadas en el  $\text{SiO}_2$ . Las estructuras híbridas de RED-PEG-N ( $N = 2, 3$  y  $4$ ), presentan un color rojo intenso, pero las muestras híbridas son parcialmente transparentes ante el ojo. En la figura 4.5 se muestra el espectro de absorción de diferentes compuestos híbridos monolíticos RED-PEG-N de un 1 mm espesor, los monolitos híbridos son comparados frente a una muestra de referencia de sonogel puro (2:0) de también un 1 mm de espesor. Observamos en la figura 4.5 una amplia y dominante banda de absorción centrada en los 499 nm, presente para en todas las muestras. En el intervalo de las longitudes de onda del rojo al NIR (it Near Infra Red) se presenta una absorción considerablemente menor. También, se aprecia una importante absorción en la región ultravioleta. Adicionalmente, se puede observar que la absorción en general disminuye conforme aumenta el número  $N$ . es decir, claramente se observa en orden decreciente la absorción RED-PEG-2, RED-PEG-3 y RED-PEG-4.

La comparación de los espectros de absorción, al variar la concentración de dopante (RED-PEG-2) en la muestra, se observa en la figura 4.6. Notamos que las muestras dopadas ligeramente (1.8:0.2) hasta dopadas-saturadas (1:1), muestran el comportamiento descrito párrafos anteriores, sin embargo se observa una saturación de espectros a partir de una muestra híbrida (1.6:0.4). Este hecho sugiere una concentración molecular y problemas de agregación para las muestras con mayor grado de dopaje. Estas últimas observaciones pueden representar una limitación para la respuesta no lineal de las muestras monolíticas altamente dopadas, debido a las interacciones moleculares. Tal problema, no lo presentan las laminas delgadas, como veremos párrafos adelante.

#### 4.4.2. Espectros de absorción en muestras en película delgada

Luego, la figura 4.6, representa los espectros de absorción en películas delgadas poco saturadas. Los espectros obtenidos, en particular los del formato de película delgada muestran la incorporación de los pigmentos a la red vítrea. Sin embargo, se requiere un estudio espectroscópico con espectros de absorción más intensos (por arriba 0.5 de la escala mostrada), de modo que las películas delgadas sometidas a un proceso de orientación eléctrica presenten cambios significativos en los espectros de absorción.

#### Efectos de la orientación eléctrica en los espectros de absorción

En las figuras 4.8 y 4.9 se aprecian los espectros de absorción de los recubrimientos de RED-PEG-2 y RED-PEG-4, incrustados en el sonogel, con diferentes concentraciones. En la figura 4.8 las concentraciones de la molécula varían. Mientras que para 4.9 las concentraciones son. Claramente se observa que mientras mayor es la concentración del colorante mayor es la banda de absorción entre los 450 nm y los 600 nm [67]. Observamos en todas las figuras que cada espectro de absorción presenta una absorción no relevante a 1064 nm, en comparación con la absorción máxima del mismo espectro.

---

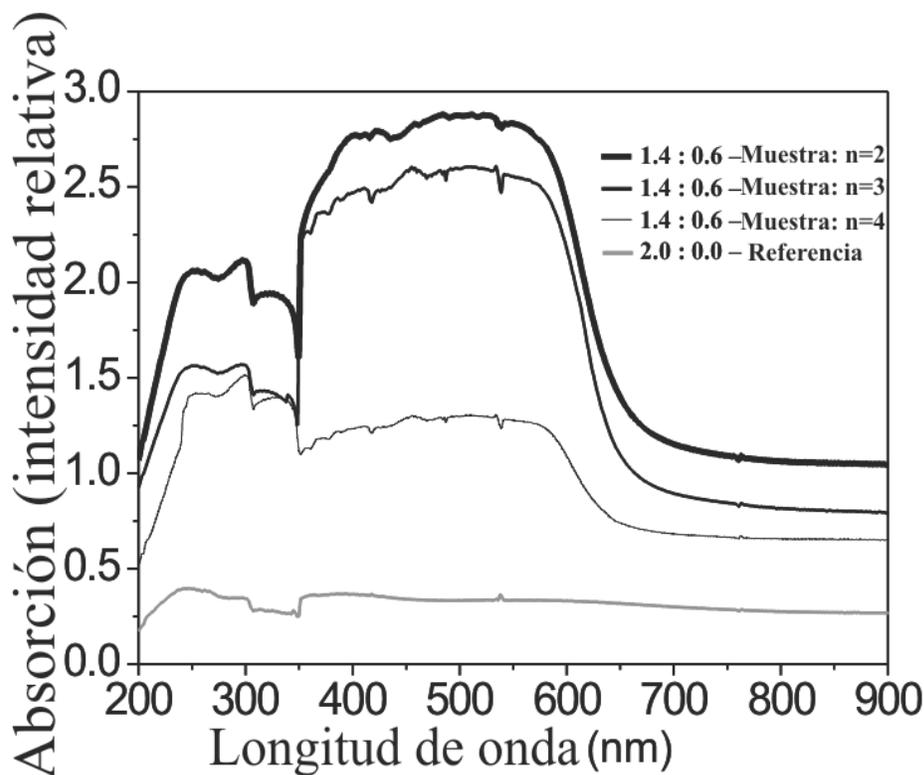


Figura 4.5: Comparación de espectros UV-VIS de muestras en bulto variando el tipo de molécula dopante. Se muestra que para una misma concentración, 1.4 ml de sonogel y 0.6 ml de cristal líquido, existe una mayor absorción por la molécula RED-PEG-2, en comparación con sus contrapartes  $N = 2$  y  $N = 4$ .

El cuadro 4.1 muestra la longitud máxima promedio,  $\bar{\lambda}_{max}$ , de diez muestras (a diferentes concentraciones), la desviación estándar,  $\sigma$ , y la distancia porcentual con respecto a 532 nm. La cual se obtiene mediante la relación:

$$100 \frac{532 - \bar{\lambda}_{max}}{532}$$

Del cuadro podemos observar que la distancia de la longitud máxima de absorción es menor al 20 por ciento. Aplicaremos las relaciones de Kleinman porque conocemos que la estructura de los cristales líquidos es tipo cilíndrica y orientaremos las moléculas de modo que esta absorción sea menos relevante.

## 4.5. Detección de transiciones de fases termodinámicas por DSC y LPAT.

Primeramente, se presenta en la figura 4.10 el diagrama de transiciones de fase de un del sonogel sin catalizadores y sin dopantes. El monolito fue estudiado por medio de la técnica DSC, en un intervalo de 20 a 1400 °C, con una rampa

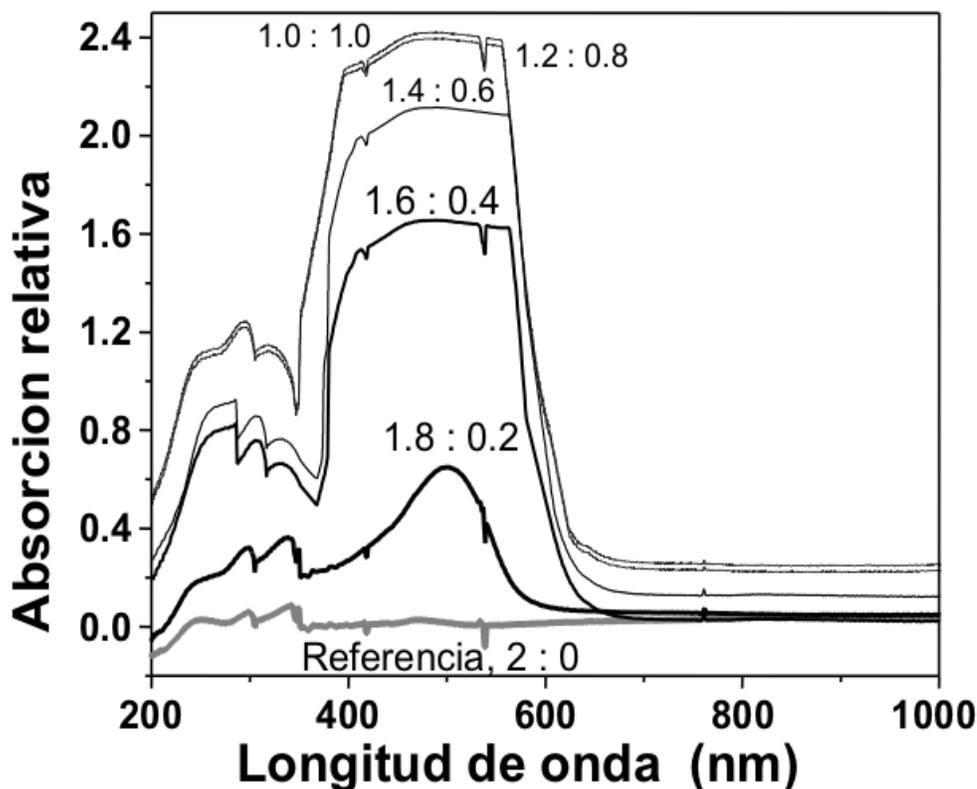


Figura 4.6: Comparación de espectros UV-VIS de muestras en bulto variando la concentración de la molécula dopante (RED-PEG-2). Se puede apreciar que en bulto las muestras presentan bandas de absorción muy anchas debido a los mutidominos; hasta que la concentración disminuye a 1.8 ml de sonogel y 0.2 se aprecia claramente el máximo del espectro.

de calentamiento de  $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Es de apreciar una notable pérdida de agua a la temperatura de  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Recordemos que los materiales orgánicos no pueden alcanzar elevadas temperaturas, es por ello que en la figura 4.11 se muestra una ampliación de la anterior gráfica, en el intervalo de 20 a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , región de nuestro interés, donde se observa claramente la pérdida del agua contenida en el monolito. No se aprecian otras transiciones de fase; por tal se utilizara esta gráfica como referencia en el resto de los análisis térmicos de las muestras híbridas dopadas con la serie RED-PEG-N.

De acuerdo con las mediciones de DSC y LPAT, las moléculas de la serie RED-PEG-n exhiben varias transiciones de fases termodinámicas, como lo muestran las figuras 4.12, 4.13, 4.14. A pesar que la determinación de las transiciones de fase termodinámicas en las moléculas estudiadas puede ser una tarea difícil de resolver con exactitud, debido a la complejidad de la organización molecular de los cristales líquidos; las estructuras de la serie RED-PEG-n exhiben un comportamiento estable al cambio de la temperatura. Las sustancias fueron cuidadosamente estudiadas en muestras de polvo por DSC (línea sólida en gris, en el ciclo de calentamiento y enfriamiento) y en muestras híbridas de sol-gel

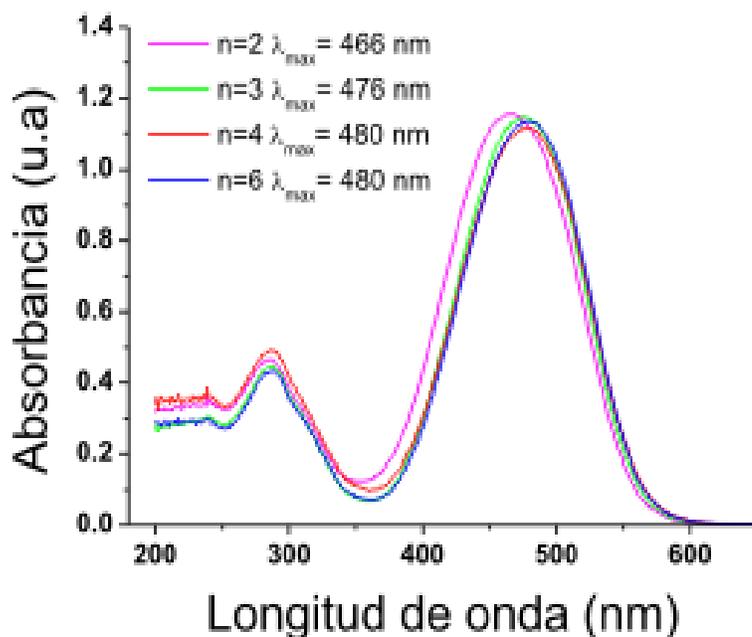


Figura 4.7: Espectros de absorción de la serie RED-PEG-N diluida en THF. Se aprecia que el máximo de absorción de las diferentes moléculas es muy similar en intensidad y longitud de onda; posiblemente las diferencias se deban a efectos de agregación.

altamente dopadas 1.7:3 por LPAT (línea sólida, proceso de calentamiento).

La figura 4.12 presenta los diagramas de transiciones de fase monitoreados por DSC y LPAT, los que concuerdan aceptablemente con las tres transiciones de fase para el sistema RED-PEG-2, se identifica una fase amorfa-vítrea ( $A/V$ ) a temperatura ambiente, dos mesofases del cristal líquido ( $LC1 - LC2$ ), una transición a fase vítrea ( $T_g$ ) y una transición isotrópica por calentamiento ( $ISO$ ), como en la figura se muestran en la siguiente secuencia [  $A/V$  : (-60 a 32 °C →  $LC1$ : (32 a 75) °C → ( 75 a 112 °C ) →  $T_g$ :(140 a 160) °C →  $ISO$ : (160 a 200)°C]. Más allá de los 200 °C las moléculas de la serie RED-PEG-n comienzan su proceso de degradación inducido por la combustión del mesogeno. Adicionalmente, a las observaciones anteriores, un corrimiento de la

sustancia	$\lambda_{max}$ (nm)	$\sigma$ (nm)	$D(532, \lambda_{max})$ %
RED-PEG-2	falta	falta	falta
RED-PEG-3	484.7	8.44	8.9
RED-PEG-4	474.0	2.55	10.9

Cuadro 4.1: longitudes de onda de absorción máxima de las sustancias empleadas ( RED-PEG-2, RED-PEG-3 y RED-PEG-4).  $\bar{\lambda}_{max}$  se obtuvo como promedio de diez muestras a distintas concentraciones.

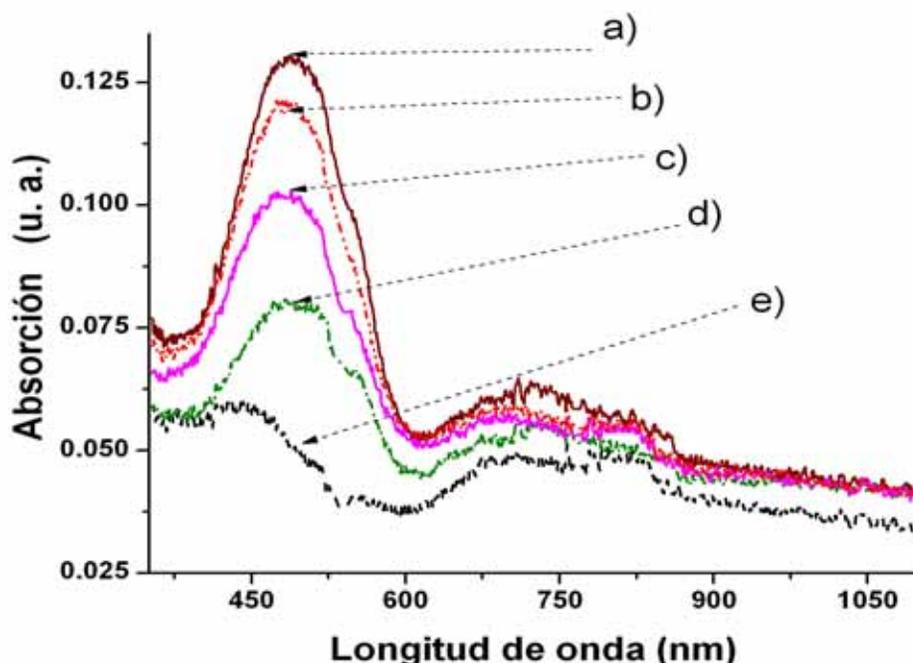


Figura 4.8: Espectros de absorción de películas de  $700 \text{ \AA}$  de espesor compuestas de  $\text{SiO}_2$  y RED-PEG-2. Las concentraciones corresponden: a) 60 % cristal líquido y 40 % sonogel; b) 50 % y 50 %; c) 40 % dopante y 60 % sonogel; d) 30 % dopante y 70 % sonogel; e) muestra pura de sonogel seco.

temperatura se encuentra en el intervalo de 5 a 10 °C donde por comparación de las mediciones de DSC y LPAT en todas las transiciones de fase. Este fenómeno es inducido por el apantallamiento producido por la red del  $\text{SiO}_2$  en las muestras del sol-gel, el apantallamiento normalmente produce un retraso en las transiciones de fase termodinámicas de las especies dopantes. Por esta razón, las barras gruesas grises muestran, acorde con los experimentos DSC y LPAT, el rango de temperatura donde las transiciones de fase tienen lugar. Las líneas punteadas en las barras grises indican la temperatura más probable donde la transición de fase se detecto por estas metodologías.

La figura 4.13 muestra el análisis fotoacústico de las muestras RED-PEG-3 basado en compuestos híbridos y el correspondiente experimento de una muestra de polvo por DSC. Se identifican transiciones de fase que se listan en la siguiente secuencia: [  $A/V$ : (-30 a 48)°C  $\rightarrow$   $LC1$ : (48 a 72)°C  $\rightarrow$   $LC2$ : (72 a 140)°C  $\rightarrow$   $T_g$ : (140 a 160) °C  $\rightarrow$   $ISO$ : (160 a 200)°C]. Finalmente, de la figura 4.14 se pueden observar las transiciones de fase correspondientes a RED-PEG-4. Las temperaturas de las transiciones de fase aparecen en la siguiente secuencia: [  $A/V$ : (-30 a 48)°C  $\rightarrow$   $LC1$ : (48 a 72)°C  $\rightarrow$   $LC2$ : (72 a 97)°C  $\rightarrow$   $T_g$ : (140 a 160)°C  $\rightarrow$   $ISO$ : (148 a 200)°C].

Como se menciono anteriormente, debido a las dificultades experimentales

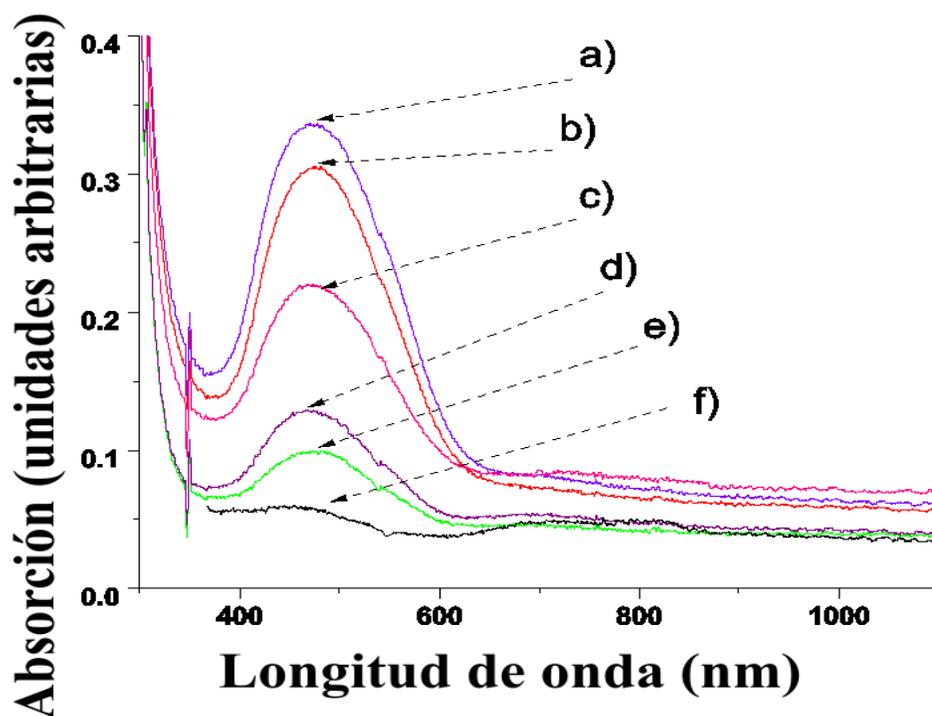


Figura 4.9: Espectros de absorción de películas de 1  $\mu\text{m}$  de espesor compuestos de  $\text{SiO}_2$  y RED-PEG-4. Las concentraciones corresponden: a) 60 % cristal líquido y 40 % sonogel; b) 50 % y 50 %; c) 40 % dopante y 60 % sonogel; d) 30 % dopante y 70 % sonogel; e) 20 % dopante y 80 % sonogel; f) muestra pura de sonogel seco.

para determinar con exactitud las transiciones de fase termodinámicas de los complejos de cristal líquido, más de una técnica de caracterización se debe implementar. Como se ha reportado previamente por [41], la técnica LPAT revela una mayor resolución experimental comparada con mediciones por DSC, particularmente cuando un comportamiento monotrópico de los cristales líquidos está presente (transiciones de fase termodinámicas detectadas únicamente en un proceso de enfriamiento por abajo de la temperatura de fusión) como el que presenta la serie RED-PEG-n. En nuestro caso, sin embargo, debido a la baja resolución obtenida en los experimentos por DSC y por el alto ruido de las mediciones por LPAT obtenidas en los resultados, microcopia de polarización debe ser implementada para mejorar y definir precisamente con exactitud la

Sustancia dopante	Intervalo de $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
RED-PEG-2	140 a 160
RED-PEG-3	140 a 160
RED-PEG-4	140 a 160

Cuadro 4.2: Temperatura de transición vítrea de los híbridos.

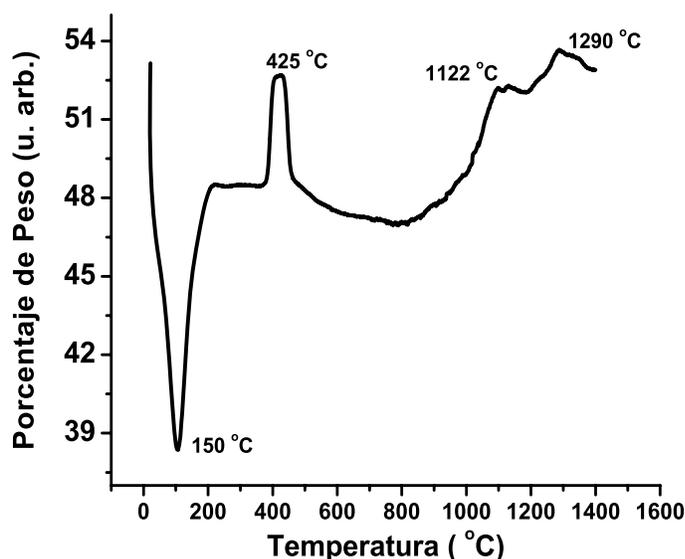


Figura 4.10: Diagramas de transiciones de fase térmica del sol-gel sin catalizadores, en monolito, por DSC. A la temperatura de 150 °C se observa una considerable pérdida de agua. Después de los 200 °C se observan otras transiciones de fase. Sin embargo, los materiales híbridos obtenidos no pueden alcanzar tales temperaturas.

naturaleza de las mesofases  $LC1$ ,  $LC2$  y  $T_g$ , que puede ser desarrolladas en otros trabajos.

#### Temperatura de transición vítrea

De los experimentos DSC y LPAT, desarrollados en los materiales híbridos, podemos inferir que la  $T_g$  de los tres polímeros se encuentra comprendida alrededor del en el intervalo: (140 a 160)°C.

## 4.6. Medición del SHG en películas delgadas

Después de orientar las moléculas como se menciona en la sección 3.1.2, se procedió a la caracterización del SHG. Mediante el arreglo experimental descrito en la sección 3.1.3 se comprobó que el promedio de las moléculas insertadas en la matriz de  $\text{SiO}_2$  se encontraran orientadas verticalmente respecto al sustrato. El procedimiento fue el siguiente:

La muestra polarizada se colocó en el foco del haz fundamental (ver el arreglo experimental en la figura 3.7), el haz incidente se polarizó linealmente paralelo respecto a la superficie; se registró la variación de la señal del SHG en el osciloscopio en función de la variación del ángulo de incidencia del haz fundamental. Posteriormente, se realizó la misma medición, pero utilizando un haz polarizado perpendicularmente respecto al sustrato. Es decir, se realizaron

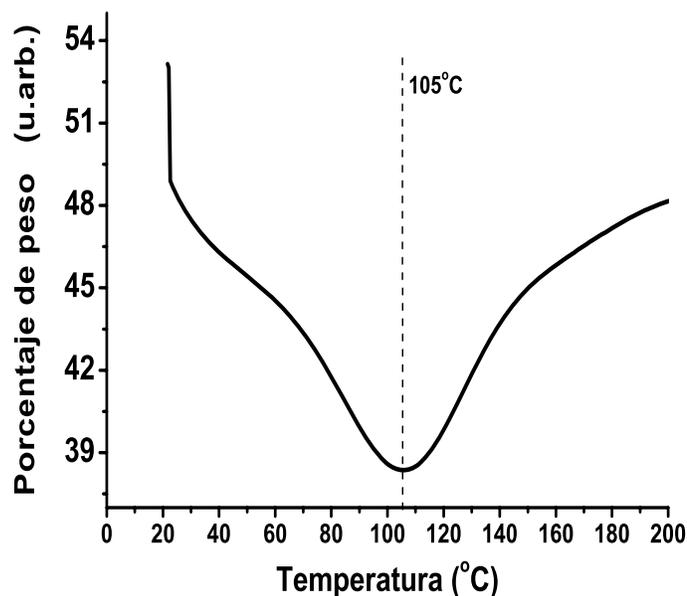


Figura 4.11: Ampliación del diagrama de transiciones de fase térmica del sol-gel sin catalizadores, en monolito, por DSC. Se muestra el intervalo de temperaturas que pueden alcanzar los materiales híbridos (orgánico-inorgánico). Se aprecia únicamente la pérdida de agua en la muestra.

mediciones de la señal de segundo armónico en función del ángulo de incidencia, para dos configuraciones de polarización: **P-P** y **S-P**.

La gráfica 4.16 muestra los resultados obtenidos. Primeramente observamos, tanto para la configuración **P-P** y **S-P**, que las gráficas presentan un mínimo en la señal de intensidad cuando el ángulo de incidencia es cero, un máximo de la señal es alrededor de los 45°, posterior a dicho ángulo se observa un decaimiento monótono de la señal; ello implica que las moléculas dopantes se orientaron perpendicularmente respecto al sustrato; lo que se deseaba obtener. Estos resultados los podemos interpretar de la siguiente manera: a cero grados la señal es nula porque la sección eficaz de cada molécula dopante es muy pequeña, por lo que su emisión de SHG también es muy pequeña; similarmente, a 90° la sección eficaz de la película delgada es muy pequeña por lo que el haz fundamental no puede excitar a los cromóforos. Por otro lado, a 45° se presenta la máxima sección eficaz de la película delgada y de los cromóforos orientados, por ello se presenta el máximo de la señal del SHG. Estos resultados son congruentes con la literatura especializada en el tema [15]. La muestra utilizada para obtener la gráfica 4.16 contiene RED-PEG-2, en una proporción de 50% sonogel y 50% dopante, y se orientó eléctricamente por 30 min a un voltaje de 5 kV.

De tal modo que el ángulo óptimo para estudiar la generación de segundo armónico es 45°, con una configuración de polarización lineal **S-P**.

La gráfica 4.17 presenta la comparación entre la serie de dopantes RED-

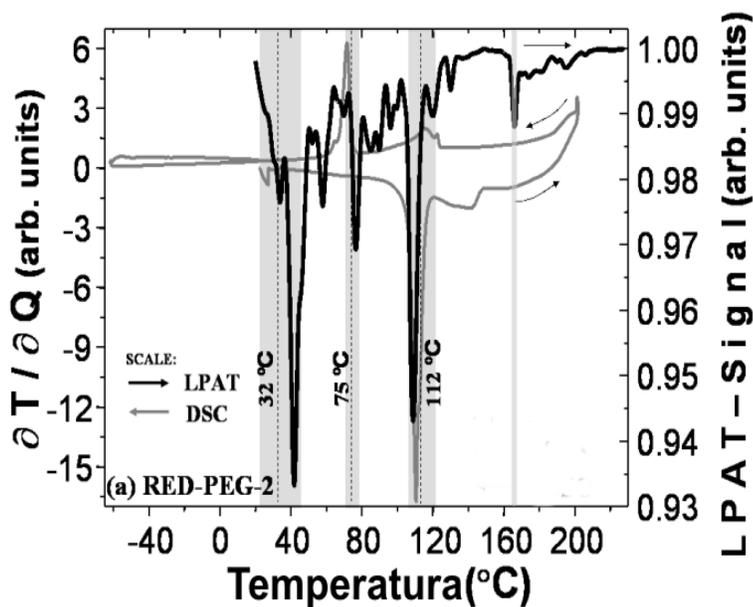


Figura 4.12: Diagramas de transición de fases de RED-PEG-2 por DSC (en un ciclo de calentamiento y enfriamiento,  $DT=5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , muestras en polvo: línea gris sólida) y por LPAT (en un proceso de calentamiento,  $DT=1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , híbrido (1.7:0.3), línea sólida negra).

PEG-N,  $N = 2,3$  y  $4$ . Se muestra la variación de la señal del SHG en función de tiempo de orientación por *corona poling*. Las muestras empleadas fueron películas delgadas de 1 micra de espesor, dopadas una proporción de 50% de sonogel y de 50% dopante. Los resultados obtenidos presentan que todas las señales del SHG aumentan conforme aumenta el tiempo de orientación eléctrica, hasta un tiempo en cada señal es estable; lo que implica que los cromóforos en promedio se encuentran orientados. De tal modo que en orden ascendente los cromóforos que mejor se orientaron fueron los RED-PEG-2. Mientras que el cromóforo que más rápido se orientó fue RED-PEG-3, pues muestra una pendiente mayor en la relación con la señal del segundo armónico y el tiempo de orientación eléctrica.

Por otro lado, la misma figura 4.17 presenta cual es el cromóforo que presenta una mayor intensidad de SHG; en orden ascendente es 2,3,4. Es decir, El cromóforo que presenta mayor respuesta de SHG (después de la orientación eléctrica) es RED-PEG-2.

Utilizando la ecuación 1.3.1 obtenemos el cuadro comparativo 4.3 donde se muestran los valores cualitativos de la  $\chi^{(2)}$  efectiva de las moléculas estudiadas. En tal cuadro podemos observar que el polímero RED-PEG-2 cuenta con la  $\chi^{(2)}$  más grande, después en orden de significación encontramos la  $\chi^{(2)}$  de RED-PEG-3 y RED-PEG-4.

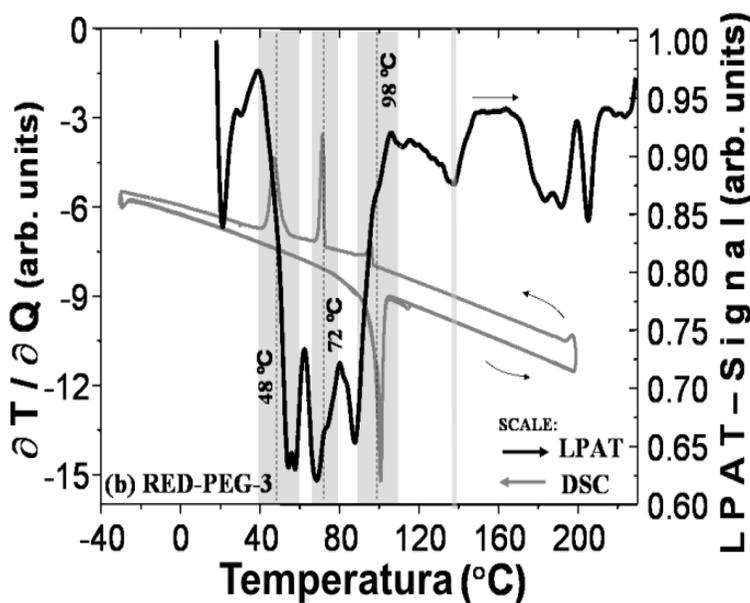


Figura 4.13: Diagramas de transición de fases de RED-PEG-3 por DSC (en un ciclo de calentamiento y enfriamiento,  $DT=5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , muestras en polvo: línea gris sólida) y por LPAT (en un proceso de calentamiento,  $DT=1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , híbrido (1.7:0.3)-RED-PEG-2 híbrido: línea sólida negra).

Polimero utilizado	$\chi^{(2)}$ efectiva ( $10^{-19}$ esu)
RED-PEG-2	0.20
RED-PEG-3	0.16
RED-PEG-4	0.12

Cuadro 4.3: Comparación de la  $\chi^{(2)}$  efectiva de los polímeros, empleando la ténia de franjas de Maker y después de 30 min de orientación eléctrica, para polarización **P-P**

## 4.7. Resumen del capítulo

De acuerdo con la referencia de Omar, los materiales híbridos obtenidos presentan policondensación y mantienen una forma de pastilla homogénea y rígida en la proporción de 60% sol gel y 40% dopante. Pero en el formato de película delgada no es necesariamente el mejor porcentaje. En este trabajo se utilizó la razón de 40% sol gel y 60% dopante de modo que se obtuvieron películas delgadas con el mayor número de cromóforos. Los resultados obtenidos al observar la adherencia de la película delgada y las imágenes de AFM revelan que los cristales líquidos se encuentran inmersos en la red vítrea y son mecánicamente estables.

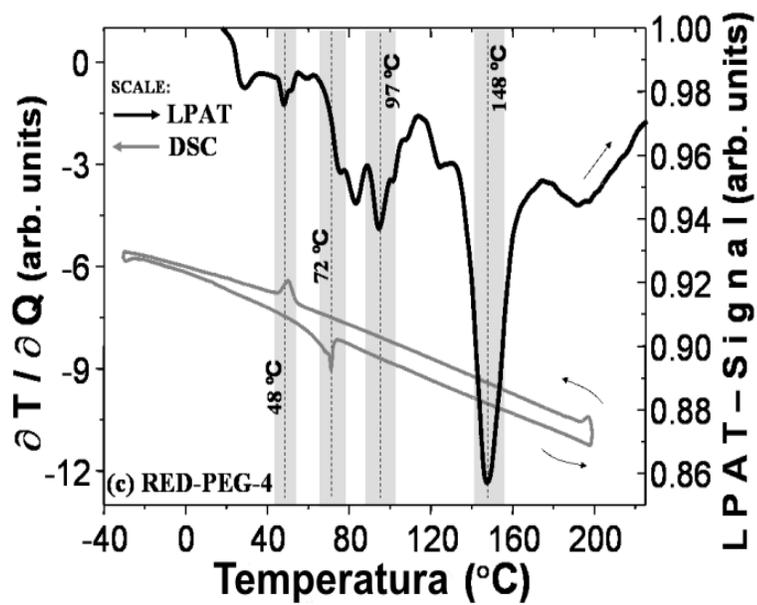


Figura 4.14: Diagramas de transición de fases de RED-PEG-2 por DSC (en un ciclo de calentamiento y enfriamiento,  $DT=5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , muestras en polvo: línea gris sólida) y por LPAT (en un proceso de calentamiento,  $DT=1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , híbrido (1.7:0.3)-RED-PEG-4 híbrido: línea sólida negra).

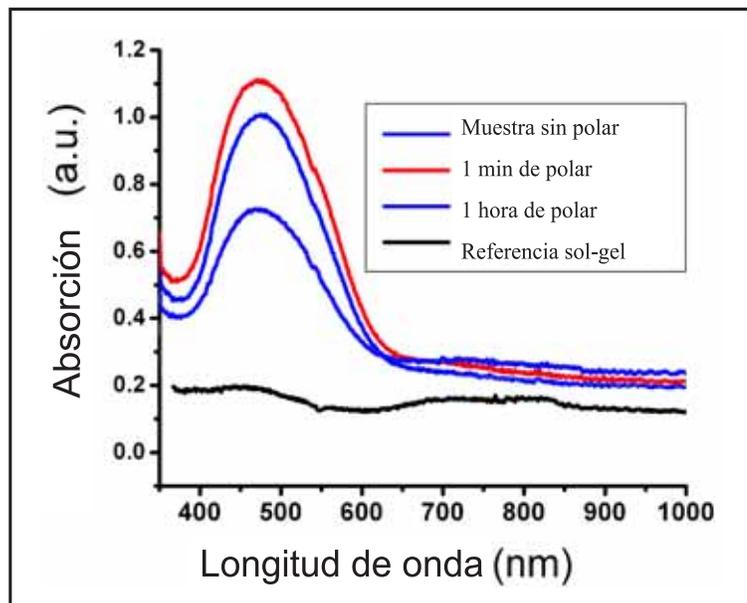


Figura 4.15: Variación de la señal de absorción de la muestra sonogel (40%) RED-PEG-2 (60%) al orientarse por medio de la técnica corona poling, La curva de mayor absorción es una muestra sin orientar, después de un minuto la absorción decae y después de una hora encontramos que la absorción es la más baja que se puede alcanzar. La curva que presenta mayor transparencia corresponde a una muestra de referencia de sonogel puro

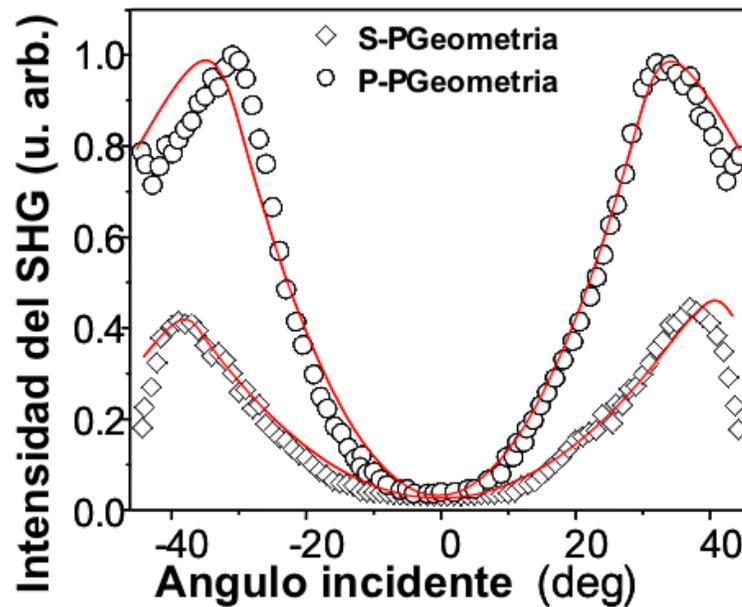


Figura 4.16: Variación de la señal de SHG al variar el ángulo de incidencia del haz fundamental para polarización S-P y P-P. La muestra empleada fue sonogel (40%) RED-PEG-2 (60%).

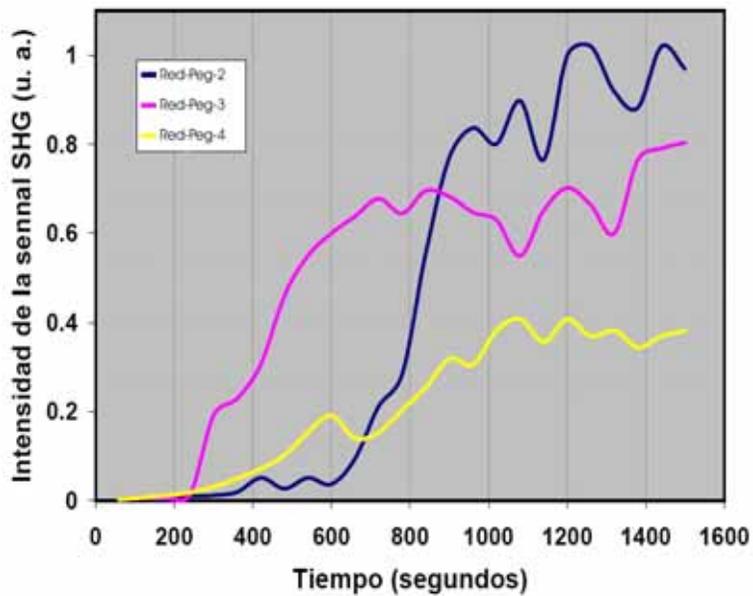


Figura 4.17: Variación de la señal de SHG conforme se aumenta el tiempo de orientación por corona poling. La muestra RED-PEG-2 Presenta claramente una señal más intensa, después de 15 segundos, en comparación con las muestras de RED-PEG-3 y RED-PEG-4, esta última mostró la señal menos importante. Las graficas corresponden a muestras de sonogel (40%) y polímero (60%)



# Conclusiones.

---

En la presente tesis se empleo exitosamente la técnica de síntesis de sonogel libre de catalizadores y se obtuvieron materiales híbridos inmersos en la red amorfa vítrea de los sonogeles. Se diseñó y construyó un sistema de depósito de giro (también denominado *spin coating*) el cual se operó entre las  $1 \times 10^3$  a  $2 \times 10^3$  rpm para obtener películas delgadas de espesores entre las 7 Å hasta las 3  $\mu\text{m}$ . También, se diseñó y se construyó un sistema de *corona polishing* que opera hasta con 5 KV de voltaje constante (DC).

Por medio del sistema *spin coating* se logró el depósito de películas delgadas híbridas de sonogel dopadas con tres moléculas: RED-PEG-N, N= 2,3 4. De acuerdo por las técnicas de inspección, epi-microscopia y AFM; se concluye que las películas delgadas obtenidas que los cristales líquidos, en sus respectivos casos, se incorporaron homogéneamente en la matriz de  $\text{SiO}_2$ . Adicionalmente, por medio de un estudio de AFM y perfilometría se determinaron los espesores de las películas delgadas. De tal modo que se pueden obtener láminas delgadas de unas cuantas micras y fabricar en un futuro cercano guías de onda. Todas las películas depositadas presentan un color rojizo, característico del espectro de absorción de sus respectivos cromóforos.

Se realizó la caracterización térmica de las transiciones de fase de las tres clases películas dopadas por los cristales líquidos. Por medio de un estudio de DSC a los cristales líquidos puros y una comparación de las señales de señales fotoacústicas de láser pulsado en los materiales híbridos correspondientes, se encontró las temperaturas de transición de fase y su correspondencia para las tres clases de muestras. En particular se encontró que el intervalo de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es de 140 a 160 °C. En tales circunstancias, se utilizó la temperatura de 120 °C para orientar los cristales líquidos inmersos en las películas delgadas.

Para orientar eléctricamente las películas delgadas se operó el sistema de *corona polishing* con un voltaje constante de 5 KV hasta por media hora a una temperatura de 120 °C. De tal modo que las películas delgadas exhibieran una estructura no centrosimétrica y presentaran el fenómeno óptico no lineal de SHG.

Se instaló y alineó un arreglo experimental para medir SHG por medio de la técnica de franjas de Maker. Las muestras orientadas presentaron la mejor emisión del segundo armónico al ángulo de 45 °y dependiendo del cristal líquido, la intensidad neta de la señal del SHG y el tiempo de orientación eléctrica varío. De tal modo que se encontró que la molécula RED-PEG-2 se orienta más rápido en comparación con las demás moléculas, pero después de ser orientada.

De tal modo que en la presente tesis se desarrollo una técnica completa para depositar películas delgadas híbridas vía sol-gel, los cuales son altamente puros, con estabilidad mecánica remarcable. Se caracterizaron las transiciones de fase térmicas las películas depositadas para obtener su temperatura de transición vítrea y logran la orientación de las moléculas en el sonogel. De tal modo que se la caracterización del SHG se logro satisfactoriamente.

Dado que se desarrollo la técnica del sonogel, la obtención de los materiales híbridos, en especial las películas delgadas, puesto que se caracterizaron los parámetros más importantes de las películas delgadas de tres moléculas diferentes y se logro obtener las señales de SHG optimizadas por medio de la orientación por *corona poling*; es ahora, que en el laboratorio de óptica no lineal del CCADET-UNAM, contamos con una metodología para desarrollar películas delgadas híbridas que exhiban propiedades ópticas cuadráticas intensas. De este modo es que se cubren los objetivos de la presente tesis.

---

# Bibliografía

---

- [1] R. W. Boyd, **Nonlinear optics**, Ed. Academic Press, Rochester, N.Y. (1992).
- [2] Amnon Yariv **Quantum Electronics** , Ed. J. Wiley, (1989).
- [3] D. A. Kleinman, *Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media*, *Phys. Rev.*; **126** (1977).
- [4] D. S. Chemla, *Non-linear optical properties of condensed matter* , *Rep. Prog. Phys.*; **43**, (1980).
- [5] R. W. Munn & C. N. Ironside, **Principles and applications of non-linear optical materials**, Ed. CRC, (1993).
- [6] F. Zernike & J.E. Midwinter, **Applied Nonlinear Optics**, Ed. John Wiley and Sons, N. Y. (1973).
- [7] Fredrik Jonsson, **Lecture Notes on Nonlinear Optics 2003**, Course given at the Royal Institute of Technology, Department of Laser Physics and Quantum Optics; Sweden, pag. 103 -113. <http://www.lib.kth.se>.
- [8] K. D. Singer, M. G. Kuzyk & J. E. Shon, *J. Opt Soc. Am. B* **6**, (1987),
- [9] Anne-Claire Le Duff, M. Canva, Y. Levy, A. Brun, V. Ricci, T. Pliska, J. Meier, G. I. Stegeman F. Chaput & J-P Boilot, E. Toussaere; *Disperse Red 1-doped solgel planar waveguides for nonlinear optical devices operating at telecommunications wavelengths*; *Opt. Soc. Am. B* **18** (2001).
- [10] G. Brusatin, P. Innocenzi, A. Abbotto, L. Beverina, G. A. Pagani, M. Casalbóni, F. Sarcinelli, R. Pizzoferrato; *Hybrid organicinorganic materials containing poled zwitterionic pushpull chromophores*, *Journal of the European Ceramic Society* **24** (2004)
- [11] S. K. Kurtz, **Quantum Electronics: a Treatise**, Ed. Rabin, H. and Tang, C. L., Academic Press, N. Y., (1975), pag. 263.
- [12] J. Jerphagnon and S. K. Kurtz, *J. Appl. Phys.* **41**, (1970).
- [13] K. Kubodera, *Nonlinear Optics* 1, 71 (1991).
- [14] G. J. Lee, S. K. Yu and D. Kim, *J. Opt. Soc.* **5**, 18 (1994).

- 
- [15] F. Kajzar, K. S. Lee, A. K. Y. Jen, **Polymeric materials and their orientation techniques for second-order nonlinear optics for Photonics Applications II**, Ed. Advances in Polymer Science, 161: 1-85 (2003)
- [16] Nicolo Omenetto, *Role of lasers in analytical atomic spectroscopy: where, when and why*. Plenary Lecture, *JASS*, **13**, (1998).
- [17] J. D. Bierlein, H. Vanherzeele, *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, (1989), p622
- [18] F. Chang, P. Fu, Y. Wu, G. Chen, Z. Xu, C. Chen; *Growth of large CsB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> crystals*; *Journal of Crystal Growth*, **277**, (2005), pag.298302
- [19] T. Saji, N. Hisaminato, M. Nishioka, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki; *Growth of nonlinear optical crystal CsB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> from self-flux solution*; *Journal of Crystal Growth* **274**, (2005), pag. 183190.
- [20] J. E. Marder, G. D. Sohn, *Materials for nonlinear optics*, *Ame. Chem. Soc.*, (1991).
- [21] A. Garito, R. Shi, M. Wu, *Physics Today*, (1994), p51
- [22] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), <http://www.iupac.org/> consultada: 10/2/2006
- [23] Tomas Pliska, Wook-Rae Cho, Joachim Meier, Anne-Claire Le Duff, Vincent Ricci, Akira Otomo, Michael Canva, and George I. Stegeman, *Comparative study of nonlinear-optical polymers for guided-wave second-harmonic generation at telecommunication wavelengths*, *J. Opt. Soc. Am.* **17** (2000)
- [24] Anne-Claire Le Duff, V. Ricci, T. Pliska, M. Canva, G. I. Stegeman, K. Pong Chan, and R. Twieg, *Importance of chromophore environment on the near-infrared absorption of polymeric waveguides*, *Appl. Opt.* **39**, (2000)
- [25] Joseph Zyss, **Molecular Nonlinear Optics, Materials physics and devices**. (1994), pag 252,
- [26] K. D. Singer, J. E. Sohn & S.J Lalama, *Appl. Phys. Lett.*,**49**, (1986), p248.
- [27] L. Cheng, R. Foss, G Meredith, W. Tam, F. Zumsteg, *Mat. Res. Soc Symp. Proc.*,**247**, (1992), p27.
- [28] P. Pantellis, J. Hill, **Polymers for Lightwave and Infrared Optics**.Ed. L. A. Hornak and Marcel Dekker, Inc., N.Y. (1992), p 343-363.
- [29] R. Jeng, Y. Chen, B. Mandal, J. Kumar, S. Tripathy, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **247**, (1992), p111.
- [30] R. Reissfeld, *Smart Optical Materials by Sol-Gel Method*, <http://www.solgel.com/articles/Sept01/ren-intro.asp>, Solgel Gateway 5 de julio del 2005 ultima modificación marzo de 19-03-05
- [31] Colin y otro autor, *Líquidos exóticos*, fondo de cultura económica, año.
-

- 
- [32] C.J. Brinker and G.W. Scherer, **Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, Ed. Academic Press, San Diego, (1990).
- [33] L.L. Hench, **Sol-Gel Silica: Properties, Processing and Technology Transfer**, Ed. Noyes Data Corporation/Noyes Publications, (1998).
- [34] M. Tarasevich, *Amer. Cer. Soc. Bull.* **63**, (1984).
- [35] J. Zarzycky, *Hetereogen. Chem. Rew.* **1**, (1994).
- [36] E. Blanco, L. Esquivias, R. Litrán, M. Piñero, M. Ramírez del Solar, N. de la Rosa-Fox, *Applied Organometallic Chemistry*, **13**, 399 (1999).
- [37] D. R. Vollet, D. A. Donatti, A. Ibañez Ruiz, & W. C. de Castro, *Phys. Rev. B.* **67**, 184. (2003).
- [38] J.O. Flores-Flores, and J.M. Saniger, *Catalyst-free SiO<sub>2</sub> sonogels*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, (in press, 2006).
- [39] Omar G. Morales-Saavedra and Ernesto Rivera, *Linear and Non Linear Optical Properties of trans and cis-Poly(1-ethynylpyrene) Based Sonogel Hybrid Materials*. (Aceptado, 2006: Polymer).
- [40] Omar G. Morales-Saavedra, R. Castañeda, M. Villagran-Muniz, J. O. Flores-Flores, J. G. Bañuelos, J. M. Saniger and E. Rivera, *SHG-Activity Of Polar Nano-Structures Of LC-RED-PEGM-7 Based Sono-Gel Hybrid Materials*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **449**, (2006), pp 161-177.
- [41] Omar G. Morales-Saavedra, J. O. Flores-Flores, R. Castañeda, J. G. Bañuelos and J. M. Saniger, *Preparation and Optical Characterization of Catalyst Free Sonolyzed Hybrid Materials*. (En evaluacion: Journal of Sol-Gel Science and Technology).
- [42] S.J. Greggand, and K.S.W. Sing, **Adsorption, Surface Area and Porosity**, Ed. Academic Press, London, (1982).
- [43] L. Esquivias, and N. de la Rosa-Fox, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **26**, 651 (2003).
- [44] I. Smirnova, **Synthesis of silica aerogels and their application as a drug delivery system**, Dissertation, TU-Berlin, Germany, (2002).
- [45] T. Saraidarov, R. Reinfeld, and M. Pietraszkiewicz, *Chem. Phys. Lett.* **330**, 515 (2000).
- [46] D. B. Mitzi, K. Chondroudis, *Organic-inorganic electronics*, *IBM Journal of research and development*, **45**, num. 1 (2001).
- [47] G. I. Stegeman, **Introduction to nonlinear guided wave optics, in Guided Wave Nonlinear Optics**, Ed. D. B. Ostrowsky and R. Reinisch; Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, (1992), pp. 1127.
- [48] H. Schmidt, M. Mennig, *Wet Coating Technologies for Glass*, The Sol-Gel Gateway, Nov. 2000. <http://www.solgel.com/> Copiado enero 2005.
-

- 
- [49] Anonimo, *Spin Coat theory*, Ed. Cost Effective Theory, falta direccion de internet referenciado septiembre 2005
- [50] Jerald A. Britten and Ian M. Thomas, *Non-Newtonian flow effects during spin coating large-area optical coatings with colloidal suspensions*, *J. Appl. Phys.* **71** (1992).
- [51] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.*, **49** (1978), p3993-3997.
- [52] Dunbar P. Birnie, III, *Coating Quality and Spin Coating*, leido noviembre del 2004.
- [53] J. H. Lai, *Polymer Engineering and Science*, **19**, (1979), p 1117-1121.
- [54] B. T. Chen, *Polymer Engineering and Science*, **23**, (1983), p 399-403
- [55] A. Weill, *The Physics and Fabrication of Microstructures and Microdevices*, Ed.: Kelly M.J. und C. Weisbuch, 17 Heidelberg (1986).
- [56] Clement Sanchez, *What are hybrids?*, Ed. The Sol gel Gateway. <http://www.solgel.com>, consultado 20/07/05
- [57] Hans-Jurgen Butt, Brunero Cappella, Michael Kappl; *Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications*, *Surface Science Reports*, **59**, (2005), p 1152.
- [58] Robert f. Speyer, **Thermal analysis of materials**, Ed. Marcel Decker, (1994), pag 35-85
- [59] Masayuki Yamane & Yoshiyuki Asahara, **Glasses for Photonics**, Ed. Cambridge University Press (2000), pag 9.
- [60] « *Differential scanning calorimetry* », Dept. of Polymer Science, University of Southern Mississippi. direccion electronica <http://www.psrc.usm.edu/> pagina web consultada 28/04/05
- [61] E. C. Guzman, **Analisis de transiciones de fase en materia condensada por fotoacustica de laser pulsado**, Tesis de doctorado, UNAM (2002).
- [62] Argelia Perez Pacheco, **Caracterizacion de geles por el metodo fotoacustico con láser pulsado**, Tesis de licenciatura, 2003.
- [63] J. F. Bendat and Allan G. Piersol, **Engineering applications of correlation and spectral Analysis**, 1993 JW y S, Inc 2nd ed., Ny 63 fotoacustica
- [64] H. Rau, **Photochemistry and Photophysics; Vol. 2**, edited by J. Rebeck CRC Press, Boca Raton, FL, (1990), p. 119-141.
- [65] A. Natansohn and P. Rochon, *Chem. Rev.*, **102**, (2002), p 4139-4176.
- [66] Y. Yu, M. Nakano, and T. Ikeda, *Nature*, **425**, 145 (2003).
- [67] Ernesto Rivera, Maria del Pilar Carreón-Castro, Lorena Rodríguez, Gerardo Cedillo, Serguei Fomine and Omar G. Morales-Saavedra, *Dyes and Pigments*, (2006) article en press (2006)
-

# Prospectivas del trabajo de investigación

---

Este apéndice está dedicado al futuro de la línea de investigación desarrollada en esta tesis. Primeramente, el carácter de la tesis es multidisciplinario implica el diseño molecular, la síntesis, el depósito de películas delgadas, su caracterización. Es decir el desarrollo de un elemento útil a la optoelectrónica de vanguardia de dispositivos que desplieguen efectos ópticos de segundo orden. Por lo que existen muchos temas interesantes a desarrollar. Particularmente, podemos encontrar los siguientes temas de investigación:

## **Medición de SHG en materiales longevos**

Ciertamente para contar con un dispositivo optoelectrónico útil, éste debe presentar una estabilidad temporal alrededor de la temperatura ambiente. Es decir, es conveniente contar con mediciones de SHG intensas de materiales con un año después de ser depositados y orientados. De otro modo el dispositivo es simplemente desechable.

## **Poling en situ**

Las mediciones mostradas de SHG se realizaron con cromóforos orientados en equilibrio termodinámico. Es decir, las mediciones de SHG dependiente de la orientación, con parámetros de intensidad de campo invariante en el tiempo y temperatura de la platina pueden brindar interesantes resultados sobre la dinámica electrónica y orientación de los cromóforos dentro de la matriz de óxido de silicio.

## **Deposito de películas fotorrefractivas**

Las moléculas empleadas en la tesis son candidatas a ser películas delgadas fotorrefractivas. El fenómeno fotorrefractivo consiste en la obtención de rejillas de fase por medio de foto-inducción de las cargas eléctricas en el material estudiado. Las moléculas empleadas en la tesis, debido a su estructura química, a la orientación que muestran por campos eléctricos estáticos y por su respuesta de SHG, pueden presentar efecto fotoconductor y efecto foto-eléctrico, los cuales son necesarios y suficientes condiciones para obtener un material fotorrefractivo. La tecnología fotorrefractiva es empleada para producir dispositivos de

almacenamiento holográfico tridimensional, sólo por mencionar una aplicación.

### Guías de onda por cuasi-empatamiento de fases

La siguiente etapa lógica de la investigación con los materiales orgánicos empleados en la tesis y la matriz amorfa de  $\text{SiO}_2$  es realizar guías de onda. Primeramente se debe obtener guías de onda (guías bidimensionales tipo sustrato, medio activo, sustrato), de no menos de 532 nm de espesor, mostrar su eficiente transmisión y mejorar el SHG por medio del cuasi-empatamiento de fases.

Recordemos que en el fenómeno de SHG la onda fundamental  $\omega$  viaja a través del material junto con la onda generada  $2\omega$  y por el fenómeno de dispersión (que todos los materiales presentan) las ondas tienen distinta fase.

Si los materiales no están procesados previamente, la interferencia de la onda  $\omega$  y  $2\omega$  provoca que la señal de salida oscile desde un mínimo hasta un máximo, el cual se obtiene a la longitud de coherencia,  $l_c$ . Aumentar la longitud del medio no ayuda a amplificar el SHG.

Por otro lado, si existe empatamiento de fases, la ganancia de la señal es directamente proporcional a  $L$  y máxima en comparación de los casos que revisaremos. Lamentablemente, en la práctica esta condición es difícil de satisfacer en materiales largos, por ejemplo en prototipos de hasta 0.5 cm de largo.

Sin embargo, podemos inducir cuasi-empatamiento de fases. El cual tiene como objetivo amplificar la señal de SHG cada distancia  $l_c$  y evitar la interferencia destructiva. Se puede lograr por depositar en la superficie de la guía de onda una máscara litográfica y después aplicar un campo eléctrico DC. Por lo que se tienen una orientación local de los cromóforos.

Existen dos modalidades clásicas de la técnica, la primera es una sucesión a distancias  $l_c$  de material orientado y material sin respuesta de SHG. Las secciones orientadas amplifican cada una a su máximo la señal, mientras que las secciones sin respuesta de SHG no provocan interferencia destructiva. El resultado final es una amplificación de la señal de  $2\omega$  con respecto a la distancia. El segundo método, consiste en sustituir el material sin respuesta de SHG por un material con respuesta de SHG y orientado 180 grados respecto al primer material, es decir se cuenta con la misma sucesión, pero las fases de los dipolos eléctricos son opuestas. La señal en la primera sección es amplificada, a la distancia  $l_c$  hay una discontinuidad que no afecta a la señal, después la fase del material cambia  $\pi$ , por lo que la interferencia de las ondas se convierte en constructiva. Por no existir partes neutras, la señal se amplifica a todo lo largo del material; la ampliación de SHG es mayor, pero no alcanza a ser como el caso ideal de tener empatamiento de fases. Una vez obtenido una guía de onda con cuasi-empatamiento de fases, prácticamente se tiene un prototipo de dispositivo optoelectrónico.

Podemos concluir que todo trabajo de investigación serio debe resolver problemas y generar nuevas cuestiones sobre los fenómenos estudiados. Afortunadamente, contamos en el laboratorio con los medios experimentales y con la experiencia para desarrollar las siguientes fases del estudio de materiales sol-gel híbridos con efectos no lineales ópticos.

---

# Costos de fabricación de las películas híbridas

---

Presentamos la estimación del costo total de las películas delgadas, ya descritas a lo largo de la presente tesis. Entre las consideraciones realizadas son especialmente importantes las siguientes:

- Las sustancias y materiales se adquirieron a granel.
- No se cuenta con los dispositivos básicos para fabricar las películas delgadas.
- Se emplea el costo de los dispositivos utilizados en la tesis.
- No se considera el pago a personal que intervenga el desarrollo, venta, distribución, etc.
- No se toma en cuenta el gasto en la construcción de un «cuarto limpio», pues para la presente tesis no se requirió su empleo

Adicionalmente, la elaboración de las películas requiere ciertas etapas: la síntesis de la molécula, la elaboración del sol-gel, el depósito y orientación de la película, además de un control de calidad. A continuación, explicaremos por secciones los costos de las etapas.

## Costos en la síntesis de compuestos químicos.

No contamos con el costo de la síntesis de la molécula. Sin embargo, después de observar el mercado de los compuestos orgánicos destinados al desarrollo de la óptica no lineal, encontramos que el precio de 10 gr. de sustancia (99% de pureza) debe tener un precio promedio de 160 dólares, con esta cantidad de molécula es suficiente para la elaboración de películas delgadas a mediana escala. Entonces, el costo en la síntesis de 10 gr. de una molécula serie RED-PEG es de 160 dólares.

## Costos en la elaboración del sol-gel

Para la obtención del sol-gel se requiere como materia prima agua y TEOS, se necesita material básico de laboratorio (vasos de precipitados, pipetas, un refrigerador). El costo del TEOS es el relevante, pues el resto del material es

# Costos de fabricación de las películas híbridas

---

Presentamos la estimación del costo total de las películas delgadas, ya descritas a lo largo de la presente tesis. Entre las consideraciones realizadas son especialmente importantes las siguientes:

- Las sustancias y materiales se adquirieron a granel.
- No se cuenta con los dispositivos básicos para fabricar las películas delgadas.
- Se emplea el costo de los dispositivos utilizados en la tesis.
- No se considera el pago a personal que intervenga el desarrollo, venta, distribución, etc.
- No se toma en cuenta el gasto en la construcción de un «cuarto limpio», pues para la presente tesis no se requirió su empleo

Adicionalmente, la elaboración de las películas requiere ciertas etapas: la síntesis de la molécula, la elaboración del sol-gel, el depósito y orientación de la película, además de un control de calidad. A continuación, explicaremos por secciones los costos de las etapas.

## Costos en la síntesis de compuestos químicos.

No contamos con el costo de la síntesis de la molécula. Sin embargo, después de observar el mercado de los compuestos orgánicos destinados al desarrollo de la óptica no lineal, encontramos que el precio de 10 gr. de sustancia (99% de pureza) debe tener un precio promedio de 160 dólares, con esta cantidad de molécula es suficiente para la elaboración de películas delgadas a mediana escala. Entonces, el costo en la síntesis de 10 gr. de una molécula serie RED-PEG es de 160 dólares.

## Costos en la elaboración del sol-gel

Para la obtención del sol-gel se requiere como materia prima agua y TEOS, se necesita material básico de laboratorio (vasos de precipitados, pipetas, un refrigerador). El costo del TEOS es el relevante, pues el resto del material es

reutilizable y su obtención no es difícil; de tal modo, 10 litros de TEOS tiene un precio de 500 dólares. Sin embargo, un dispositivo esencial para sintetizar el sol-gel es la punta ultrasónica y su controlador, el cual tiene un precio de 9,000 dólares. En resumen, el costo de la síntesis del sol-gel sin catalizadores es de 9500 dólares.

### **Costos en la elaboración de las películas delgadas orientadas**

El costo en la construcción de un sistema *spin coating* automatizado y calibrado con una velocidad máxima de 1500 rpm es de 1800 dólares. Por otro lado, el precio de 2,000 sustratos de  $1\text{cm}^2$  con recubrimiento de ITO a 100 Ohms es de 1000 dólares; es decir, cada sustrato vale 0.50 dólares

Ahora, el costo en el dispositivo para orientar las moléculas en la película híbrida, recae en la adquisición de una fuente de alto voltaje. Así, por 3500 dólares se puede adquirir una fuente de hasta 10k. Entonces el costo total de el deposito y orientación de las películas delgadas es de 4500 dólares

### **Costo del estudio de control de calidad**

El control de calidad mínimo que se requiere es la comprobación de la orientación de las moléculas. El control de calidad se puede realizar al mismo tiempo que la orientación eléctrica. Para ello sólo se requieren dos *leds*, uno de control y otro de prueba, con longitudes de emisión cercanas al máximo de absorción del cromóforo. Además, se necesitan otros dos leds que realicen el rol de foto-sensores, para registrar la señal en un multímetro. El costo del dispositivo es de 100 dólares

### **Costo total producción**

De este modo hemos cubierto los puntos mas importantes en la fabricación de las laminas híbridas. Obtuvimos que el costo total asciende a 14260 dólares. En el caso que estos dispositivos sean de uso exclusivo para la el desarrollo de 2000 películas delgadas el costo por unidad asciende a 7.13 dólares.

Es así que se tiene estimado el costo de elaboración de las películas híbridas. Pero, para obtener el precio se deben tomar en cuenta muchos otros factores, algunos sociales, pues en nuestra economía el precio se basa en la oferta y demanda del mercado.

---

# Presentaciones y reconocimientos derivados del trabajo de investigación

---

A lo largo del desarrollo de la presente tesis de maestría, se tuvo la oportunidad de participar en varios congresos estudiantiles, nacionales e internacionales; además de ser partícipes en publicaciones especializadas, este esfuerzo a derivado en algunos reconocimientos por parte de la comunidad científica. A continuación enlistaremos las reuniones, publicaciones y estímulos alcanzados.

## Congresos nacionales e internacionales

- Segundo Congreso Estudiantil de Postgrado, Vicente Torres-Zúñiga, **Generación de Segundos Armónicos en Películas Delgadas Sol-Gel Híbridas**; CCADET-UNAM, México D.F agosto, 2005.
- XV International Materials Research Congress, Vicente Torres-Zúñiga, O. G. Morales-Saavedra, E. Rivera, J. G. Bañuelos, J. O. Flores-Flores<sup>1</sup>, R. Castañeda and R. Ortega-Martínez, **SHG of Poled RED-PEG Doped Hybrid Thin Films Prepared by the Catalyst-Free Sonogel Method**, Cancun, Mexico, 20-24 August, 2006.
- Tercer Congreso Estudiantil de Postgrado, Vicente Torres-Zúñiga, **Desarrollo de Películas Delgadas Sol-Gel Híbridas con Efectos Ópticos No Lineales** CCADET-UNAM, México D.F, 18 agosto, 2006.
- International Conference on Polymers and Advanced Materials POLY-MEX 2006. Vicente Torres-Zúñiga, O. G. Morales-Saavedra<sup>1</sup>, E. Rivera, A. A. Rodríguez Rosales, and R. Ortega-Martínez **Z-Scan Analysis Of Third-Order Optical Nonlinearity Of Liquid Crystalline Azo-Polymer (Red-Pegm-3) Doped Catalyst-Free Sonogel**. Huatulco Oaxaca, México 5-9 Nov, 2006.
- XVIII Latin American Symposium on Solid State Physics (SLAFES06), Vicente Torres-Zúñiga, O. G. Morales-Saavedra, J. O. Flores-Flores and R. Ortega-Martínez; **Optical And Morphological Characterization Of Ferroelectric Micro And Nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> Supported By A SiO<sub>2</sub> Matrix**. Puebla, México, 20-24 Nov, 2007.

**Publicaciones en proceso**

- **Preparation of Fullerene (C60) Sonogel Hybrids: Photo-Polymerization by UV Pulsed Laser Irradiation, Optical and Morphological Characterization.** Omar G. Morales-Saavedra, Rosalba Castañeda, José O. Flores-Flores, José G. Bañuelos, Vicente Torres-Zúñiga and Maria del Pilar Correón-Castro. (En preparación para: J. Nanoscience & Nanotechnology).
- **Preparation and nonlinear optical properties of hybrid sonogel thin films doped with Amphiphilic azo-dyes (RED-PEGM).** Vicente Torres-Zúñiga, Omar G. Morales-Saavedra, Ernesto Rivera and Roberto Ortega-Martínez (En preparación para: Solid State Communications).

**Reconocimientos**

- Mención en el boletín de *Materials Research Society* (MRS) como: « a remarkable research», 23 de agosto del 2006, <http://www.mrs.org/>
  - Reconocimiento como mejor póster del CCADET-UNAM presentado durante el año 2006, durante su 35 aniversario, el trabajo galardonado fue: **Z-Scan Analysis Of Third-Order Optical Nonlinearity Of Liquid Crystalline Azo-Polymer (Red-Pegm-3) Doped Catalyst-Free Sonogel.**
-