



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Estudio de las respuesta óptica no lineal de películas de
PMMA:DR1 y SiO₂/CTAB:DR1**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

Ernesto Guillermo Rodríguez Rangel



DIRECTOR DE TESIS:

DR. JORGE ALFONSO GARCÍA MACEDO

Ciudad Universitaria, Cd. Mx. 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

“No tenemos el derecho de asumir que las leyes físicas existen o si han existido hasta ahora, que seguirán existiendo en el futuro de forma similar.”

--Max Plank

Un experto es una persona que ha cometido todos los errores que se pueden cometer en un determinado campo.”

— Niels Bohr

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la UNAM la enseñanza y preparación que me brindo. Igualmente a CONACYT 179607, PAPIIT IN 111515, Bilateral México-Italia 174506 y al técnico Antonio Morales Espino por el apoyo en Rayos X. A Diego Quiterio y a Roberto Hernández por las fotografías de microscopía electrónica.

Agradezco a mi tutor el Doctor Jorge Alfonso García Macedo y a cada uno de los miembros del jurado asignado.

Aprovecho la ocasión para agradecer a todas las personas, amigos y familiares que me han dado su apoyo para salir adelante y sus comentarios motivacionales. En particular a mi padre por el apoyo que siempre me dio.

INDICE

RESUMEN	- 6 -
INTRODUCCIÓN	- 6 -
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	- 7 -
1.1 Proceso sol-gel.....	- 8 -
1.2 Química del proceso Sol-Gel.....	- 8 -
1.3 Modos de hacer depósito de películas delgadas	- 11 -
<i>1.3.1 Spin.....</i>	<i>- 11 -</i>
1.4 Óptica no lineal en películas delgadas	- 12 -
<i>1.4.1 Polarización no lineal de tercer orden</i>	<i>- 14 -</i>
<i>1.4.2 Absorción óptica.....</i>	<i>- 16 -</i>
1.5 Técnica Z-scan	- 17 -
<i>1.5.1 Z-scan apertura cerrada.....</i>	<i>- 17 -</i>
<i>1.5.2 Z-scan apertura abierta</i>	<i>- 19 -</i>
1.5.3 Modelo teórico de Z-scan	- 19 -
1.6 Rayos X.....	- 23 -
DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	- 26 -
2.1 Materiales	- 26 -
2.1.1 MATERIALES PARA LA SINTESIS DE PELICULAS DR1	- 26 -
2.1.2 MATERIALES PARA LA TECNICA Z-SCAN	- 27 -
2.2 Preparación de las películas	- 28 -
2.2.1 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS MESOPOROSA DE SIO ₂ /CTAB:DR1	- 28 -
2.2.2 PRODUCCION DE PELÍCULA DE PMMA:DR1	- 28 -
2.3 Técnica Z-Scan	- 29 -
2.3.1 EFECTO CORONA.....	- 29 -
2.3.2 ESTUDIO DE LAS PELÍCULAS MEDIANTE Z-SCAN.....	- 31 -

RESULTADOS Y DISCUSIÓN	- 32 -
3.1 Caracterización con infrarrojo de SiO₂/CTAB:DR1.....	- 32 -
3.3 determinación del grosor de la películas por (SEM)	- 34 -
3.4 Determinación de L_{eff}.....	- 36 -
3.5 Resultados de β para las películas de PMMA:DR1 y SiO₂/CTAB:DR1.....	- 40 -
3.6 Resultados de n₂ para las películas de PMMA:DR1 y SiO₂/CTAB:DR1	- 52 -
DISCUSIÓN	- 64 -
CONCLUSIONES	- 65 -
BIBLIOGRAFÍA	- 66 -

RESUMEN

En este trabajo se utilizó el método de sol-gel añadiendo un cromóforo de DR1, para hacer películas de SiO₂ con nanoestructura hexagonal y de PMMA sin nanoestructura (amorfa), el depósito se realizó mediante spin coating.

Se obtuvieron las películas de PMMA y SiO₂, se estudiaron mediante una técnica óptica, conocida como Z-scan para determinar el índice de refracción no lineal (n_2) y el coeficiente de absorción de tercer orden (β).

Además se polarizaron las películas por método de efecto corona, y se determinó cómo cambia el índice de refracción no lineal y el coeficiente de absorción de tercer orden con respecto al tiempo de polarización de 1 a 5 minutos.

Se determinó la presencia de CTAB en la película de SiO₂ mediante infrarrojo y la estructura adecuada con Rayos X. Se midió el grosor de cada película con microscopía electrónica de barrido (SEM).

INTRODUCCIÓN

Las películas de SiO₂ son importantes porque son muy compactas, ligeras y debido a que se desprecia una dimensión, algunas veces son más fáciles de caracterizar ópticamente. Por otro lado de acuerdo a la definición de la IUPAC los materiales mesoporosos son todos aquellos que presentan poros de entre 2 y 50 nm. Entonces podemos decir que los materiales mesoporosos, en nuestro caso películas de SiO₂ tendrán poros con nanoestructura dentro de este rango.

Hasta principios de los años 90, los materiales porosos más ampliamente estudiados eran los pertenecientes a la familia de aluminosilicatos cristalinos conocidos como zeolitas [1], al unirse adoptan distintos poliedros, con una secuencia regular de estos, se puede determinar un sistema de canales y cavidades de escala nanométrica. Las posibles aplicaciones de este tipo de materiales estaban limitadas debido al tamaño de poro que presentan (menos de 2 nm). En 1992, un grupo de la Mobil Oil Corporation reportó la síntesis de los primeros materiales mesoporosos ordenados: la familia de sílices M41S (MCM-41, MCM-48, etc) [2]. La síntesis de estos materiales se realiza en medio acuoso por precipitación e involucra la hidrólisis-condensación de un precursor inorgánico en presencia de un surfactante catiónico, que actúa como agente moldeante. Este último se organiza en arreglos supramoleculares por lo que los sólidos así obtenidos presentan alta área específica ($\approx 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) con un tamaño de poro monodisperso mayor al de las zeolitas: entre 2 y 10nm, de acuerdo a las condiciones

de síntesis. Si bien unos años después en 1971 se registró una patente con una síntesis equivalente [3], el campo de los materiales mesoporosos comenzó a desarrollarse de manera explosiva a partir del trabajo del grupo de Mobil. Efectivamente, poco después de este primer ejemplo se realizaron estudios de los mecanismos involucrados en la formación de estos materiales y se sumaron los primeros ejemplos de óxidos distintos de SiO_2 [4]. Unos años más tarde, se reportaron los primeros ejemplos de óxidos mesoporosos de metales de transición. Desde fines de los noventa hasta la actualidad la variedad de materiales mesoporosos reportados ha aumentado considerablemente. Si bien el mayor desarrollo se ha dado en la producción de SiO_2 mesoporoso, es posible obtener óxidos de metales de transición y mixtos, carbón y metales mesoporosos con muy diversas estructuras tridimensionales de poros. Además, se han obtenido óxidos híbridos mesoporosos conteniendo grupos funcionales orgánicos.

Los objetivos en este trabajo son:

Sintetizar las películas de SiO_2 y de PMMA mediante la técnica sol-gel, además en la primera se añade CTAB para obtener una mesoestructura hexagonal y la segunda es amorfa. Ambas tendrán el cromóforo disperse red one (DR1). A partir de aquí a estas películas las llamaremos $\text{SiO}_2/\text{CTAB}:\text{DR1}$ y $\text{PMMA}:\text{DR1}$

Determinar el coeficiente de absorción de tercer orden y el índice de refracción no lineal con la técnica Z-scan, así como el cambio de estos con respecto al tiempo de polarización con el efecto corona que se realizó metiendo un campo eléctrico y utilizando al DR1 como molécula push pull. Esto para ver si hay una diferencia entre los parámetros n_2 y β , con una película que tenga la mesoestructura (hexagonal), con otra que no tenga mesoestructura (amorfa).

Capítulo 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En este capítulo se presenta una breve introducción a la teoría sobre el proceso sol-gel para producir las disoluciones que se ocuparon para realizar las películas de $\text{SiO}_2/\text{CTAB}:\text{DR1}$ y $\text{PMMA}:\text{DR1}$. También se describe como realizar el depósito para generar dichas películas, en particular spin coating. Además de una breve descripción de la óptica no lineal y la técnica Z-scan, la cual es necesaria para comprender el trabajo aquí desarrollado. También se hace mención de la caracterización de las películas con rayos X, la difracción que hay en este tipo de películas.

1.1 Proceso sol-gel

El proceso sol-gel se conoce desde mucho tiempo atrás. El primer gel de sílica fue sintetizado por M. Ebelmen en Francia en 1845, sin embargo, este proceso ha tenido su gran desarrollo en las últimas cuatro décadas. La idea básica del proceso sol-gel es crear una red de óxido por reacciones de polimerización de precursores químicos disueltos en un medio líquido.

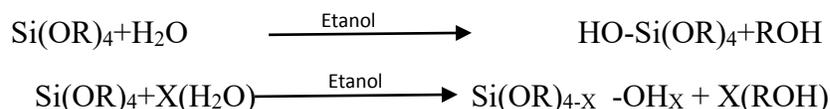
El término “sol-gel” se aplica ampliamente para describir la síntesis de óxidos inorgánicos. Este proceso ofrece muchas ventajas cuando se compara con la ruta convencional para producir vidrios y cerámicos a partir de polvos. La preparación de materiales, mediante el proceso sol-gel es de gran importancia en el estudio de nuevos materiales debido a que dicho proceso es sencillo, versátil, barato y suministra una alternativa importante para la obtención de vidrios, materiales cerámicos, fibras, monolitos, compósitos, películas delgadas, etc. Estas aplicaciones se obtienen gracias a las diferentes etapas por las cuales pasa este proceso combinado con el control de la composición y la preparación a temperatura ambiente. Podemos entender de una manera amplia el proceso sol-gel como la síntesis de materiales cerámicos mediante la preparación de un sol, gelación del sol y remoción del solvente [5]. Algunas de las ventajas de este proceso son:

- i) Se obtienen sistemas homogéneos multicomponentes con sólo mezclar las soluciones de los precursores moleculares.
- ii) La temperatura requerida para el procesamiento posterior de los materiales (calcinación y sinterización) puede ser notablemente disminuida.
- iii) Las propiedades reológicas de los soles o geles permiten la formación de fibras, películas, monolitos o compósitos por técnicas tales como el centrifugado, inmersión o impregnación.

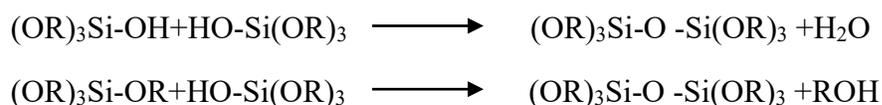
1.2 Química del proceso Sol-Gel

La naturaleza química del proceso sol-gel está basada principalmente en las reacciones de hidrólisis y policondensación de los precursores utilizados. Los precursores comúnmente usados son los alcóxidos metálicos, los cuales pertenecen a la familia de los metalorgánicos. Estos compuestos tienen una molécula orgánica unida a un átomo metálico y el más frecuentemente usado en este proceso es el tetraetil-ortosilicato (TEOS) cuya fórmula molecular es $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Estos precursores presentan características de un sol (partículas sólidas suspendidas en un líquido), el cual al mezclarse con el agua reacciona y forma cadenas poliméricas de SiO_2 que empiezan a entrecruzarse provocando que la suspensión se transforme en una sustancia gelatinosa, denominada gel. De ahí el nombre de proceso sol-gel. Este gel está formado por dos fases, una fase rígida y porosa que atrapa a una fase líquida. Un ejemplo particular del proceso sol-gel involucra TEOS $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, agua (H_2O) y etanol

(C₂H₅OH). Básicamente se llevan a cabo dos reacciones, llamadas hidrolización y condensación, las cuales se llevan a cabo de la siguiente manera. Cuando mezclamos el TEOS con el agua en un solvente común que es el etanol, ocurren las siguientes reacciones:



Donde R es un grupo alquil, por ejemplo el etil (C₂H₅) o metil (CH₃). Si x = 4 ocurriría una hidrolización completa, pero esto no sucede así, ya que el Si(OH)₄ que es el ácido silícico es inestable. En lugar de eso, ocurre la condensación, es decir, dos moléculas parcialmente hidrolizadas (silanoles) reaccionan entre sí, o un silanol y un grupo etoxi (OC₂H₅) dando como resultado un puente de oxígeno o un siloxano (Si-O-Si) y liberando una molécula de agua o de alcohol, como se observa en la siguiente reacción:



Posteriormente, silanoles y siloxanos pueden seguir reaccionando y formar monómeros, dímeros, trímeros, trímeros cíclicos y tetraedros de SiO₂ de bajo peso molecular. Después, estas unidades se unen para formar cadenas de alto peso molecular propiciando la formación del gel, es decir, un sistema rígido de dos fases: sílica sólida (SiO₂) y solvente contenido en los poros de sílica. Las reacciones de hidrólisis y policondensación inician en numerosos sitios dentro de la solución de TEOS y Agua conforme se van mezclando. Ambas reacciones pueden ocurrir por catálisis ácida o básica. A bajos niveles de pH, esto es, condiciones ácidas (hidrólisis lenta), la sílice tiende a formar moléculas lineales que están entrelazadas. Estas cadenas moleculares se enredan y forman ramas adicionales resultando la gelación. En condiciones básicas, (hidrólisis rápida) se forman grupos más fuertemente enlazados que se comportan como especies discretas. La gelación se presenta por el enlazamiento de estos grupos. Es de esperarse mayor porosidad en un sistema básico que en un sistema ácido.

Como ejemplo particular del proceso sol-gel que involucra los precursores TEOS (Si(OC₂H₅)₄), Agua (H₂O) y Etanol (C₂H₅OH) la Figura 1.1.1 muestra de manera general las etapas por las cuales pasa dicho proceso para la obtención de diferentes materiales base SiO₂. De los precursores utilizados el TEOS es la fuente de Si, el Etanol es el solvente común entre el TEOS y el Agua para que se lleven a cabo las reacciones de hidrólisis y policondensación para formar la matriz de SiO₂.

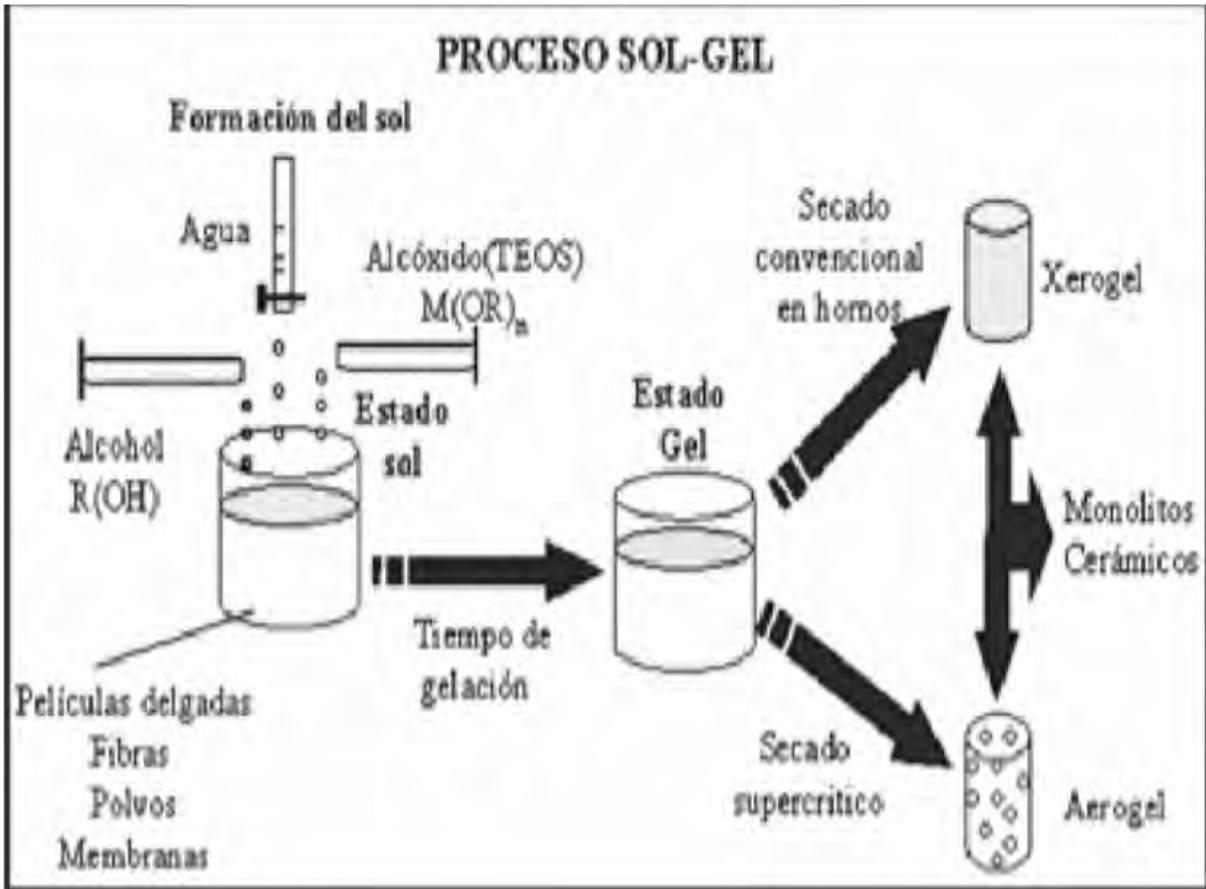


Figura 1.1.1 proceso de sol-gel

La primera etapa consiste en la mezcla de los precursores TEOS, Agua y Etanol formándose así una solución homogénea llamada sol, en esta etapa se pueden obtener películas sobre diferentes tipos de sustratos por el método de inmersión, también se pueden obtener fibras y polvos de SiO₂. Posteriormente si a esta solución (sol) la dejamos reposar a temperatura ambiente o a una temperatura baja y controlada se obtiene el estado gel el cual está formado por dos fases, una fase sólida formada por una red rígida e interconectada con poros del orden de micras y una fase líquida atrapada en los poros. Después del estado gel, se pueden obtener monolitos cerámicos, llamados xerogeles si es que se utilizan hornos convencionales para secar y extraer la fase líquida de los poros del gel o aerogeles si se utiliza un secado supercrítico para extraer la fase líquida del gel. Los xerogeles y aerogeles son materiales con

aplicaciones como aislantes térmicos, acústicos y como soportes catalíticos entre algunas de sus aplicaciones. Cabe mencionar que durante la primer etapa, es decir, durante la formación del sol es donde se pueden añadir diferentes agentes dopantes a la solución para así obtener materiales base SiO_2 con diferentes propiedades físicas y químicas. Este tipo de dopantes pueden ser, sales metálicas, tierras raras, colorantes orgánicos, partículas manométricas, polímeros, etc., por mencionar algunos [6].

1.3 Modos de hacer depósito de películas delgadas

Existen películas delgadas que se forman de elementos naturales, sin embargo en los últimos años se ha trabajado en el desarrollo de películas delgadas de materiales compuestos de uno o más elementos. Compuestos de películas delgadas son depositados en sustratos por diferentes técnicas de fabricación, baño químico (CBD), Deposito química de vapor (CVD), evaporación térmica (PVD), electron beam evaporation, spin, dip y sputtering son algunas de las técnicas usadas para esta tarea [7]. En breve describiremos la técnica de spin coating que fue la que se utilizó para realizar las películas de $\text{SiO}_2/\text{CTAB:DR1}$ y PMMA:DR1 .

1.3.1 SPIN

Spin coating ha sido usado por varias décadas para el depósito de películas delgadas. Un típico proceso implica depositar un poco de solución de resina fluida en el centro de un sustrato y entonces hacer girar el sustrato a gran velocidad (típicamente alrededor de 3000 rpm). La aceleración centrípeta dará lugar que de la resina se extienda, hasta el borde del sustrato, dejando una película delgada en la superficie del sustrato.

El espesor final de la película y otras características, dependerán de la naturaleza de la resina (viscosidad, tasa de secado, porcentaje de sólido, tensión superficial, etc) Y los parámetros escogidos para el proceso de giro (spin). Los factores como la velocidad final, la aceleración y gases de escape contribuyan a las propiedades revestidas de la película. Lo siguiente es una explicación de algunos de los efectos de estas variaciones.

Un proceso de spin coating consiste de un paso de giro en el cual el fluido de resina es ingresado encima de la superficie del sustrato, un paso de giro en alta velocidad para adelgazar el fluido de la resina y un paso secador para eliminar solvente de exceso de la película resultante. Dos métodos comunes de distribución, una es distribución estática y distribución dinámica.

La distribución estática se coloca un poco del fluido delante o cerca del centro del sustrato e iniciando el sistema para girar, esto puede extenderse, dependiendo de la viscosidad del fluido y el tamaño del sustrato para revestir. Con un fluido de mayor viscosidad y los sustratos más típicos extensos requieren de un mayor recubrimiento de la solución.

Distribución dinámica es el proceso de colocar fluido mientras el sustrato da vueltas a velocidad baja. Una velocidad aproximadamente de 500rpm es comúnmente usada en el paso de este proceso. Esto viene a extender el fluido en el sustrato y puede dar como resultado menos desperdicio de la resina material desde que resulta usualmente la deposición de no mojar la superficie entera del sustrato [8].

1.4 Óptica no lineal en películas delgadas

Los efectos ópticos no lineales están relacionados con la polarización del medio o material por donde atraviesa una onda electromagnética. En la naturaleza cualquier material puede presentar efectos ópticos no lineales, sin embargo, no todos presentan el mismo grado de no linealidad en presencia de un campo razonablemente intenso. Dependiendo de las características del material será su respuesta óptica.

El origen de esta no linealidad óptica está descrita de una manera precisa por la mecánica cuántica, sin embargo, muchas de las propiedades ópticas no lineales pueden ser obtenidas usando un modelo clásico [9].

Desde este punto de vista, la interacción de un material con una onda electromagnética incidente se puede tratar como una interacción de esta onda con los electrones de los átomos que componen al material.

Los electrones en un dieléctrico se encuentran ligados a los átomos del material por un pozo de potencial que en el caso más simple es considerado como un pozo cuadrado. De esta manera un electrón dentro del potencial experimentará una fuerza de restitución proporcional al potencial atractivo tal como una masa en un resorte (oscilador armónico).

Cuando una onda electromagnética de poca intensidad incide sobre un material provoca una oscilación en las cargas de sus moléculas de manera tal que la oscilación tiene una frecuencia

idéntica a la frecuencia de la onda incidente. Esto significa que el medio se polariza de manera lineal a la intensidad del campo eléctrico.

Para este caso convencional en la óptica (óptica lineal) tenemos que la polarización \mathbf{P} inducida en un material en presencia de un campo eléctrico \mathbf{E} se puede describir por la siguiente relación:

$$\mathbf{P}(t) = \chi_{ij}^{(1)} \mathbf{E}(t)_j \quad (1.4.1)$$

Donde $\chi_{ij}^{(1)}$ es la susceptibilidad eléctrica lineal del material.

El carácter tensorial de esta susceptibilidad eléctrica proviene de la forma en que el campo eléctrico polariza el material. Debido a que el campo eléctrico puede tener componentes no nulas en cualquier dirección x, y o z , cada componente del vector de densidad de Polarización \mathbf{P} dependerá de estas tres componentes. Como ejemplo, consideremos la componente en x de la polarización de un material cuyo comportamiento es lineal con respecto al campo eléctrico. En tal caso tenemos que dicha componente se puede expresar de la siguiente manera:

$$P_x = \chi_{xx}E_x + \chi_{xy}E_y + \chi_{xz}E_z \quad (1.4.2)$$

Donde χ_{xx} , χ_{xy} y χ_{xz} son las componentes de la susceptibilidad eléctrica. De esta manera se tiene la relación lineal de la polarización con el campo eléctrico.

Sin embargo, cuando el campo eléctrico es muy intenso, como la luz de un láser por ejemplo, la linealidad de la polarización del material con respecto del campo eléctrico se pierde, dando lugar a que la polarización dependa de ordenes mayores del campo, es decir, la polarización se puede describir en términos de una serie de potencias del campo eléctrico [10] (ver ecuación 1.4.3).

$$\mathbf{P} = \chi_{ij}^{(1)} \mathbf{E}_j + \chi_{ijk}^{(2)} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k + \chi_{ijkl}^{(3)} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k \mathbf{E}_l + \dots \quad (1.4.3)$$

Las cantidades $\chi_{ijk}^{(2)}$ y $\chi_{ijkl}^{(3)}$ son conocidas como las susceptibilidades ópticas no lineales de segundo y tercer orden respectivamente.

Dado que la ecuación anterior tiene un carácter físico, para que tenga sentido, los órdenes superiores al tercer orden serán prácticamente nulos [11]. De esta manera prevalece la contribución del segundo y tercer orden. Dicha polarización del medio da lugar a la generación de una respuesta óptica no lineal.

Cuando el campo eléctrico viaja en una sola dirección (una onda electromagnética polarizada) y además es una onda monocromática, la ecuación (1.4.3) se simplifica a términos escalares del campo eléctrico E y el vector de polarización P .

1.4.1 POLARIZACIÓN NO LINEAL DE TERCER ORDEN

Consideremos ahora el caso en el que por razones de simetría, como en los líquidos o sólidos amorfos o en materiales que presentan centrosimetría en su estructura, la parte no lineal de segundo orden de la polarización desaparece. En tales casos tenemos que los efectos ópticos no lineales observables son debidos únicamente a la parte no lineal de tercer orden en la polarización, donde se pueden generar efectos no lineales de distintas clases. Uno de estos efectos tiene una estrecha relación con el índice de refracción de un material.

Es conocido que en muchos materiales ópticos, el índice de refracción depende de la intensidad de la luz de propagación que atraviesa el material, de tal manera que el índice de refracción se puede describir por la relación:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (1.4.4)$$

Donde n_0 representa el índice de refracción usual para campos débiles, mientras que n_2 es el llamado índice de refracción de segundo orden o índice de refracción no lineal. Este último parámetro representa una tasa del incremento o decremento de índice de refracción total conforme aumenta o disminuye la intensidad de la luz. La cantidad I representa la intensidad promedio de la onda.

Este cambio en el índice de refracción descrito por la ecuación (1.4.4) es llamado a veces el efecto óptico Kerr.

Además de este efecto en el índice de refracción, muchos materiales tienen la propiedad de que su absorción depende en gran medida de la intensidad de la luz con la que está siendo iluminada, de manera que se tiene la siguiente expresión para el coeficiente de absorción total α del material:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad (1.4.5)$$

Donde β es un parámetro conocido como el coeficiente de absorción de tercer orden y α_0 es el coeficiente de absorción óptica para bajas intensidades (caso de la óptica lineal) del cual hablaremos en la siguiente sección.

La susceptibilidad eléctrica es en realidad una cantidad compleja [12], lo cual proviene de considerar al campo electromagnético como una onda plana, utilizando variables complejas. De esta forma se tiene que la susceptibilidad eléctrica de tercer orden se puede describir como:

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)} \quad (1.4.6)$$

Donde las partes Real e Imaginaria de $\chi^{(3)}$ se relacionan con el índice de refracción no lineal y el coeficiente de absorción no lineal de la siguiente manera [13]:

$$\chi_R^{(3)} = 2n_0^2 \epsilon_0 c \gamma \quad (1.4.7)$$

$$\chi_I^{(3)} = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega} \beta \quad (1.4.8)$$

En donde tenemos que n_2 (esu) = $(cn_0)/40\pi \gamma$ (m^2/W) y ω es la frecuencia de la onda electromagnética. Y γ es una constante que relaciona el índice de refracción no lineal n_2 con el índice de refracción lineal n_0 .

1.4.2 ABSORCIÓN ÓPTICA

La absorción de luz que presenta todo cuerpo puede describirse cuánticamente, considerando la estructura atómica de los materiales. Se describe entonces el proceso de absorción de luz como una interacción de la misma con los electrones del material, que pueden ser excitados pasando de uno a otro estado energético, absorbiendo uno o más fotones [14]. Sin embargo, existe una relación empírica que permite relacionar la intensidad de la luz entrante en un material con la intensidad de luz saliente del mismo, después de que el medio ha absorbido parte de esta luz. Esta relación es conocida como Ley de Beer-Lambert [15] y se expresa matemáticamente de la siguiente forma:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (1.4.9)$$

En donde I e I_0 representan la intensidad de luz entrante y saliente, respectivamente, y d la distancia recorrida por la luz dentro del material, mientras que $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción del material. Este coeficiente depende de la longitud de onda del haz incidente en el material y es proporcional al número de partículas que absorben la luz.

El valor de α se puede obtener utilizando un espectrofotómetro. Este aparato hace incidir sobre un material un haz cuya longitud de onda varía dentro de un determinado intervalo, registrando la intensidad del haz antes y después de atravesar el material. Con los datos medidos por el aparato se puede obtener el valor de la densidad óptica (OD) en función de la longitud de onda [16]. Esta densidad óptica se define como:

$$OD(\lambda) \equiv \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (1.4.10)$$

Con lo que, combinando las ecuaciones 1.4.9 y 1.4.10, se obtiene:

$$\alpha(\lambda) = \frac{OD(\lambda)}{d \log_{10} e} \quad (1.4.11)$$

1.5 Técnica Z-scan

La técnica Z-scan consiste en realizar un movimiento de barrido de una muestra lo largo del camino óptico de un haz de luz láser enfocado, de tal manera que la muestra se mueva en un pequeño intervalo alrededor del punto focal. Un sensor se coloca después de la muestra para monitorear la luz transmitida por ésta [17]. La disposición de los instrumentos y de la muestra se representa en la figura 1.5.1.

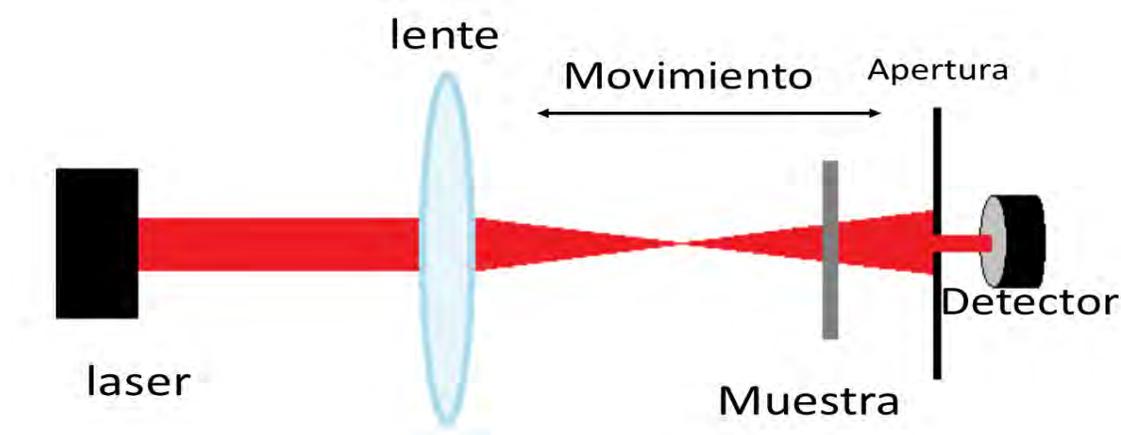


Figura 1.5.1 Arreglo experimental de la técnica Z-scan

Mientras la muestra se mueve a lo largo de la dirección del haz, el sensor óptico detecta los cambios de intensidad producidos por efectos ópticos no lineales. Estos efectos pueden ser producidos tanto por el índice de refracción no lineal como por el coeficiente de absorción de tercer orden. Un obturador es colocado entre la muestra y el sensor para variar la cantidad de luz detectada. De esta manera se pueden tener dos configuraciones esenciales de la técnica Z-scan. Estas configuraciones se presentan en las siguientes secciones.

1.5.1 Z-SCAN APERTURA CERRADA

En esta configuración la cantidad de luz transmitida por la muestra es monitoreada por el sensor óptico colocando un obturador en el campo lejano, esto con el fin de observar efectos del índice de refracción no lineal del material conforme la muestra se mueve alrededor del punto focal. Este obturador dejará pasar tan solo una fracción de la luz transmitida. Si consideramos que en la apertura total (toda la luz transmitida es colectada por el detector) el

tamaño de la apertura es de $S = 1$, entonces en esta configuración se utiliza un tamaño de apertura típico de $0.1 < S < .5$. El fenómeno no lineal se puede entender mejor observando la figura 1.5.2, en donde se ilustra el comportamiento de la transmitancia de un material que presenta propiedades ópticas no lineales. La explicación de la señal obtenida se da a continuación de la imagen.

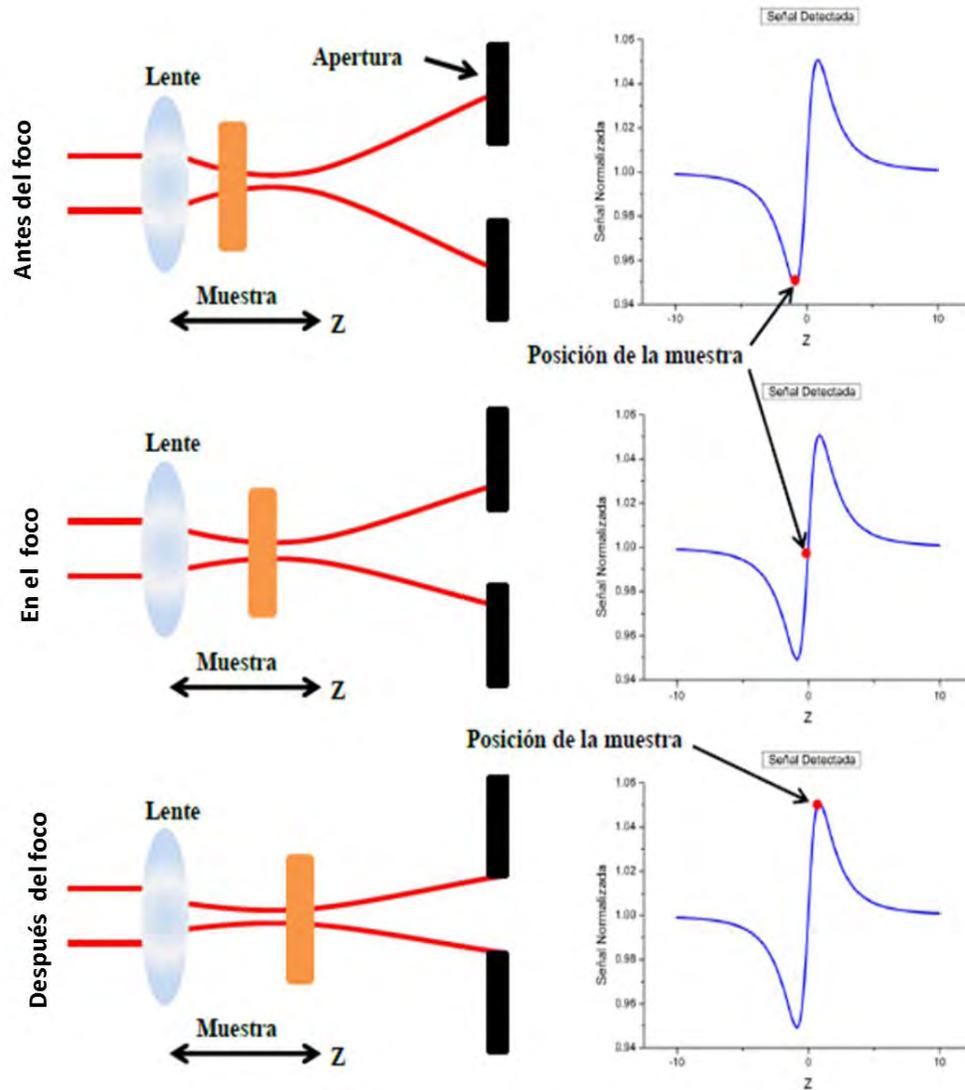


Figura 1.5.2: Diagrama de la transmitancia de un material que presenta una respuesta óptica con un índice de refracción no lineal negativo

Cuando la muestra se mueve a lo largo de la dirección del haz, los efectos producidos por el índice de refracción no lineal del material aumentan conforme se acerca al plano focal de la lente de enfoque [18] [19]. Al encontrarse en una posición antes del foco de la lente, esta muestra traslada el punto focal a una posición más cercana a él, dando como resultado una gran divergencia en el campo lejano, por tanto una reducción de la transmitancia y de la

apertura. Una vez que la muestra ha pasado por el foco y se localiza después de este se reduce la divergencia de campo lejano y por tanto hay una mayor transmitancia en la apertura. Sucede lo opuesto para no linealidades refractivas negativas de tercer orden.

1.5.2 Z-SCAN APERTURA ABIERTA

El otro efecto de tercer orden está relacionado con el coeficiente de absorción de tercer orden β , para absorción no lineal ultra rápida, es igual al coeficiente de absorción de dos fotones. En este caso, la absorbancia del material cambia dependiendo de la intensidad de la onda incidente. El coeficiente de absorción de tercer orden se relaciona directamente con la parte imaginaria de $\chi^{(3)}$.

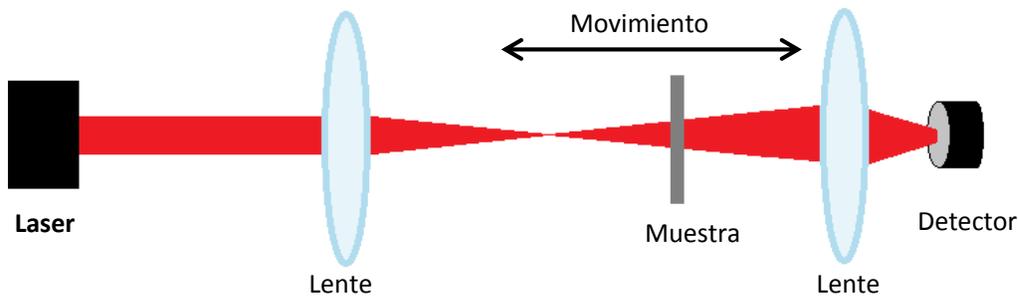


Figura 1.5.3: Arreglo experimental de la técnica Z-scan en la configuración de apertura abierta

En el arreglo de Z-scan en apertura abierta, la luz transmitida por la muestra es colectada completamente por el detector, de esta manera, se registra la variación de la absorción del material conforme este se mueve alrededor del punto focal. En el arreglo experimental de la técnica Z-scan de apertura cerrada (ver figura 1.5.1) se retira dicha apertura, colocando una lente convergente para hacer incidir toda la luz transmitida en el detector. Este arreglo se ilustra en la figura 1.5.3

1.5.3 MODELO TEÓRICO DE Z-SCAN

El método Z-scan fue introducido por Sheik-Bahae, el cual propone además un modelo teórico que describe la variación de la transmitancia de un material en función de su índice

de refracción no lineal así como del coeficiente de absorción no lineal dependiendo de la configuración en la que se haga el experimento.

Para realizar un análisis sobre la respuesta óptica de un material que presenta efectos no lineales se considera que el haz que incide sobre este material es un haz gaussiano y continuo, que viaja en la dirección z . Con esta condición se tiene que la intensidad del haz focalizado está dado por la siguiente ecuación [9]:

$$I(z, r) = \frac{I_0}{1 + \left(\frac{z^2}{z_0^2}\right)} \exp\left(\frac{-2r^2}{w^2(z)}\right) \quad (1.5.1)$$

Donde $w^2(z) = w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)$ es el radio del haz en el punto z , r es la distancia transversal al eje z y además, z_0 es un parámetro conocido como rango de Rayleigh, y depende de las características del láser. Se define como:

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (1.5.2)$$

En este caso, w_0 representa el radio de la cintura del haz en el punto focal. Dado que no es posible enfocar la luz del láser en un punto exactamente, en el plano focal se forma una cintura, como se puede observar en la figura 1.5.4.

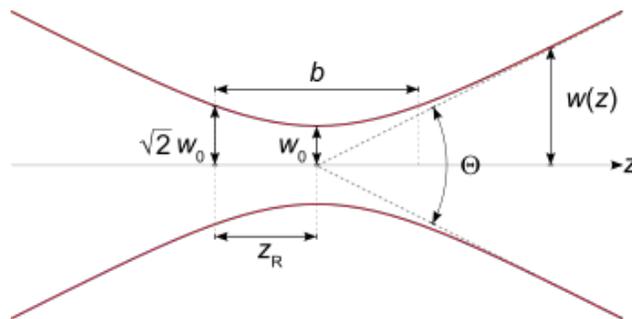


Figura 1.5.4: Cintura del haz gaussiano en el punto focal

Cuando el haz atraviesa la muestra, experimenta un cambio de fase. Este cambio de fase se debe tanto al comportamiento lineal del material como al índice de refracción no lineal. Si el

material se mantiene en el límite de la absorción lineal, es decir, la absorción de tercer orden es nula, el cambio de fase de la onda se puede expresar como sigue:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I(z, r) \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0} \quad (1.5.3)$$

Definiendo la longitud de interacción efectiva como:

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0} \quad (1.5.4)$$

Tenemos de la ecuación 1.5.3 que el cambio de fase en el punto focal estará dada por [20]:

$$\Delta\phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I_0 L_{eff} \quad (1.5.5)$$

Por lo que tenemos de esta forma, el cambio de fase es proporcional a n_2 .

Utilizando la técnica Z-scan en la configuración de apertura cerrada podemos calcular el cambio de fase a partir de la variación de la señal detectada por el sensor óptico. Esto se puede conseguir suponiendo que el haz gaussiano que incide en el material de estudio es una superposición de ondas gaussianas [21], las cuales se propagan en la misma dirección e interactúan con el material. De esta manera, conociendo la amplitud de una onda gaussiana y suponiendo que la distancia d a la cual se encuentra la apertura desde la posición de la muestra es mucho mayor a la distancia de Rayleigh, $d \gg z_0$, podemos llegar a una expresión que relaciona la transmitancia normalizada con la posición de la muestra. Esta relación corresponde a la ecuación siguiente:

$$T\left(\frac{z}{z_0}\right) = 1 - \frac{4\left(\frac{z}{z_0}\right)\Delta\phi_0}{\left[\left(\frac{z}{z_0}\right)^2 + 1\right]\left[\left(\frac{z}{z_0}\right)^2 + 9\right]} \quad (1.5.6)$$

Evidentemente, con la ecuación anterior podemos calcular el índice de refracción no lineal de un material si realizamos un barrido de este alrededor de un haz gaussiano, como un láser, que esté focalizado. Basta con encontrar el cambio de fase que propicia el medio en la onda a través de la transmitancia expresada por la ecuación anterior y después utilizar la ecuación 1.5.5 para conocer el índice de refracción no lineal. Sin embargo, es importante recalcar que el análisis anterior se realizó para el caso en el que no se presenta una absorción no lineal,

por lo que para calcular el índice de refracción en un caso general se necesitará considerar este cambio en la absorción.

La absorción no lineal para materiales delgados se puede calcular mediante la técnica Z-scan utilizando la configuración en apertura abierta. Para esto se procede a realizar el siguiente análisis.

De la ecuación 1.4.5 sabemos que la absorción de un material depende de la intensidad de la onda que lo atraviese, lo cual implica que el cambio de la intensidad del haz con respecto de la distancia que penetra en el material es igual a:

$$\frac{dI}{dz_{eff}} = -\alpha I - \beta I^2 \quad (1.5.7)$$

Observar que z_{eff} es distinta de z , z_{eff} es la longitud efectiva (L_{eff}) que se definió previamente, Resolviendo esta ecuación diferencial que expresa la intensidad de un haz gaussiano focalizado, se obtiene que la intensidad de un haz que atraviesa un medio y en la salida (exit) está dada por:

$$I_e(z, r) = \frac{I(z, r)e^{-\alpha_0 L}}{1 + \beta I(z, r)L_{eff}} \quad (1.5.8)$$

Integrando esta ecuación sobre todo el espacio, encontramos la potencia total transmitida por la muestra, con lo que la transmitancia de la muestra queda definida como:

$$T\left(\frac{z}{z_0}\right) = \frac{e^{-\alpha_0 L}}{q_0} \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \ln\left(1 + \frac{q_0 f(\tau)}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}\right) d(\tau) \quad (1.5.9)$$

Donde tenemos que $q_0 = \beta I_0 L_{eff}$.

Por último, dado que en el presente trabajo necesitaremos conocer la intensidad de un haz gaussiano en términos de la potencia detectada, para dicha intensidad de un haz gaussiano focalizado en su cintura se tiene, de la ecuación 1.5.1, lo siguiente:

$$I(z, r) = I_0 \exp\left(\frac{-2r^2}{w_0^2(z)}\right) \quad (1.5.1)$$

Con lo que, integrando en todo el espacio la ecuación anterior, podemos calcular la intensidad de la onda en términos de su potencia. De esta manera obtenemos [13]:

$$P = \int_0^\infty 2\pi I_0 \exp\left(\frac{-2r^2}{w_0^2(z)}\right) r dr = \frac{\pi w_0^2}{2} I_0 \quad (1.5.10)$$

Por lo cual, la intensidad del haz en el punto focal está dada por la relación:

$$I_0 = \frac{2P}{\pi w_0^2} \quad (1.5.11)$$

1.6 Rayos X

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) contienen información sobre la composición y facas cristalográficas del material, tamaño de grano, tensión de red, fronteras de grano, entre otras. Esta técnica nos permite un estudio morfológico estructural de muestras policristalinas y monocristalinas basado en un experimento de difracción, en el que un haz de rayos X incide sobre un sólido cristalino obteniéndose un conjunto de haces difractados producto de las interacciones, esto nos proporciona un patrón de difracción. Este patrón de difracción está relacionado con la distribución de los átomos y su estructura cristalina (celda cristalina, familia de planos cristalinos). La estructura cristalina se encuentra haciendo una comparación de las posiciones de los picos de las bandas del patrón de difracción y sus intensidades con alguna referencia.

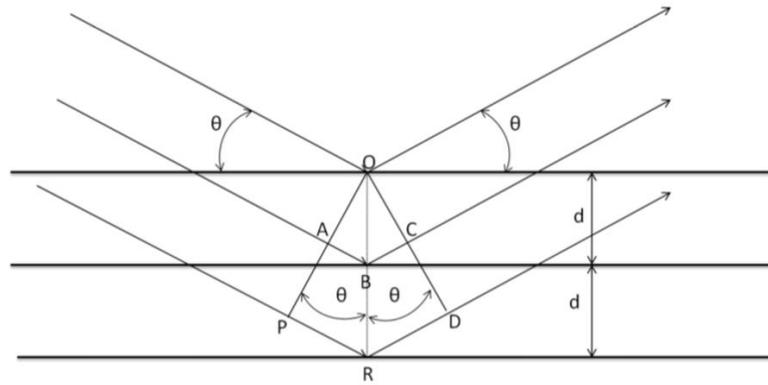


Figura 1.6.1 Difracción Rayos X en un cristal

Cuando los rayos X alcanzan la superficie de un cristal a un ángulo θ (ángulo incidente), una parte de estos son dispersados por la primera interface de átomos, la porción que no es dispersada penetra en la segunda capa de átomos del material, donde ocurrirá lo mismo y así sucesivamente en cada capa de átomos del material. Por lo tanto cuando un haz llega a un cristal, este será dispersado en todas direcciones dentro de él y por distribución regular de átomos habrá una ondas dispersadas. Bragg propuso que los átomos en un cristal forman familias de planos paralelos, teniendo cada una separación interferencia es que la longitud de onda del rayo incidente sea aproximadamente igual a la separación entre los planos cristalinos ($\lambda < 2d$). Entonces, la interferencia constructiva solo tendrá lugar cuando la diferencia de camino entre los rayos incidentes y el dispersado difiera exactamente un número entero, n , de longitudes de onda [22].

$$AB + BC = n\lambda$$

$$AB = BC = d \sin(\theta)$$

$$\rightarrow 2d \cdot \sin(\theta) = n\lambda \quad (1.6.1)$$

La ecuación anterior es conocida como la Ley de Bragg, nos permite calcular las distancias entre las familias de planos atómicos, d , que conforman la red cuando se conoce de antemano el ángulo de incidencia y la longitud de onda. Los ángulos de incidencia que no cumplan con la ecuación anterior tendrán una interferencia destructiva. Para una estructura hexagonal la distancia entre planos en función de los índices de Miller y el parámetro de red está dadas por:

$$d = \frac{ac}{\left\{ \frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2)c^2 + a^2l^2 \right\}^{1/2}} \quad (1.6.2)$$

Donde a y c son los parámetros de red y h, k, l son los índices de Miller del plano cristalográfico que está difractado. Al ser combinada con la ecuación (1.6.1)

$$\sin^2(\theta) = \frac{\lambda^2}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2 \quad (1.6.3)$$

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe como se desarrolló el experimento, la preparación de las muestras de PMMA: DR1, SiO₂/CTAB:DR1, la técnica Z-scan y la polarización por efecto corona.

2.1 Materiales

Se dará una breve descripción de los materiales que se utilizaron en la realización de películas de SiO₂/CTAB:DR1 y PMMA:DR1, así como los materiales para usar la técnica Z-scan y el efecto corona.

2.1.1 MATERIALES PARA LA SINTESIS DE PELICULAS DR1

TEOS (99% aldrich) (tetraetil ortosilicatos) El tetraetil ortosilicato puede ser utilizado en la producción de recubrimientos resistentes al calor, solventes orgánicos de silicio y aglutinantes de fundición de precisión. Cuando está completamente hidrolizado, puede formar un polvo fino de óxido de silicio que se pueden utilizar para producir polvo fluorescente.

Por otra parte, no sólo puede ser utilizado para mejorar el rendimiento de otras resinas, sino que también se emplea como materia prima para fabricar compuestos de silicio macromolecular [23].

THF (Tetrahidrofurano) (Sigma Aldrich). El tetrahidrofurano es un compuesto orgánico heterocíclico. No confundir con tetrahidrofolato (a veces escrito como H4folato o THF). Es un líquido transparente, de baja viscosidad y con un olor parecido al del dietil éter (a "éter"). Es uno de los éteres más polares y se usa como solvente de polaridad intermedia en reacciones químicas. El THF es un solvente dipolar aprótico protofílico (capaz de aceptar protones, dados los pares de electrones no compartidos del átomo de oxígeno que le dan características de base de Lewis) [24]

CTAB (bromuro de hexadeciltrimetilamonio) (Sigma Aldrich). El catión cetiltrimetilamonio es un agente antiséptico efectivo contra bacterias y hongos. El CTAB es un detergente catiónico que tiene la propiedad de precipitar ácidos nucleicos y polisacáridos ácidos en soluciones de baja concentración iónica. Bajo estas condiciones las proteínas y los

polisacáridos neutros permanecen en solución. En soluciones de alta concentración iónica el CTAB forma complejos con las proteínas y polisacáridos pero no precipita ácidos nucleicos [25].

DR1 disperse red 1 (Sigma Aldrich). Colorante, que se dispersa muy bien en medio acuoso, lo cual ayuda a cubrir la totalidad de superficies al teñir fibras textiles tales como acetato, nylon, poliéster, acrílico y polipropileno, etc. Es muy resistente a la temperatura.

PMMA (polimetilmetacrilato) (Sigma Aldrich). Es un polímero termoplástico altamente transparente que se obtiene de la polimerización del monómero metilmetacrilato. Debido a su transparencia, estética y resistencia a los rasguños, el PMMA se puede considerar como una alternativa ligera al cristal. A veces, también se le llama cristal acrílico [26]

HCl (30%) (Sigma Aldrich) (Ácido clorhídrico). Se ocupó como catalizador

Etanol (ETHOL) (Sigma Aldrich) . Se empleó como disolvente.

Infrarrojo: Se utilizó un equipo infrarrojo TENSOR 27 FT-IR de Bruker Optics

Rayos X: se ocupó un difractómetro Burker 08 Advance con geometría Bragg Bretano configuración theta-theta y con blanco de cobre (Cu) en el Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas , del Instituto de Física UNAM

Microscopio electrónico de barrido: JEOL JSM-7800F, en laboratorio central de microscopía, del Instituto de Física UNAM

2.1.2 MATERIALES PARA LA TECNICA Z-SCAN

- Dos foto detectores
- Osciloscopio
- Dos lentes de 4cm de distancia focal
- Un divisor de Haz
- Un láser continuo He-Ne de 594 nm de longitud de onda, 10 mW de la marca MELLES GRIOT

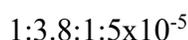
2.2 Preparación de las películas

Se describe de manera breve la preparación de películas de PMMA:DR1 y SiO₂/CTAB:DR1. Y la razón molar que se ocupó en cada síntesis para llevar a cabo dichas muestras.

2.2.1 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS MESOPOROSA DE SiO₂/CTAB:DR1

Se hace una síntesis para generar las películas mesoporosas a estudiar.

- Preparación de la disolución, con razón molar como aparece en la relación 2.2.1



- Se añadió en reflujo 10 ml de TEOS (99% aldrich) 9.96 ml de Etanol puro, 812 μl de agua desionizada y 20 μl de HCl (30%) agitando por 90 minutos.
- Tomar 1 ml de la disolución y añadirle HCl al 30% y H₂O agua desionizada, se agita por 15 minutos.
- Se añade 0.0037 grms de DR1.
- La disolución se deja reposar a temperatura ambiente por 3 días. Y por último, tomando el peso neto de la disolución se añade 7% de CTAB.

2.2.2 PRODUCCION DE PELÍCULA DE PMMA:DR1

Se agita magnéticamente a temperatura ambiente TEOS, tetrahidrofurano (THF) agua desionizada (H₂O) y ácido clorhídrico diluido al 0.07N (HCl) durante 30 minutos. La razón molar de los reactivos es:



Se agrega DR1 a la mezcla se agita magnéticamente a temperatura ambiente durante 30 minutos.

Aparte se agita magnéticamente a temperatura ambiente durante 5 minutos PMMA y THF. Las dos mezclas se juntan y se agitan a temperatura ambiente durante 10 minutos. La cantidad

de DR1 usada es el 2.5% del peso total de la solución. La cantidad de PMMA usada es el 20% del peso total de la solución. Finalmente se agrega 1.5% en peso del surfactante SDS y se agita magnéticamente a temperatura ambiente por 10 minutos. Las películas se depositan por dip-coating sobre la cara de uno de los sustratos de vidrio con una velocidad de extracción de 20cm/min. La estructura de la película se determinó mediante difracción de rayos X.

2.3 Técnica Z-Scan

El estudio de las películas se puede separar básicamente en dos procesos. El primero es polarizar mediante efecto corona, que se describirá a continuación. El segundo es emplear Z-scan, para encontrar el coeficiente de absorción de tercer orden y el índice de refracción no lineal

2.3.1 EFECTO CORONA

Es posible ordenar no centro simétricamente a las moléculas push-pull que se encuentran inmersas en películas sol-gel a partir de la aplicación de un campo electrostático intenso.

La mayoría de las moléculas push pull se distinguen por poseer un momento dipolar permanente bastante grande, así que la aplicación de un campo electrostático intenso sobre ellas las orienta en la dirección del campo, siempre y cuando las moléculas en la película tengan la movilidad suficiente. Para lograr tal movilidad, se eleva la temperatura de la película y es entonces que se aplica el campo eléctrico.

Al orientar a las moléculas en la dirección del campo, sus dipolos permanentes quedan orientados prácticamente en la misma dirección, dando lugar a una polarización del medio y en consecuencia convirtiéndolo en un medio no centrosimétrico.

En este caso los electrodos que dan lugar al campo electrostático consisten de una aguja de acero inoxidable (electrodo positivo) ubicada perpendicularmente sobre una placa de cobre (electrodo negativo) con una separación de 1.5cm. La película bajo estudio se coloca entre los dos electrodos, apoyada sobre la placa de cobre, la cual además funge como platina calefactora, pues está unida a una resistencia que controla su temperatura. Para las películas estudiadas la temperatura fue de aproximadamente 100°C. [27]

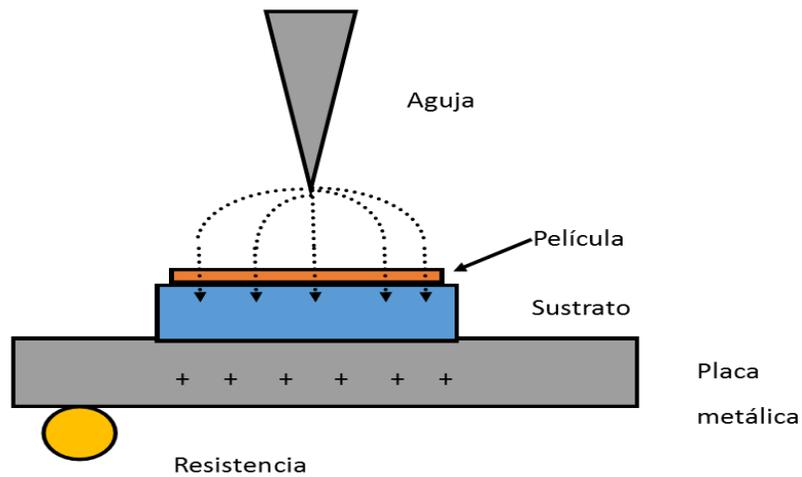


Figura 2.3.1 Diagrama de la polarización mediante Efecto Corona.

Para las muestras estudiadas la diferencia de potencial aplicada entre los electrodos fue de 7kV D.C. El campo electrostático, que es prácticamente perpendicular a la placa de cobre, mantiene la misma dirección en toda la película, perpendicular a la cara principal de la película. [27]



Figura 2.3.2 Detalle experimental del Efecto corona

2.3.2 ESTUDIO DE LAS PELÍCULAS MEDIANTE Z-SCAN

Se utilizó el arreglo óptico que muestra la figura 2.3.3

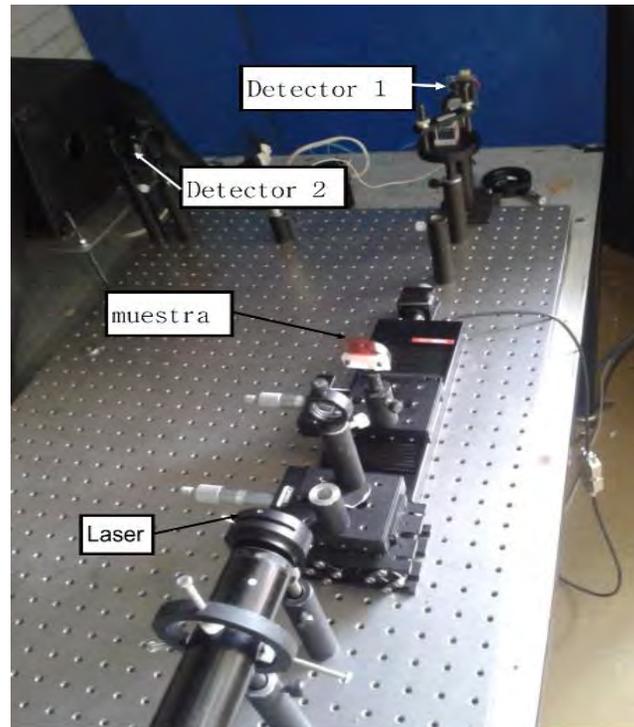


Figura 2.3.3 Arreglo óptico de la técnica de Z-scan para la obtención de los parámetros n_2 y β

La luz láser de longitud de onda de 594nm incide sobre la muestra, la atraviesa y pasa por un divisor de haz. La luz llega a los fotodetectores, su señales llegan al osciloscopio, y a su vez este envía los datos a la computadora mediante un software en labview.

Y como muestra la figura 2.3.4 en la pantalla de la computadora aparecen tres gráficas. La primera corresponde a apertura abierta, la segunda es apertura cerrada y la de abajo es el cociente entre las dos aperturas. Las dos primeras gráficas se llevan al software de Origin para hacer la aproximación a las ecuaciones 1.5.1 y 1.5.6. Se hace el ajuste para encontrar los parámetros n_2 y β siguiendo las relaciones que le corresponden a las ecuaciones mencionadas, como se explica en el capítulo 3.

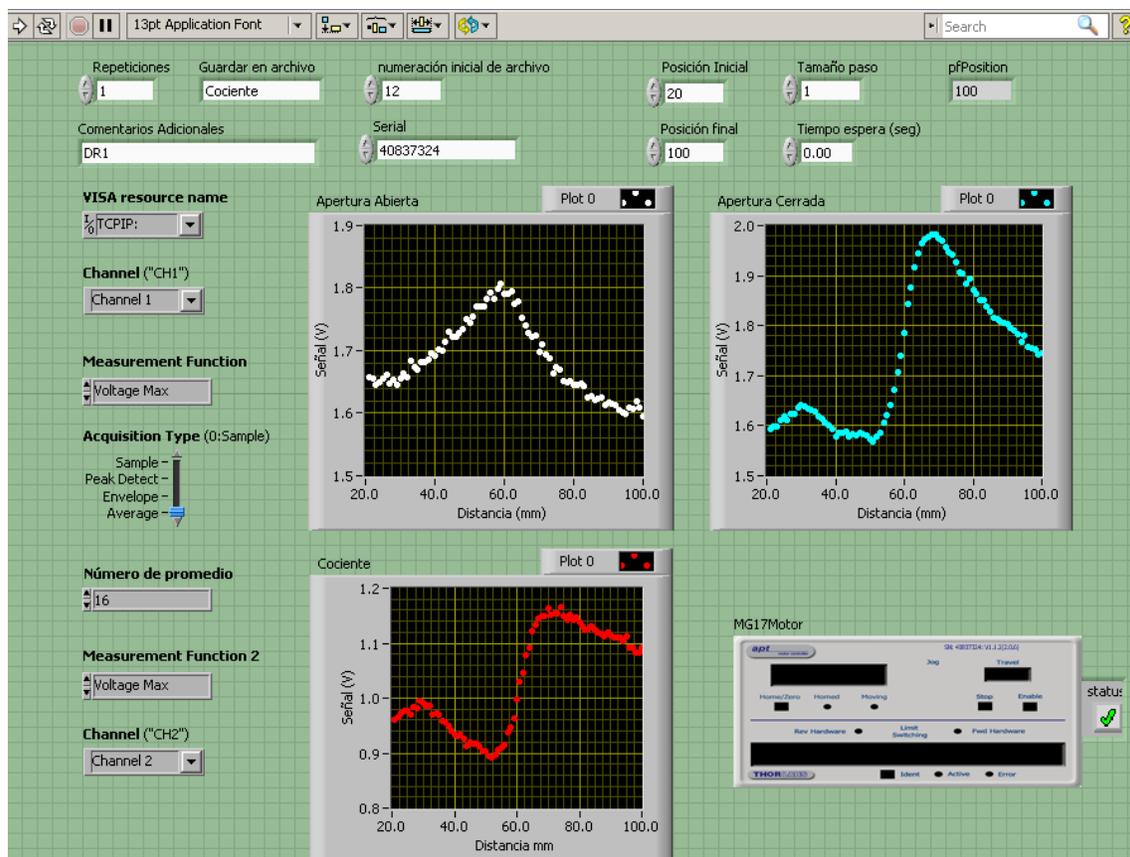


Figura 2.3.4 Gráficas de la pantalla de resultados de la técnica Z-scan

Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se analizan los resultados de Z-Scan, con esto podremos obtener el coeficiente de absorción de tercer orden (β) y el índice de refracción no lineal (n_2), para cada tiempo de polarización. Por otro lado se caracterizaron las muestras con espectroscopía infrarroja y rayos X. Además se obtuvieron los grosores de las películas de PMMA:DR1 y SiO₂/CTAB:DR1 a partir de las imágenes de microscopía electrónica de barrido.

3.1 Caracterización con infrarrojo de SiO₂/CTAB:DR1

En la figura 3.1.1 se muestran los espectros de infrarrojo de la película de SiO₂ con CTAB y sin CTAB). Fácilmente se comprueba la efectividad del lavado para quitar el tensoactivo. Ya

que es importante tener en cuenta que se desea estudiar la película de SiO₂/CTAB:DR1 con CTAB al 7% porque presenta una buena nanoestructura.

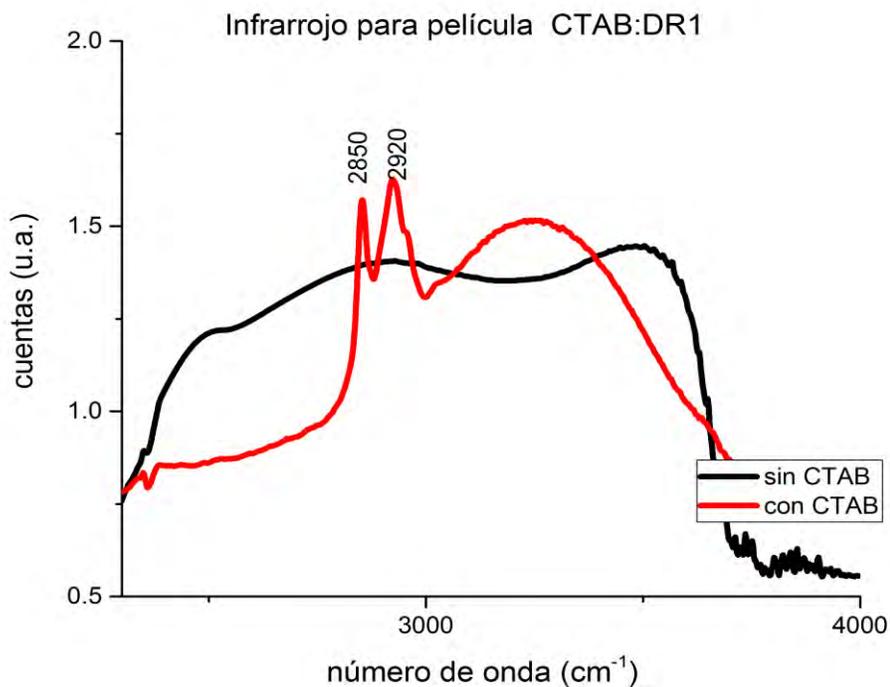


Figura 3.1.1 Infrarrojo para película de SiO₂ con CTAB y después de hacer un lavado para quitar el CTAB.

Los picos que están en 2850 y 2920 indican que hay CTAB en la muestra antes del lavado.

3.2 Caracterización de Rayos X de la película SiO₂/CTAB:DR1

En este caso se obtuvo la difracción de rayos X de la película que se preparó con CTAB para comprobar la estructura mesoporosa hexagonal. Se comparó con otra que no tiene estructura, es decir con una película amorfa.

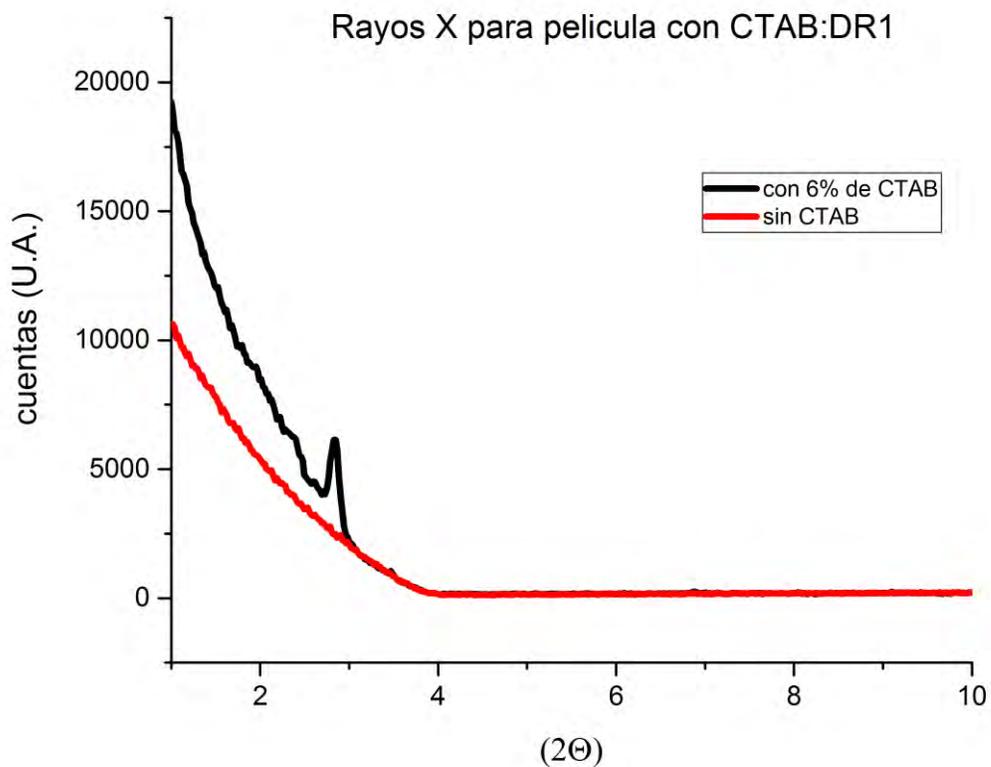


Figura 3.2.1 Rayos X para película SiO₂/CTAB:DR1

El pico en $2\theta=2.85$ es característico de la estructura hexagonal para la película de SiO₂/CTAB:DR1.

3.3 determinación del grosor de la películas por (SEM)

Se tomaron imágenes del canto de las películas, se utilizó un microscopio de barrido JEOLJSM 7800F. La figura 3.3.1 presenta la micrografía de la película de PMMA:DR1. Su grosor promedio resultó de 2.77 μ m. De manera similar la figura 3.3.2 presenta los resultados del grosor de la película de SiO₂/CTAB:DR1. Su grosor promedio resultó de 14.2 μ m,

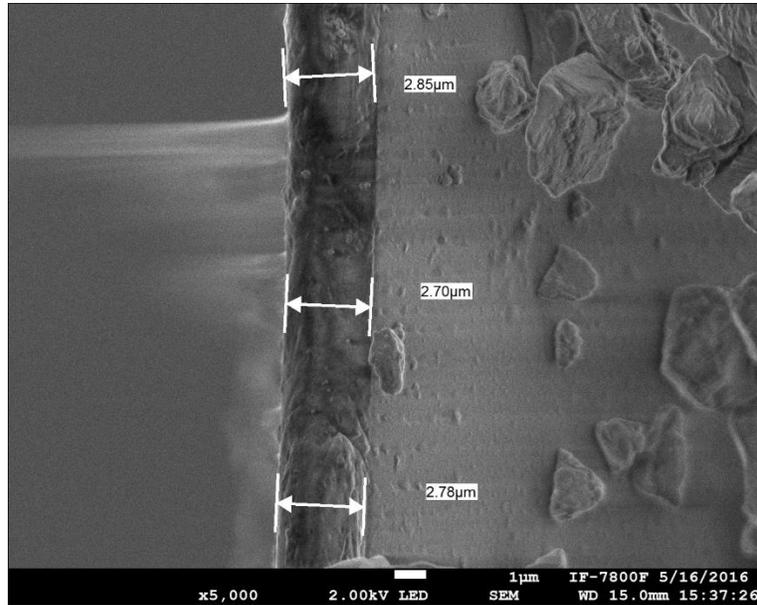


Figura 3.3.1 Microscopia de película de PMMA:DR1 con grosor promedio $L=2.77\mu\text{m}$

Notemos que la amplificación de cada imagen es distinta, la de PMMA:DR1 es de x5000 a diferencia de la de SiO₂/CTAB:DR1 que es x600, y que con esta amplificación es suficiente para apreciar la anchura de la película de 14 μm , a diferencia de la otra que es de alrededor de 3 μm .

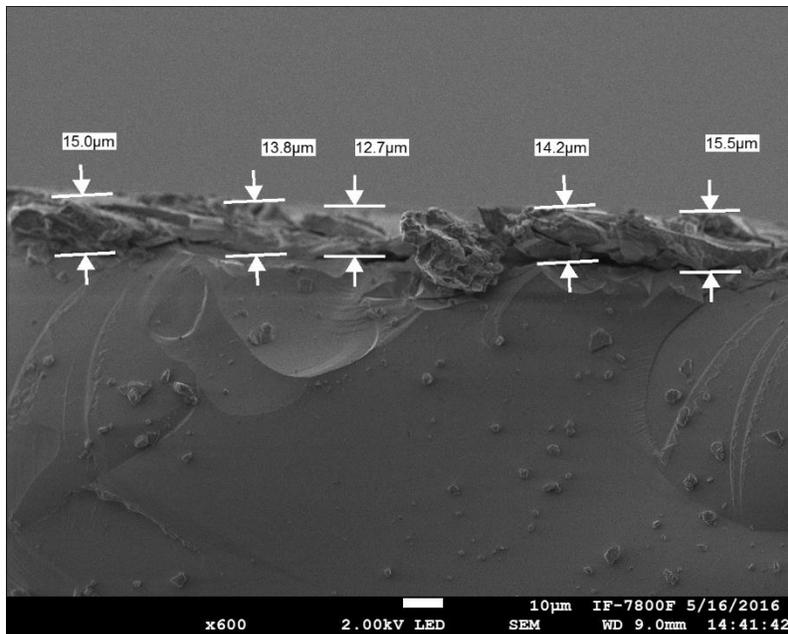


Figura 3.3.2 Microscopia de barrido de SiO₂/CTAB:DR1 con grosor promedio de $L=14.2\mu\text{m}$

También se puede apreciar en la figura 3.3.1 que del lado izquierdo de la película hay aire y del lado derecho está el sustrato de vidrio. Y de la figura 3.3.2 el sustrato está en la parte inferior y el aire en la parte superior.

Se cortaron pedazos de las muestras para poder colocarlos en el portamuestras del microscopio, como se observa la figura 3.3.3

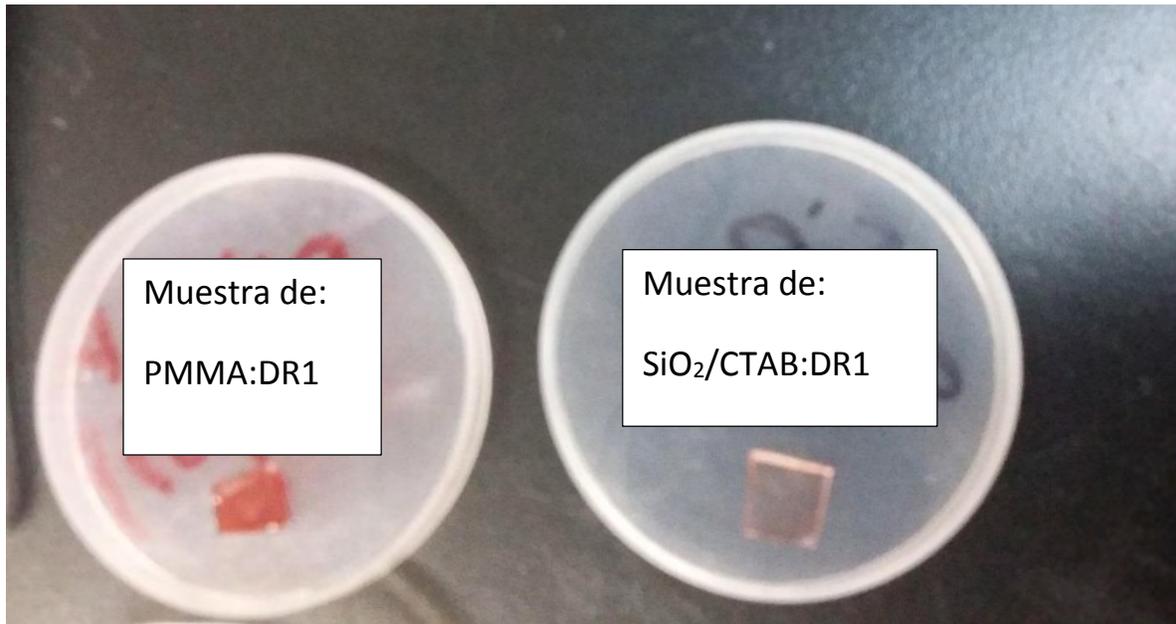


Figura 3.3.3 Muestras llevadas al microscopio de barrido JSM 7800F

3.4 Determinación de L_{eff}

Para obtener la longitud efectiva que se ocupa en las ecuaciones 1.5.1, 1.5.5 y 1.5.6 se necesita conocer la absorbancia lineal α_0 y el grosor de cada película PMMA:DR1 y SiO₂/CTAB:DR1. Este último se obtuvo de promediar los grosores de las imágenes de microscopía (ver figuras 3.1.3 y 3.1.4)

Se obtuvo el espectro de absorción de la película de PMMA contaminada con DR1 utilizando el espectrómetro Thermo Spectronic Genesys 2, realizando el estudio en la región comprendida en el espectro visible que va desde los 400 nm a los 700 nm.

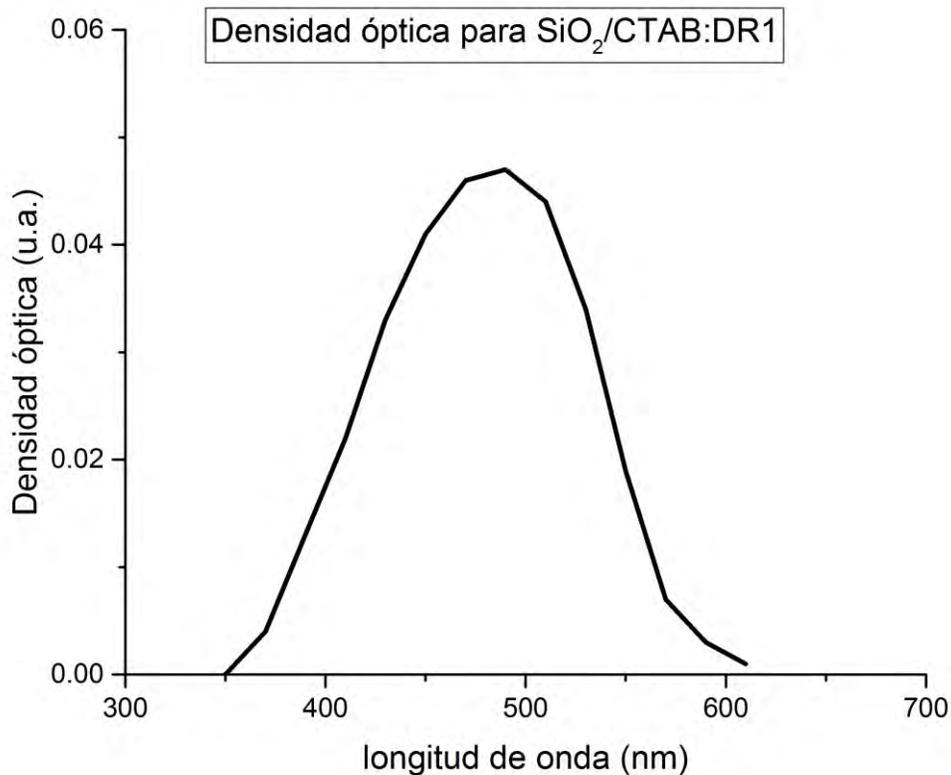


Figura 3.4.1 Absorción lineal para PMMA:DR1

El espectro de absorción (figura 3.4.1) corresponde a la superposición de la absorción óptica de dos materiales distintos: la matriz PMMA y el cromóforo. Esto se afirma por el hecho de que no existe interacción química entre estos dos compuestos. A pesar de esto, debido a que la matriz tiene una absorción con longitudes de onda lejos del espectro visible, la aportación del PMMA no afecta a la absorción del cromóforo en la región de interés para este trabajo, que es de 594 nm correspondiente a la emisión del láser de He-Ne utilizado.

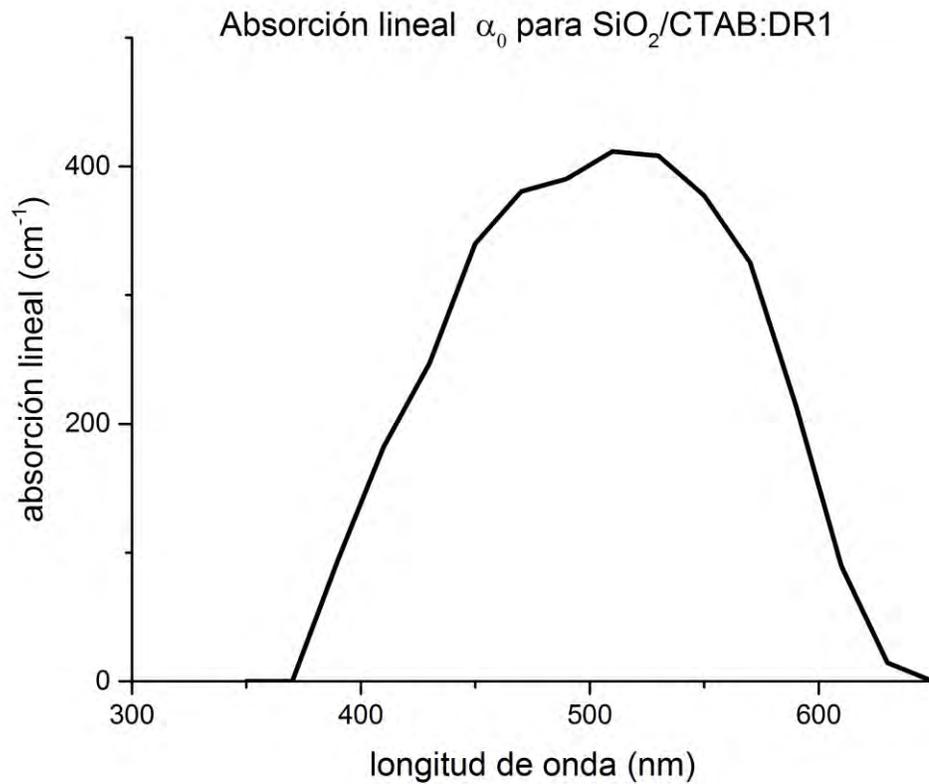


Figura 3.4.2 Absorción lineal para SiO₂/CTAB:DR1

Algo similar se puede decir para la película de SiO₂/CTAB:DR1.

Empleando la ecuación 1.4.11

$$\alpha(\lambda) = \frac{OD(\lambda)}{d \log_{10} e}$$

Usando la $OD(\lambda)$ para $\lambda=594$ obtenida de las figuras 3.4.1 y 3.4.2. , y usando el grosor promedio d de cada película obtenido de las figuras 3.3.1 y 3.3.2, se puede calcular el coeficiente de absorción lineal.

Con $OD(\lambda)=0.247$ para PMMA:DR1 en 594nm de la figura 3.2.1, se tiene

$$\alpha(\lambda) = \frac{0.247}{2.77 \cdot 10^{-4} \log(e)} = 2053.2 \text{ cm}^{-1}$$

Y para SiO₂/CTAB:DR1 $OD(\lambda)=1.78 \cdot 10^{-3}$ por lo tanto nos queda:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1.78 \cdot 10^{-3}}{14.2 \cdot 10^{-4} \log(e)} = 10.13 \text{ cm}^{-1}$$

Estos resultados se encuentran en la tabla 3.1

Película	λ (nm)	α (cm⁻¹)
PMMA: DR1	594	2053.2±9.1
SiO ₂ /CTAB:DR1	594	10.13±0.02

Tabla 3.1 Coeficientes de absorción lineal de las películas de PMMA:DR1 y SiO₂/CTAB:DR1, calculado para una longitud de onda de 594 nm

De la tabla 3.1 se puede ver que el coeficiente de absorción lineal de la película de PMMA:DR1 es mucho mayor que el de SiO₂/CTAB:DR1, esto será importante para nuestros resultados finales y notemos que tiene sentido ya que como se observa en la figura 3.3.3 la concentración del DR1 en las películas es notable.

Teniendo el coeficiente lineal y el grosor de cada película se puede obtener la longitud efectiva con la ecuación 1.5.4:

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0}$$

Los resultados están en la tabla 3.2

Película	L(cm)	L_{eff} (cm)
PMMA: DR1	2.77·10 ⁻⁴	2.11*10⁻⁴
SiO ₂ /CTAB:DR1	14.2·10 ⁻⁴	14.09*10 ⁻⁴

Tabla 3.2 Longitud efectiva para películas de PMMA:DR1 y SiO₂/CTAB:DR1

3.5 Resultados de β para las películas de PMMA:DR1 y SiO₂/CTAB:DR1

Para calcular el coeficiente de Absorción de tercer orden se hace la sustitución de algunos parámetros como indican las siguientes ecuaciones. Para las ecuaciones 1.5.1 y 3.3.1:

$$I(z, r) = \frac{I_0}{1 + \left(\frac{z^2}{z_0^2}\right)} \exp\left(\frac{-2r^2}{w^2(z)}\right)$$

Se puede simplificar a una lorentziana:

$$I(x, r) = y_0 + \frac{A}{1 + \frac{x^2}{z_0^2}} \quad 3.3.1$$

Con las relaciones $q_0 = 2\sqrt{2} \cdot A$, $q_0 = \beta I_0 L_{eff}$ e I_0 medida se puede determinar β .

Entonces tenemos que I_0 fue obtenido con un medidor Newport Multifuntion Optical Meter 1835-C dando un valor de $I_0=86.59 \text{ W/cm}^2$ (intensidad del láser).

Y L_{eff} se calculó en la sección anterior para ambas películas y se encuentra en la tabla 3.2. Entonces se logró obtener una relación entre el coeficiente de absorción de tercer orden de la relación anterior y el parámetro (q_0) que se aproxima a la curva que se midió con la técnica Z-scan. Para PMMA:DR1 el coeficiente de absorción de tercer orden quedó:

$$\beta = q_0 / (I_0 * L_{eff}) = (q_0) / (86.59 \text{ W/cm}^2 \cdot 2.11 \cdot 10^{-4} \text{ cm})$$

De esta forma, en apertura abierta, se obtuvo β en función de q_0 . Esto fue cambiando dependiendo del tiempo de polarización como se ve en las siguientes figuras.

Debemos señalar que para la película de PMMA:DR1 en apertura abierta, el error en la señal (eje Y) es el mismo para cada punto. El error en la posición está por debajo del tamaño del punto en estas gráficas, pues depende de la reproducibilidad en la posición, y esta se controla con la platina horizontal con motor de pasos que tiene una precisión de $1\mu\text{m}$, lo cual es despreciable en la escala de las gráficas. La misma situación ocurrió para las demás gráficas a diferentes tiempos de polarización.

PMMA:DR1 1 minuto de polarización para apertura abierta

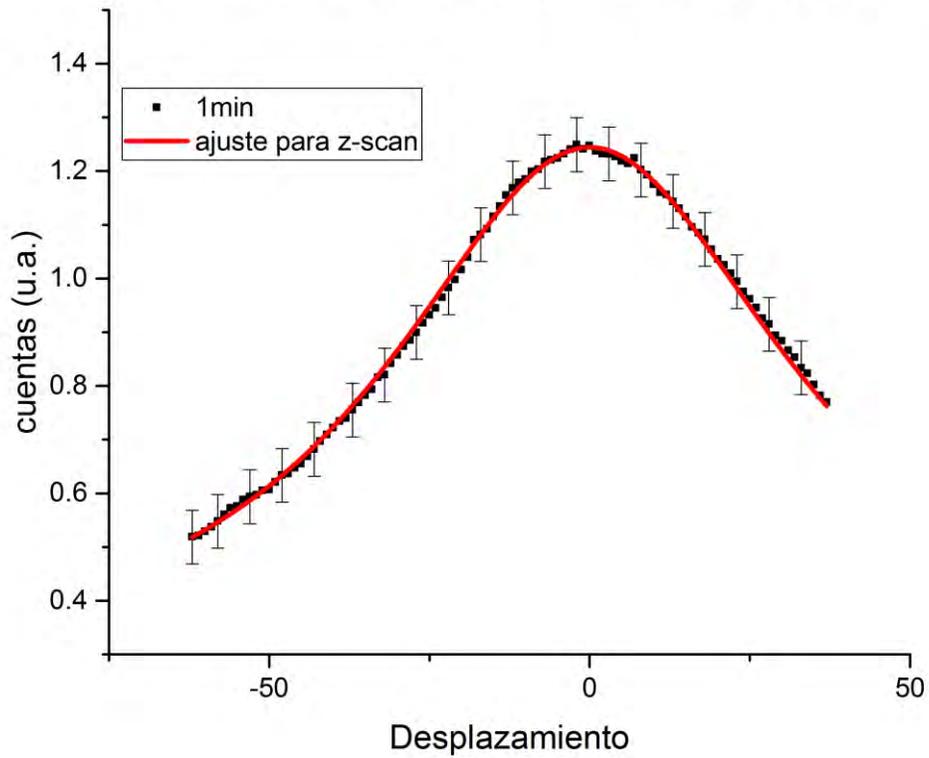


Figura 3.5.1 Medición de Z-scan para PMMA a 1 minuto de polarización para encontrar β . Apertura abierta.

Del ajuste de esta gráfica (línea roja) se obtuvo una $\beta = -156.86 \text{ cm}^{-1}$ y un error de $\pm 1.26 \text{ cm}^{-1}$ con una $q_0 = -2.85 \text{ W/cm}^2$. Notemos que en esta gráfica se tiene un buen ajuste a los datos.

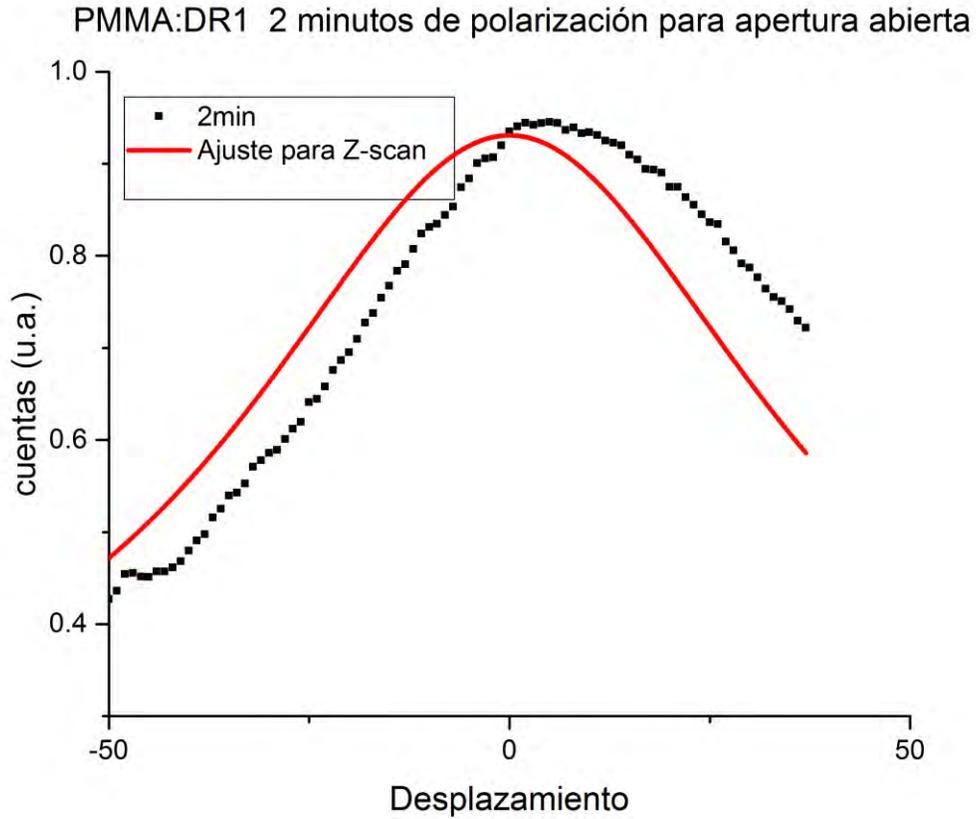


Figura 3.5.2 Medición de Z-scan para PMMA a 2 minutos de polarización para encontrar β

En este caso, con 2 minutos de polarización, el ajuste no es tan bueno, tiene un desfase. Con una $q_0 = -2.17 \text{ W/cm}^2$, se calculó $\beta = -127.7 \text{ cm}^{-1}$ y un error de $\pm 13.28 \text{ cm}^{-1}$.

PMMA:DR1 3 minutos de polarización para apertura abierta

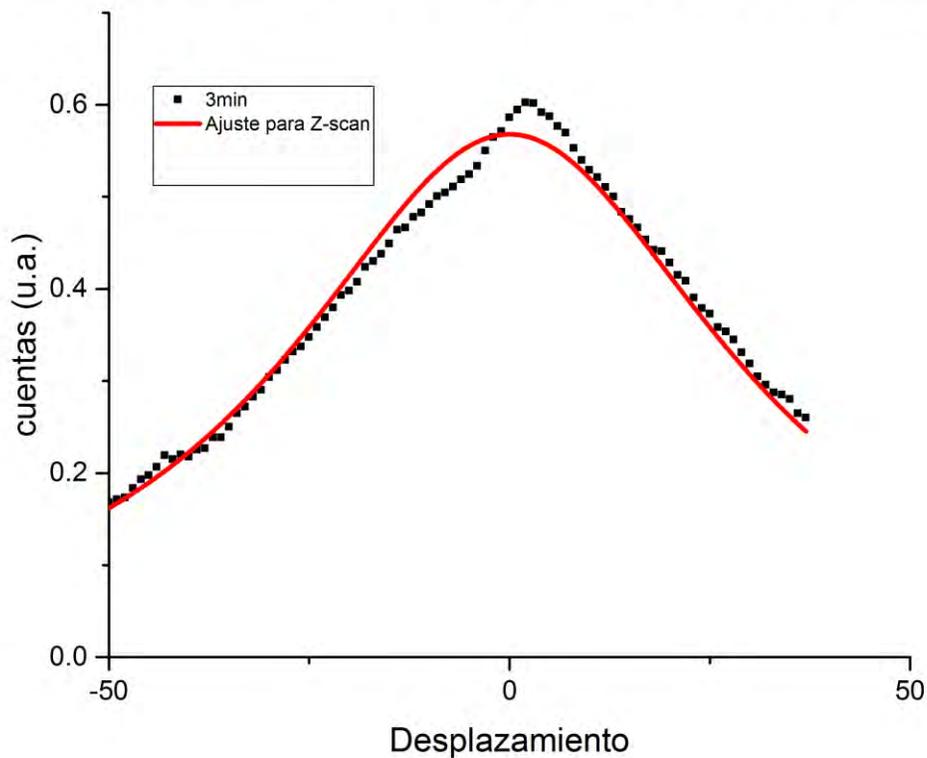


Figura 3.5.3 Medición de Z-scan para PMMA a 3 minutos de polarización para encontrar β

Para la polarización de 3 minutos tenemos que $q_0 = -1.67 \text{ W/cm}^2$, $\beta = -91.8 \text{ cm}^{-1}$ y un error de $\pm 1.5 \text{ cm}^{-1}$. En este caso el ajuste vuelve a ser bueno aunque no tanto como el primero ya que la película se va dañando, tanto al hacer la polarización por el campo corona, como estar en el láser un determinado tiempo.

PMMA:DR1 4 minutos de polarización para apertura abierta

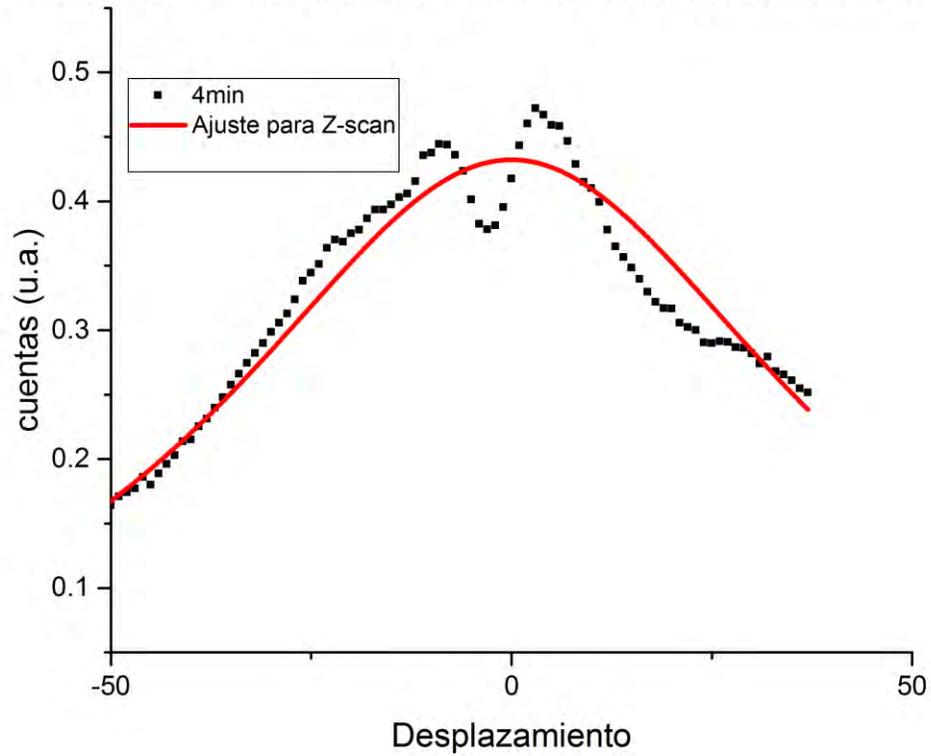


Figura 3.5.4 Medición de Z-scan para PMMA a 4 minutos de polarización para encontrar a β

Para la polarización de 4 minutos $q_0 = -1.34 \text{ W/cm}^2$ y se calcula $\beta = -73.9 \text{ cm}^{-1}$ con un error de $\pm 4.23 \text{ cm}^{-1}$, lo cual indica que el error es menor que en el segundo caso, pero mayor que el primero y tercero.

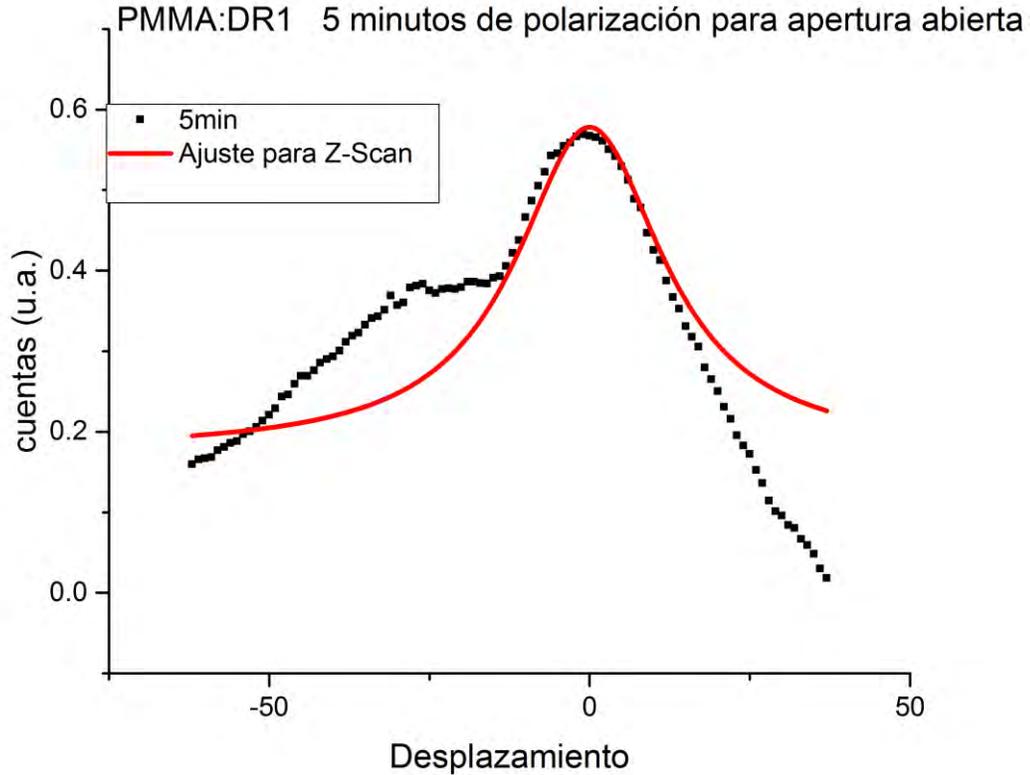


Figura 3.5.5 Medición de Z-scan para PMMA a 5 minutos de polarización para encontrar β

Para la polarización de 5 minutos tenemos que $q_0 = -1.13 \text{ W/cm}^2$, $\beta = -62.54 \text{ cm}^{-1}$ y un error de $\pm 4.23 \text{ cm}^{-1}$.

Comparando los resultados notamos que el mayor error en β ocurrió a 2 minutos de polarización. Revisando los experimentos determinamos que esto se debió al cambio del punto donde incide el láser en la película y el daño causado sobre la misma.

Observamos también que los valores de β van creciendo a medida que se va polarizando la muestra. Todos los coeficientes de absorción de tercer orden obtenidos en este trabajo se pueden ver en la tabla 3.3.

Para películas de S

$iO_2/CTAB:DR1$ en apertura abierta se hace lo mismo que para la película anterior, pero la función del coeficiente de absorción de tercer orden, nos queda de la siguiente manera:

$$\beta = q_0 / (I_0 \cdot L_{\text{eff}}) = (2.81 \cdot A) / (86.59 \text{ W/cm}^2 \cdot 14.09 \cdot 10^{-4} \text{ cm})$$

La dependencia de β con el tiempo de polarización con el campo corona es la siguiente.

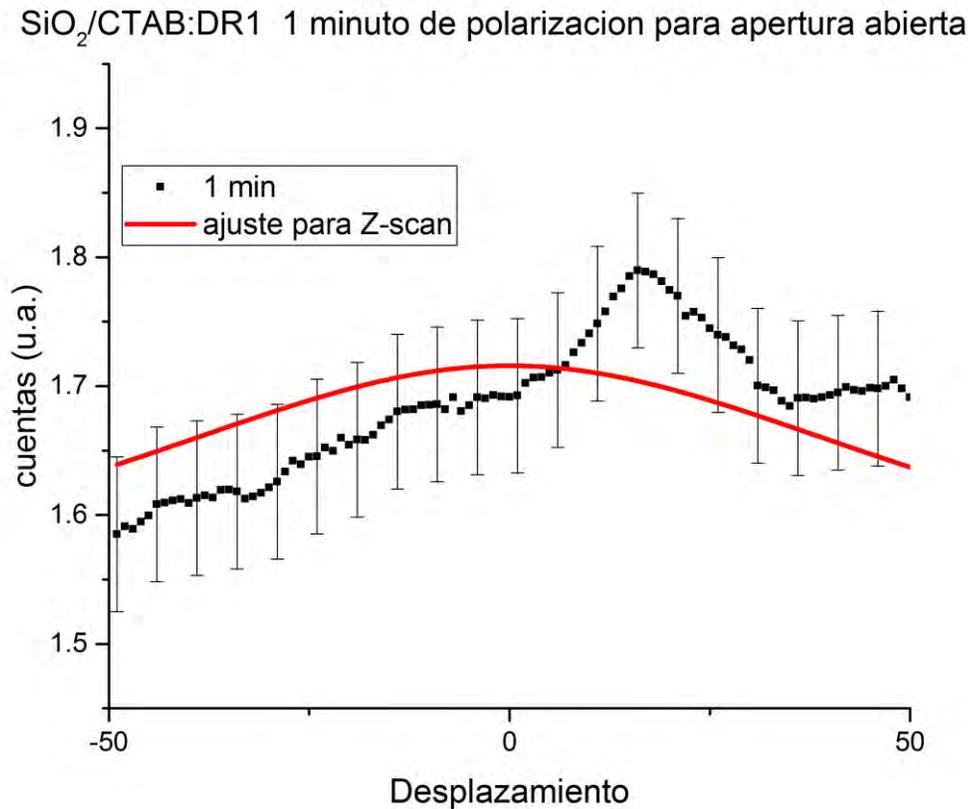


Figura 3.5.6 Medición de Z-scan para SiO₂ a 1 minuto de polarización para encontrar β .

En este caso desde un principio los ajustes son más irregulares que en el caso para PMMA, esto implica un mayor error de $\pm 0.16 \text{ cm}^{-1}$ y un $q_0 = -0.62 \text{ W/cm}^2$, obteniendo una $\beta = -5.12 \text{ cm}^{-1}$. Los errores en la señal (eje Y) se ilustran en la figura 3.5.6. Para las demás gráficas son similares y no se ponen. El error en la posición (eje X) es muy pequeño, como se indicó al principio de esta sección 3.5.

SiO₂/CTAB:DR1 2 minutos de polarización para apertura abierta

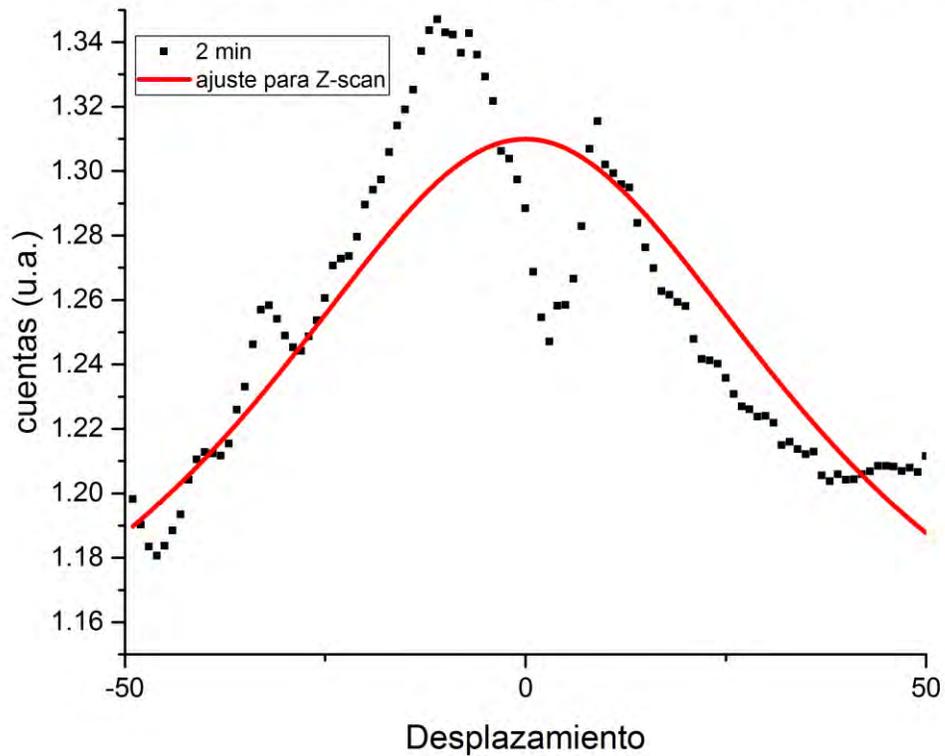


Figura 3.5.7 Medición de Z-scan para SiO₂ CTAB a 2 minutos de polarización para encontrar β

Para 2 minutos de polarización en SiO₂ se tiene un $q_0 = -0.59 \text{ W/cm}^2$ y $\beta = -4.84 \text{ cm}^{-1}$ y un error de $\pm 0.85 \text{ cm}^{-1}$. Esto nos dice que β va creciendo conforme se va polarizando la película, como en el caso de PMMA.

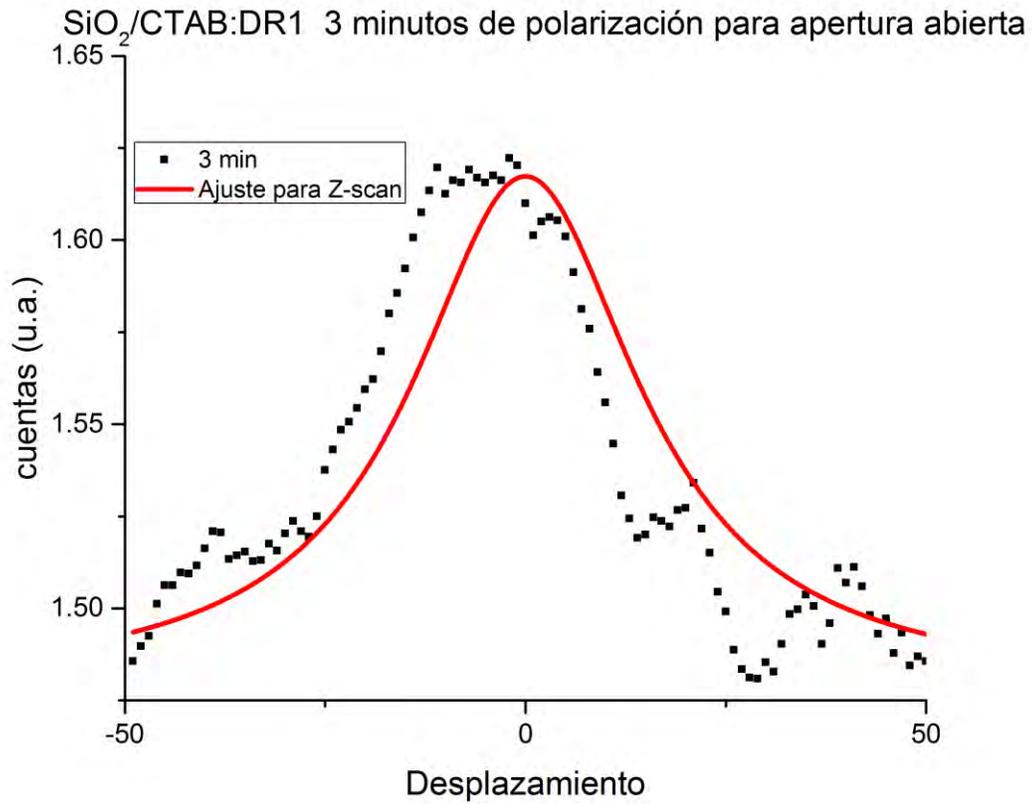


Figura 3.5.8 Medición de Z-scan para SiO₂ CTAB a 3 minutos de polarización para encontrar β

En el caso de una polarización de 3 minutos se obtuvo una $q_0 = -0.39 \text{ W/cm}^2$ con el error de $\pm 0.16 \text{ cm}^{-1}$ y $\beta = -3.2 \text{ cm}^{-1}$. Este resultó el mejor ajuste para SiO₂.

SiO₂/CTAB:DR1 4 minutos de polarización para apertura abierta

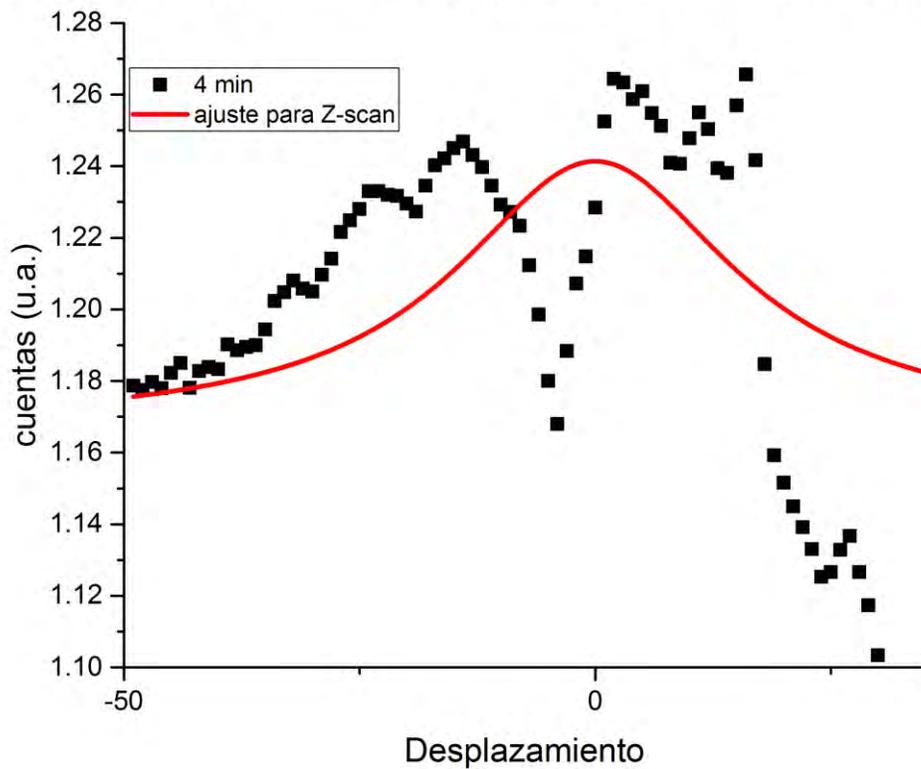


Figura 3.5.9 Medición de Z-scan para CTAB a 4 minutos de polarización para encontrar β

Para 4 minutos de polarización hay una gran dispersión, pero se promedia con el ajuste de Z-scan bien con $q_0 = -0.21 \text{ W/cm}^2$, $\beta = -1.72 \text{ cm}^{-1}$ y un error de $\pm 0.37 \text{ cm}^{-1}$ lo cual es un error considerable, pero va tomando una parecida secuencia al caso de PMMA.

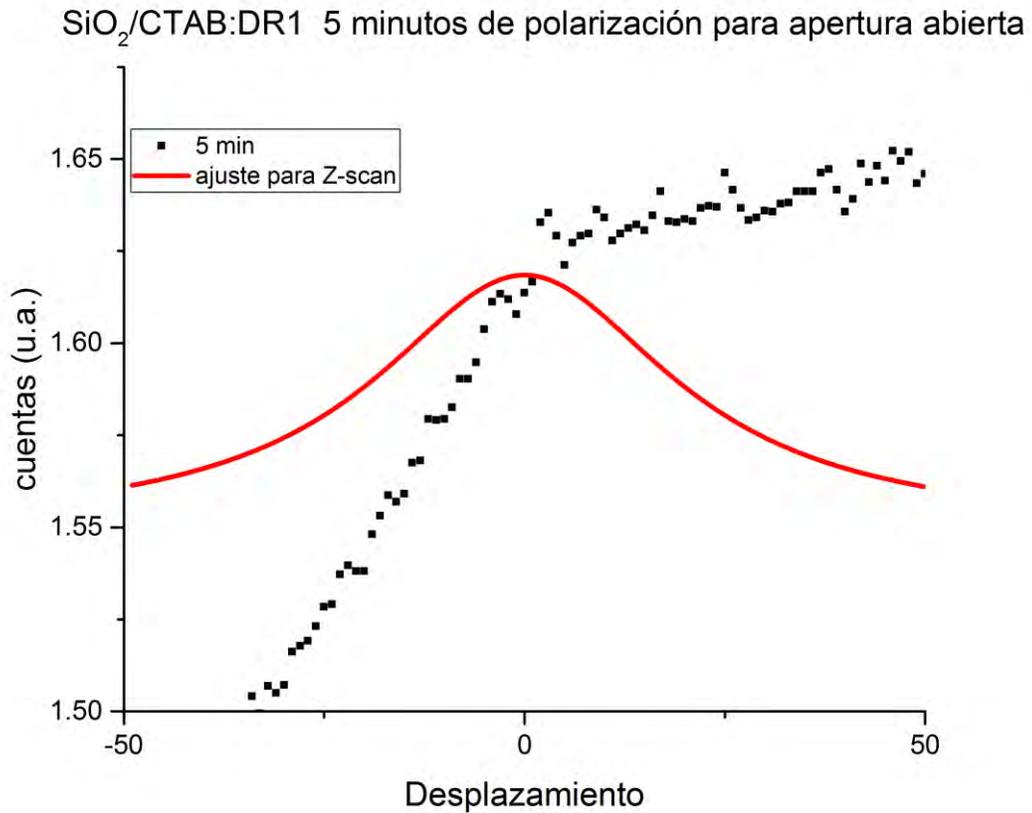


Figura 3.5.10 Medición de Z-scan para CTAB a 5 minutos de polarización para encontrar β

Para el caso de 5 minutos de polarización con $q_0 = -0.19 \text{ W/cm}^2$ se obtuvo $\beta = -1.6 \text{ cm}^{-1}$ y un error de $\pm 0.63 \text{ cm}^{-1}$

Este es el error más grande de apertura abierta de SiO₂. En general esta película tiene mucho menos colorante que la de PMMA y por lo tanto las señales son más débiles, con un mayor ruido.

Los resultados de β se encuentran en la Tabla 3.3.

Tiempo de polarización (minutos)	$\beta \text{ (cm}^{-1}\text{) de PMMA:DR1}$	$\beta \text{ (cm}^{-1}\text{) de SiO}_2\text{/CTAB:DR1}$
1	-156.86±1.26	-5.12±1.55
2	-127.7±13.28	-4.84±0.85
3	-91.82±1.68	-3.22±0.16
4	-73.9±4.23	-1.72±0.37
5	-62.54±4.23	-1.6±0.67

Tabla 3.3 datos de las β para cada muestra de PMMA:DR1 y SiO₂/CTAB:DR1

Con los datos de la tabla 3.3 se hicieron las figuras 3.5.11 y 3.5.12, en las cuales se observa el comportamiento del coeficiente de absorción de tercer orden β en función del tiempo de polarización con el efecto corona para las dos muestras. Cada figura tiene una aproximación de una ecuación de saturación, para tener una idea de una extrapolación con respecto al tiempo.

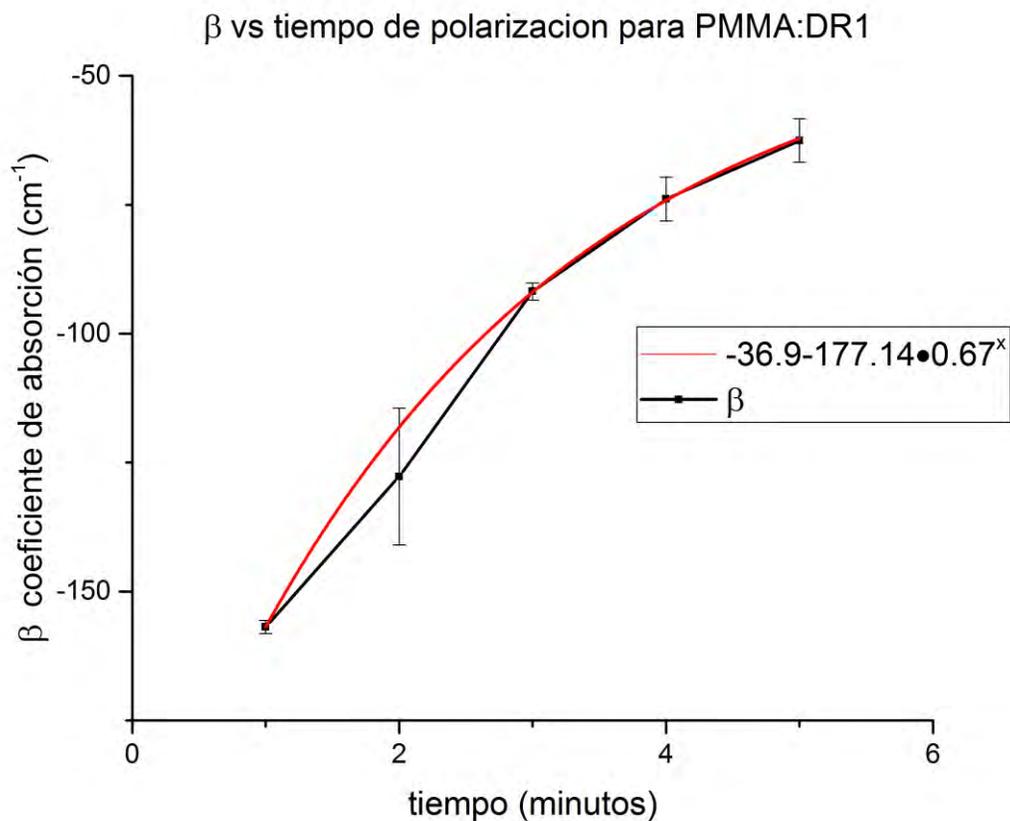


Figura 3.5.11 Comparación de los coeficientes de absorción de tercer orden en función del tiempo de polarización

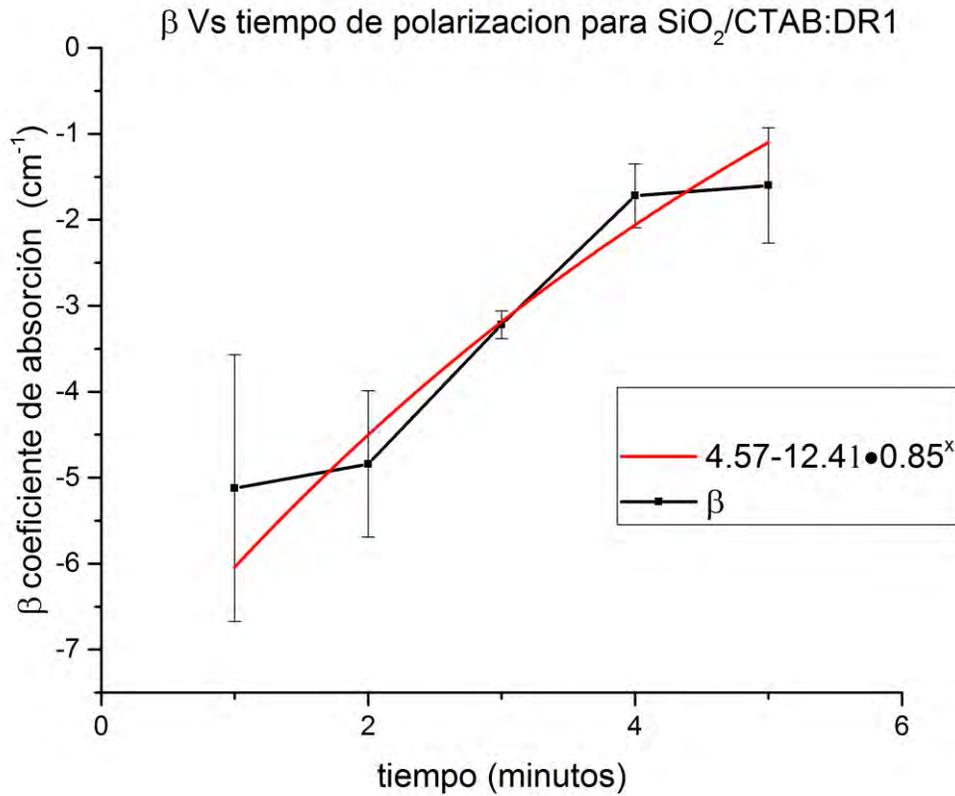


Figura 3.5.12 Comparación de los coeficientes de absorción de tercer orden en función del tiempo de polarización

Observamos un comportamiento parecido de incremento del coeficiente de absorción no lineal con el tiempo de polarización. Para PMMA hay un crecimiento inicial muy lineal que tiende a una saturación. En el caso del SiO₂ el crecimiento inicial es lento, cambia de pendiente, y se satura. Esto retomara en la sección de discusión.

3.6 Resultados de n_2 para las películas de PMMA:DR1 y SiO₂/CTAB:DR1

Para la ecuación 1.5.6 tenemos que:

$$T\left(\frac{z}{z_0}\right) = 1 - \frac{4\left(\frac{z}{z_0}\right)\Delta\phi_0}{\left[\left(\frac{z}{z_0}\right)^2 + 1\right]\left[\left(\frac{z}{z_0}\right)^2 + 9\right]}$$

Empleando las ecuaciones 1.5.5, 1.5.6. y 3.3.1

$$\Delta\phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I_0 L_{eff}$$

Se obtiene

$$T(x) = B + \frac{4A(-c+x)}{\left(1+\frac{(-c+x)^2}{z^2}\right)\left(9+\frac{(-c+x)^2}{z^2}\right)z} \quad 3.4.1$$

Se relacionó el índice de refracción no lineal n_2 con el ajuste para z-scan en apertura cerrada, con los datos de la longitud de onda $\lambda=594\text{nm}$, $I_0=86.59\text{mA}$ y $L_{eff}=2.11 \cdot 10^{-4}\text{cm}$, usando las longitudes en micrómetros, n_2 entonces nos queda:

$$n_2=0.594\mu\text{m} \cdot A / (2 \cdot \pi \cdot 86.59 \text{ W/cm}^2 \cdot 2.11\mu\text{m})$$

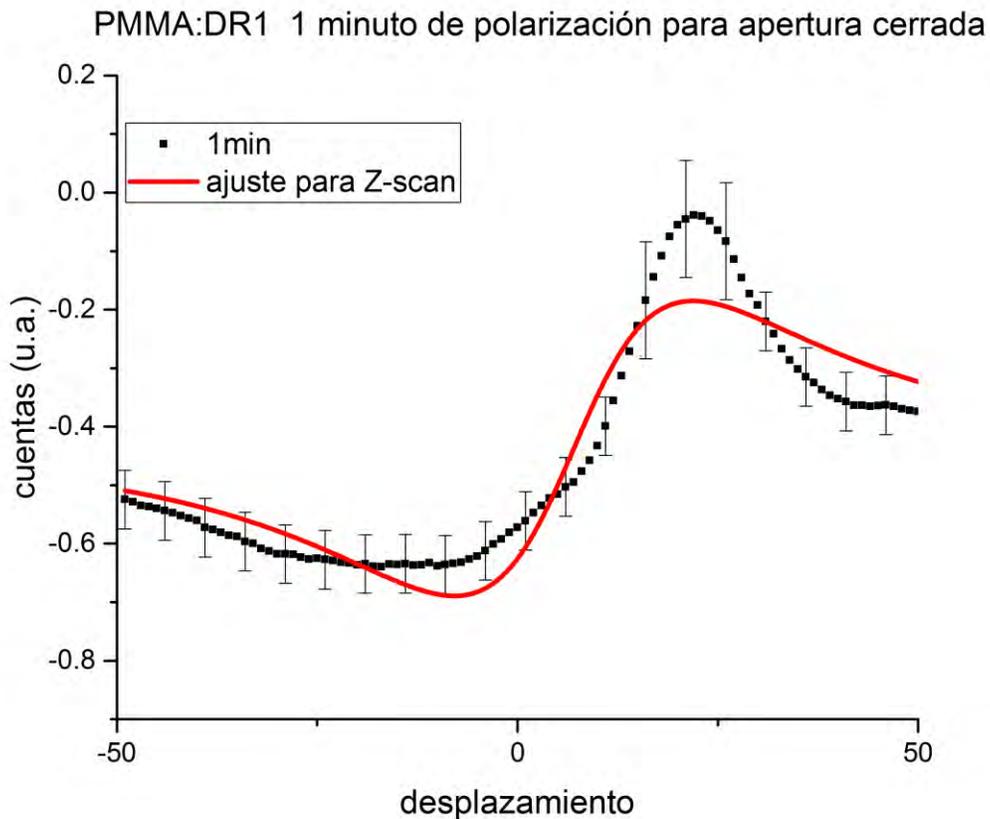


Figura 3.6.1 medición de Z-scan para PMMA a 1 minuto de polarización para encontrar n_2

La Figura 3.6.1 presenta los resultados para 1 minuto de polarización. En este caso se tomó el parámetro A para encontrar n_2 , así que para apertura cerrada de PMMA se obtuvo que $A=-$

1.24 W/cm^2 y $n_2=6.42 \cdot 10^{-4}$ y con un error de $0.45 \cdot 10^{-4}$. De la figura se observa un ajuste aceptable.

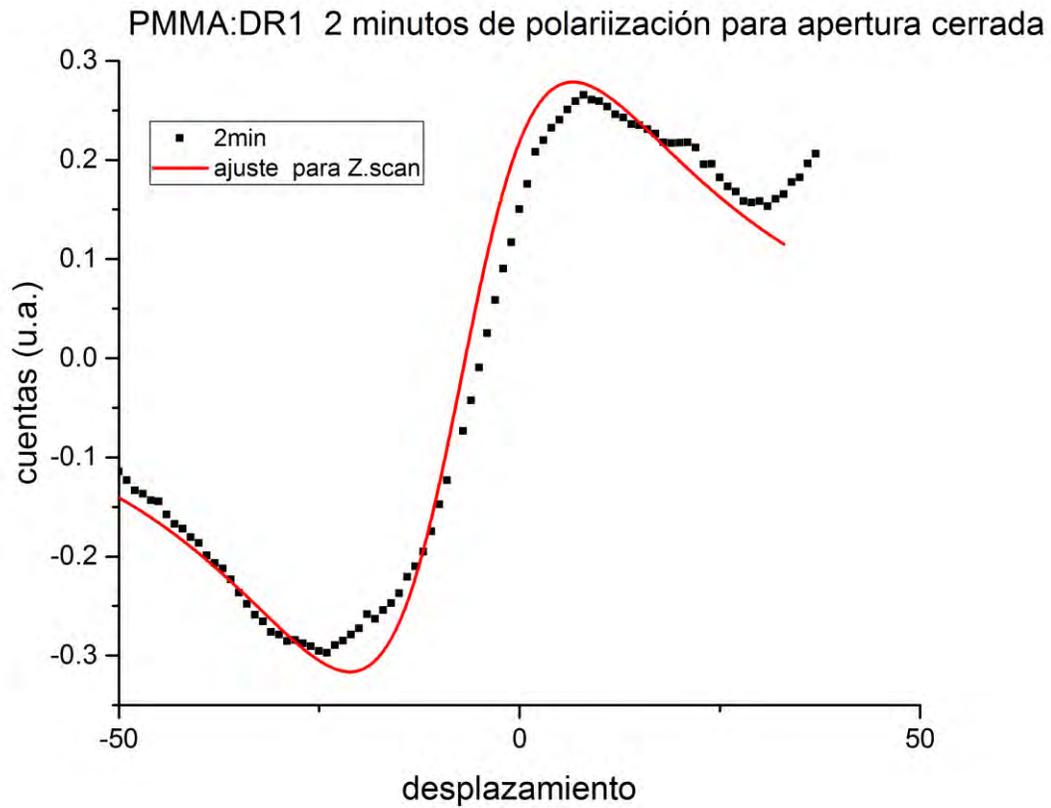


Figura 3.6.2 medición de Z-scan para PMMA a 2 minutos de polarización para encontrar a n_2

Para el caso de 2 minutos de polarización tenemos un $A=-1.46 \text{ W/cm}^2$, dando $n_2=-7.58 \cdot 10^{-4}$ y un error de $0.54 \cdot 10^{-4}$.

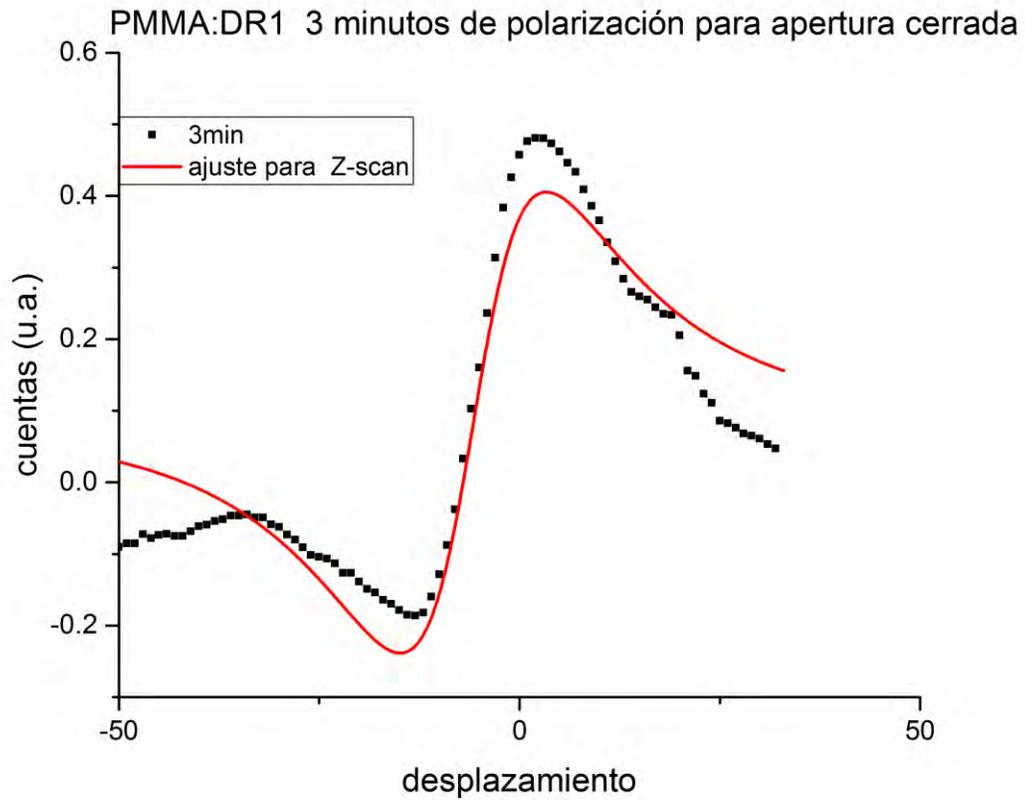


Figura 3.6.3 medición de Z-scan para PMMA a 3 minutos de polarización para encontrar n_2

Para el caso de 3 minutos de polarización se tiene el parámetro $A=-1.58 \text{ W/cm}^2$ y $n_2=-8.2 \cdot 10^4$ con un error de $0.41 \cdot 10^{-4}$. Y notamos que el índice n_2 va decreciendo con el tiempo de polarización.

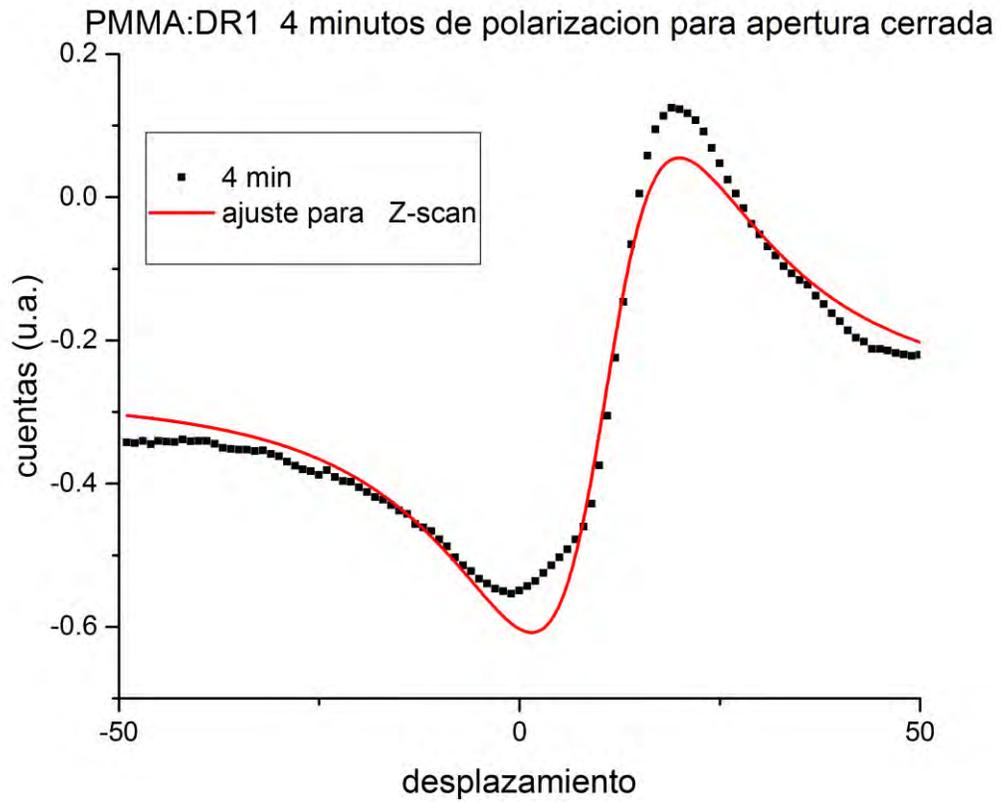


Figura 3.6.4 medición de Z-scan para PMMA a 4 minutos de polarización para encontrar n_2

En el caso de 4 minutos de polarización de PMMA se tiene un parámetro de $A=-1.63 \text{ W/cm}^2$ y $n_2=-8.45 \cdot 10^{-4}$ con un error de $0.17 \cdot 10^{-4}$. En este caso se obtuvo el mejor ajuste a los datos.

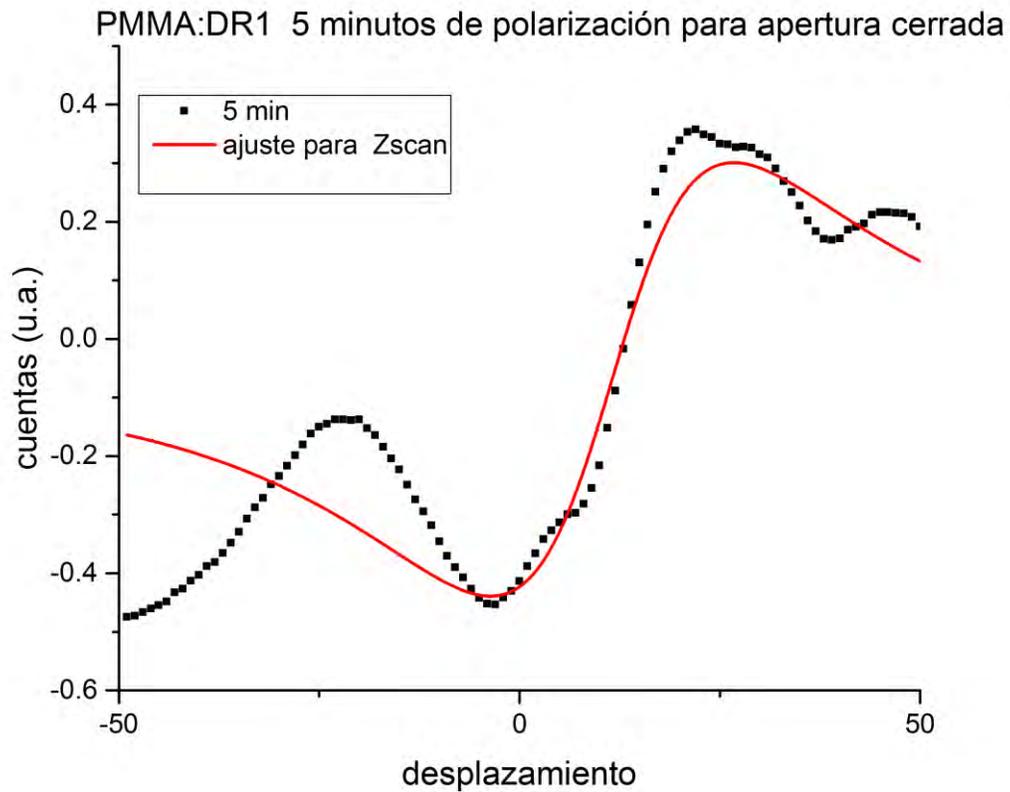


Figura 3.6.5 medición de Z-scan para PMMA a 5 minutos de polarización para encontrar n_2

Para el último caso, 5 minutos de polarización, en apertura cerrada de PMMA se tiene que $A=-1.82 \text{ W/cm}^2$ y $n_2=-9.43 \cdot 10^{-4}$ con un error de $0.48 \cdot 10^{-4}$. Este es el mayor error de las cinco mediciones de apertura cerrada. Posiblemente esto se deba a que la película se va dañando con el láser y con la polarización de campo corona

Para películas $\text{SiO}_2/\text{CTAB:DR1}$ apertura Cerrada, con la longitud efectiva L_{eff} de la tabla 3.2 la ecuación que se debe aplicar es:

$$n_2=0.594\mu\text{m} \cdot A/(2 \cdot \pi \cdot 86.59 \text{ W/cm}^2 \cdot 14.09\mu\text{m})$$

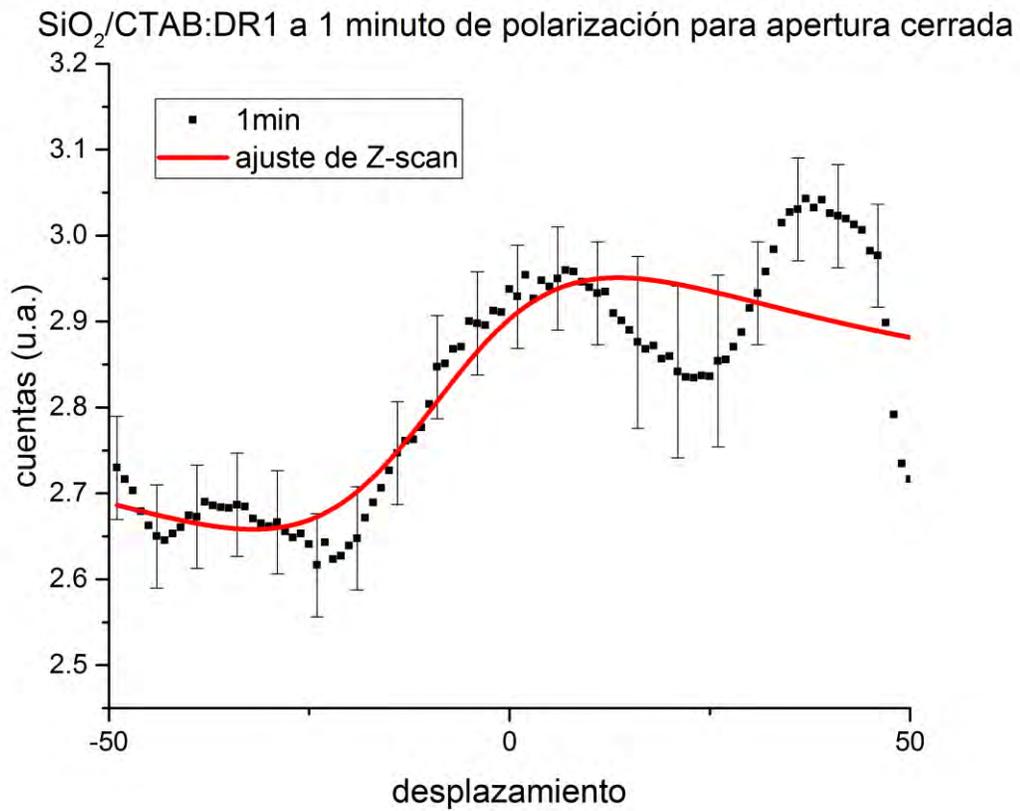


Figura 3.6.6 gráfica de Z-scan para CTAB a 1 minuto de polarización para encontrar n_2

Para el caso de 1 minuto de polarización de SiO₂ se tiene que $A=-0.72 \text{ W/cm}^2$ y $n_2=-5.58 \cdot 10^{-5}$ con un error de $0.32 \cdot 10^{-5}$. En este caso se notó que al igual que en el caso de apertura abierta se tiene que las gráficas de SiO₂ son más irregulares que las de PMMA.

SiO₂/CTAB:DR1 2 minutos de polarización para apertura cerrada

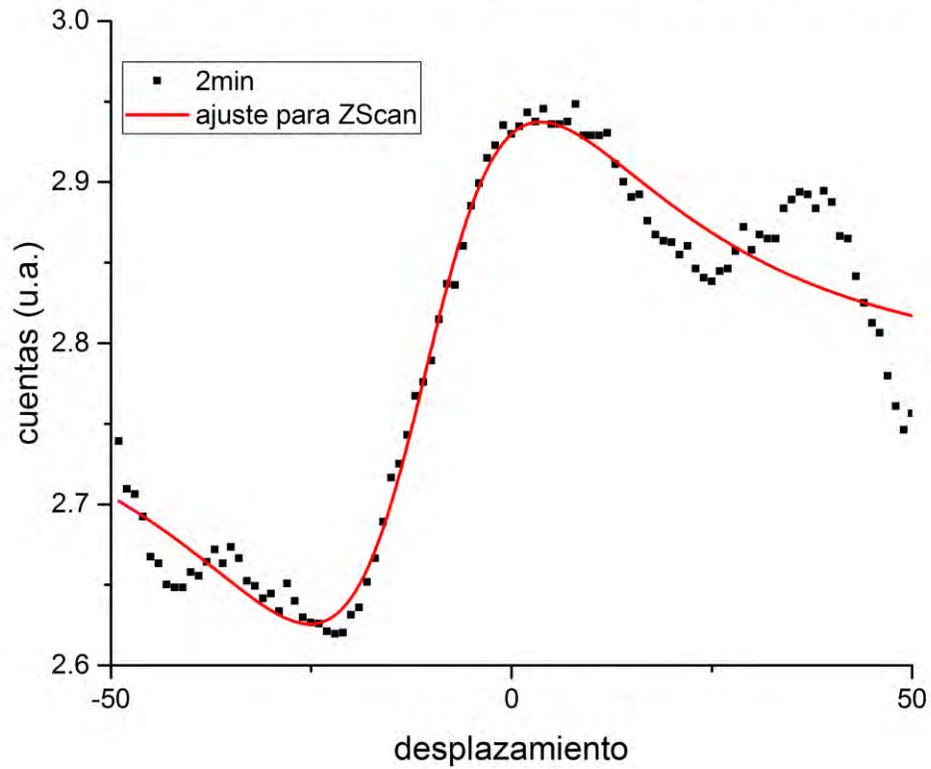


Figura 3.6.7 gráfica de Z-scan para CTAB a 2 minutos de polarización para encontrar n_2

Para 2 minutos de polarización tenemos que el parámetro $A=-0.76 \text{ W/cm}^2$ y $n_2=-5.94 \cdot 10^{-5}$ con un error de $0.14 \cdot 10^{-5}$

SiO₂/CTAB:DR1 3 minutos de polarización para apertura cerrada

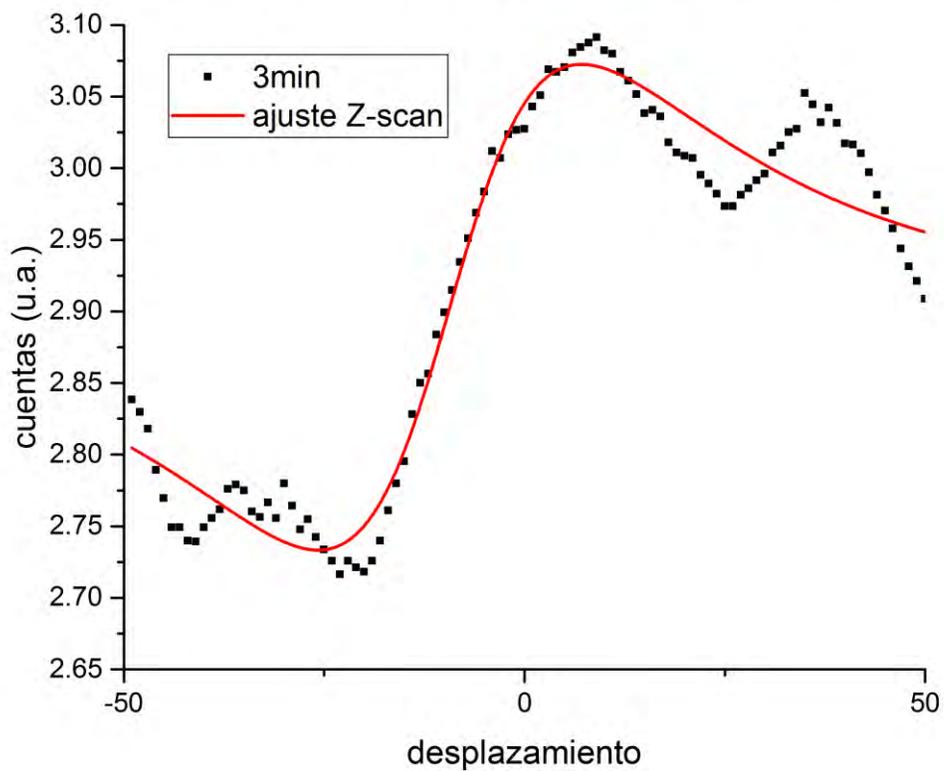


Figura 3.6.8 gráfica de Z-scan para CTAB a 3 minutos de polarización para encontrar n_2

Para 3 minutos se tuvo que el parámetro $A=-0.83 \text{ W/cm}^2$ y $n_2=-6.47 \cdot 10^{-5}$ con un error de $0.15 \cdot 10^{-5}$

SiO₂/CTAB:DR1 4 minutos de polarización para apertura cerrada

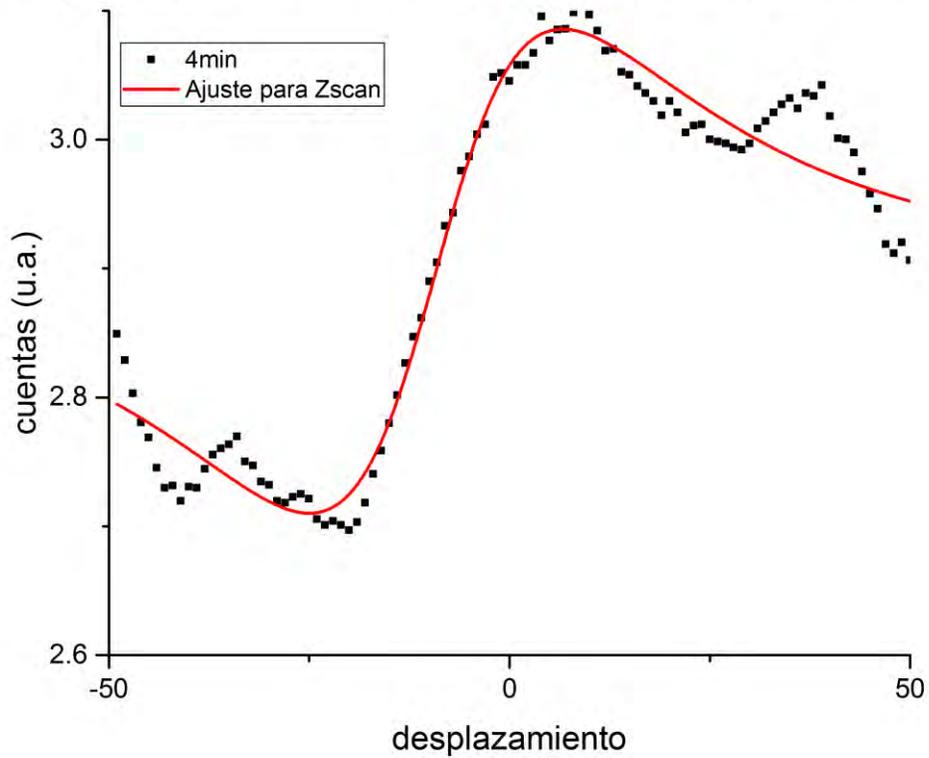


Figura 3.6.9 gráfica de Z-scan para CTAB a 4 minutos de polarización para encontrar a n_2

Para 4 minutos de polarización tenemos que el parámetro $A=-0.92 \text{ W/cm}^2$ y $n_2=-7.17 \cdot 10^{-5}$ con un error de $0.14 \cdot 10^{-5}$.

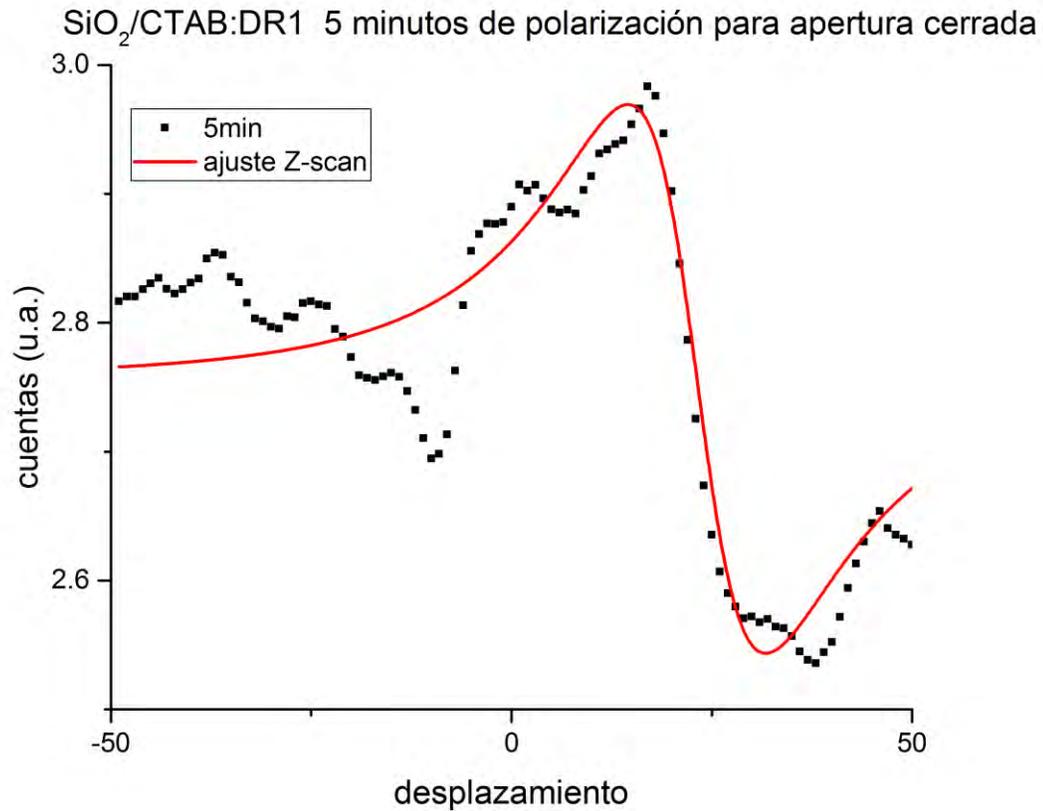


Figura 3.6.10 Ajuste de Z-scan para películas SiO₂/CTAB a 5 minutos de polarización para encontrar n_2

Para 5 minutos de polarización tenemos que el parámetro $A=-1.04 \text{ W/cm}^2$ y $n_2=-8.17 \cdot 10^{-5}$ con un error de $0.35 \cdot 10^{-5}$

Los índices de refracción no lineal n_2 obtenidos se presentan en la tabla 3.4.

Tiempo de polarización (minutos)	$n_2 \cdot 10^{-4}$ PMMA:DR1	$n_2 \cdot 10^{-5}$ SiO ₂ /CTAB:DR1
1	-6.42 ± 0.24	-5.58 ± 0.33
2	-7.58 ± 0.54	-5.94 ± 0.14
3	-8.2 ± 0.41	-6.47 ± 0.15
4	-8.45 ± 1.7	-7.17 ± 0.14
5	-9.43 ± 4.8	-8.12 ± 0.35

Tabla 3.4 Índices de refracción en función del tiempo de polarización.

En el caso de los índices de refracción pasó lo contrario a los coeficientes de absorción, en el caso de n_2 estos decrecen con respecto al tiempo como se observa en las figuras 3.6.11 y 3.6.12.

Con los datos de la tabla 3.4 se hicieron las figuras 3.6.11 y 3.6.12, en las cuales se observa el comportamiento del índice de refracción no lineal en función del tiempo de polarización con el efecto corona, para las dos muestras. Cada figura tiene una aproximación de una ecuación de saturación, para tener una idea de una extrapolación con respecto al tiempo.

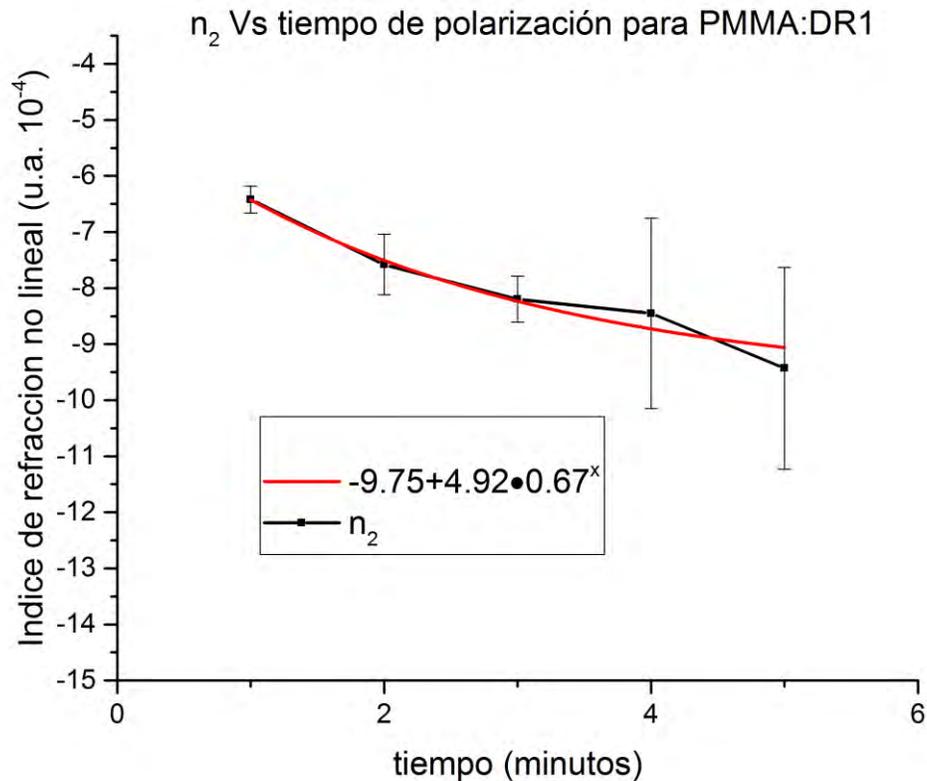


Figura 3.6.11 Evolución del índice de refracción no lineal (n_2) con el tiempo de polarización para PMMA:DR1

Se compararon las figuras 3.6.11 y 3.6.12 se notó que ahora la gráfica de PMMA se comporta más lineal que la de SiO_2 , ya que la de SiO_2 va tendiendo a una curva más del tipo exponencial. Es decir, el n_2 es mucho más sensible a la polarización para SiO_2 que para PMMA.

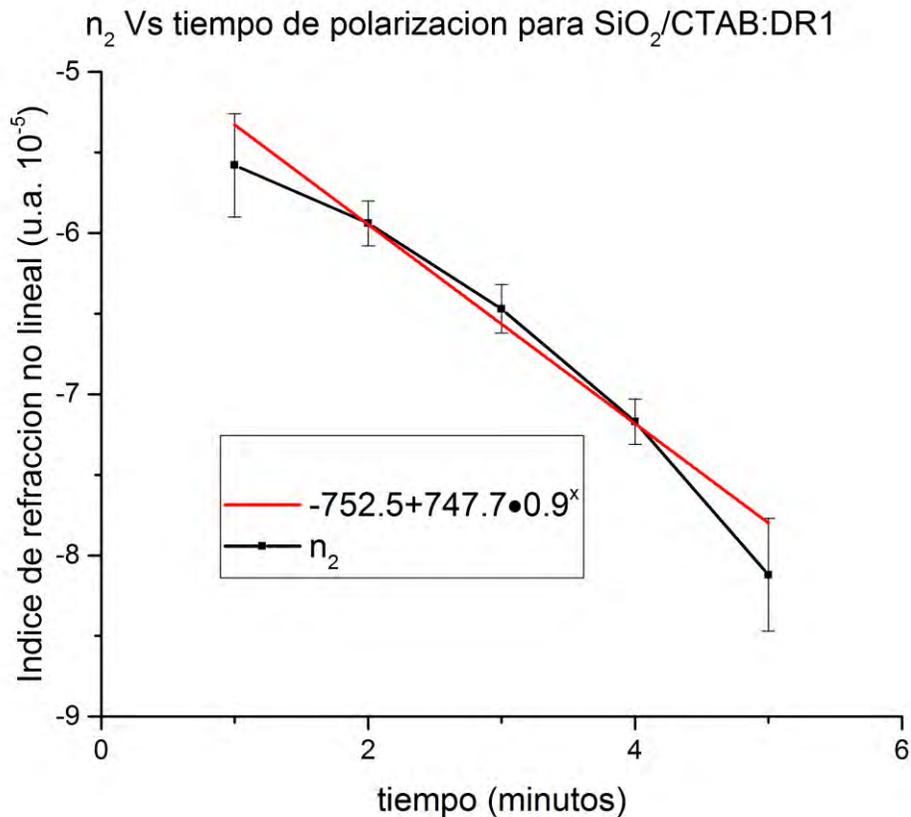


Figura 3.6.12 Evolución del índice de refracción no lineal (n_2) con el tiempo de polarización para $\text{SiO}_2/\text{CTAB:DR1}$

DISCUSIÓN

Se puede observar de las figuras 3.5.11 y 3.5.12 que el cambio del coeficiente de absorción de tercer orden con respecto al tiempo de polarización, tiende a una saturación, en cada figura viene dada una ecuación que se aproxima a una ecuación del tipo de saturación.

Para las figuras 3.6.11 y 3.6.12 se muestra que el índice de refracción no lineal va decreciendo con respecto al tiempo de polarización e igual se pueden aproximar a una ecuación de saturación, como lo muestra cada una de estas figuras.

Si comparamos los valores de β en la tabla 3.3 notemos que la proporción de estos valores de PMMA con respecto de SiO_2 es un factor de 10^{-1} , esto se debe a la concentración de DR1, Y análogamente pasa para los valores de n_2 en la tabla 3.4 que tienen valores del orden de 10^{-4} y 10^{-5} respectivamente. Esto sería la mayor diferencia entre las películas con

mesoestructura y la película amorfa, pero realmente se lo adjudicamos más a la concentración de DR1.

Las películas de SiO₂ tiene menor concentración de colorante con respecto de la película de PMMA, esto se puede ver, de los coeficientes de absorción lineal $\alpha_{0\text{máx}}= 2112.22\text{cm}^{-1}$ para PMMA:DR1 y $\alpha_{0\text{máx}}= 411.68\text{cm}^{-1}$ para SiO₂/CTAB:DR1, esto es importante porque de estos valores se calculó la longitud efectiva L_{eff} y a su vez β y n_2 .

CONCLUSIONES

Para n_2 y β pueden ser obtenidos en cualquier material, esto es, no se piden condiciones en el material para hallarlos.

En este trabajo se pudo ver que tanto n_2 como β resultaron ser sensibles a la polarización. Y que esta sensibilidad disminuye conforme se aumenta el tiempo de polarización.

En el caso del coeficiente de absorción de tercer orden se mostró que β tiene un crecimiento en función del tiempo de polarización tanto para las películas de PMMA como para SiO₂. La película de PMMA mostró un crecimiento rápido inicialmente, tendiendo a una saturación. Para SiO₂ hay un crecimiento lento y finalmente una saturación, el conocimiento previo que tenemos, es que a 5 minutos es el tiempo de saturación. Aunque las ecuaciones de saturación indiquen que es más tiempo, por ejemplo en la figura 3.5.12 de 4 a 5 minutos ya presenta saturación.

El índice de refracción no lineal disminuye para ambas películas, el descenso es lineal para PMMA y exponencial en el caso de SiO₂. Y esto se ajustó de igual manera que el caso de absorción de tercer orden a una ecuación de saturación.

En general la técnica Z-scan no cuenta con mucha aceptación pues los resultados suelen ser muy dispersos y no reproducibles. Nosotros podemos afirmar que eso se debe a una técnica mal montada y mal controlada, en nuestro caso, notamos que depende de la película, un claro ejemplo fue que al montar la película de PMMA se va dañando con el láser si se deja mucho tiempo, en comparación con la de SiO₂ que es más resistente. A pesar de tener una baja concentración de DR1 en SiO₂ se observa un comportamiento sistemático en β y n_2 .

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. S. Beck, A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *J. Am. Chem. Soc.*, nº 114, pp. 10834-10843, 1992.
- [2] Stöber, W.; Fink, A. J. *Colloid.*, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, Elsevier, nº 26, pp. 62-69, enero (1968).
- [3] Ramírez Palma, M. T., Huirache Acuña, R., Espino- sa Acosta, G., Hernández Padrón, G.: Estado del arte del proceso sol-gel, *Ciencia Ergo Sum*, nº 17, pp. 183-188, (2010).
- [4] Maria C. Llinàs, David Sánchez-García, Nanopartículas de sílice: preparación y aplicaciones en biomedicina, Universitat Ramon Llull, Via Augusta 390, E-08017 Barcelona (Spain), 2013.
- [5] «<http://www2.uca.es/grup-invest/geles/paginas/intro.html>,» Universidad de Cadiz, [Último acceso: 20/01/2016].
- [6] Oscar Gómez Guzmán, José Arturo Toscano Giles, Esperanza Rodríguez Morales, Proceso sol-gel, *Cronica naranja*, nº 27, pp. 20-23, 2012.
- [7] Jiménez González, Antonio E., «Depósito químico sol,» de *Sintesis de materiales*, Centro de Investigación en Energía UNAM, 2011.
- [8] Manuel García Mendez, Santos Morales Rodríguez, Roberto Machorro Mejía, Donald H. Galván, Caracterización de películas delgadas de AlN fabricadas por la técnica de erosión iónica, vol. XII, nº 1, pp. 40-45, 2009.
- [9] P. E. Powers, *Fundamentals of Nonlinear Optics*, Boca Raton: CRC Press, 2011.
- [10] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Rochester, New York: Academic Press, 1992.
- [11] Benjamin S., Pablo G., Automatización de la variación angular en la generación de segundo armónico y su empleo en películas sol-gel de SiO₂ contaminadas con DR1, Facultad de Ciencias UNAM., 2012.
- [12] R. L. Sutherland, *Handbook of nonlinear optics*, New York: M. Dekker, 1996.
- [13] B. E. A. Saleh y M. C. Teich, *Fundamentals of photonics*, Wiley, Ed., New York, 1991.
- [14] C. F. Klingshirn, *Semiconductor optics*, Springer-Verlag, 1995.

- [15] J. E. Cantle, Atomic Absorption Spectrometry, Elsevier Scientific, vol. 5, p. 446, 1986.
- [16] D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Niemann,, Principios de Análisis Instrumental, McGraw-Hill,, 2001.
- [17] Sheik-Bahae, S. M. , E. W. Van Stryland, High-sensitivity, single-beam n² measurements, *Optics letters*, vol. 14, pp. 955-957,, 1989.
- [18] L. A. Ixta, Estudio de porfirina mediante técnicas espectroscópicas no lineales, León, Guanajuato, Mexico: Centro de Investigaciones en Óptica,, 2009.
- [19] Salinas, M. F. d. I. Jiménez, Desarrollo y construcción de un sistema Z-scan automatizado, México: Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM, 2011.
- [20] Van Stryland, E. W., & Sheik-Bahae, M., Z-scan measurements of optical nonlinearities, Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials, pp. 655-692, 1998.
- [21] D. Weaire, B. S. Wherrett, D. A. B. Miller y S. D. Smith, Effect of low-power nonlinear refraction on laser-beam propagation in InSb, *Opt. Lett.* 4, vol. , nº 331-333, 1979.
- [22] M. Zapata Torres, J.L. Peña, Caracterización por difracción de rayos X, Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío, 2003.
- [23] «<http://www.cgsilane.es/tetraethyl-orthosilicate.html>,» [En línea].
- [24] <https://es.wikipedia.org/wiki/Tetrahidrofurano>. [En línea]. Available:
- [25]]. <http://www.probiotek.com/producto/ctab/>. [En línea]. Available:]
- [26] « RESINEX Group,,» 2016 . [En línea]. Available: <http://www.resinex.es/tipos-de-polimeros/pmma.html>.
- [27] Jose A. Giacometti, Sergei Fedosov, «Corona charging of polymers: recent advances on constant current charging,» *phys Brazilian*, nº 269, p. 29, 1999.
- [28] P. Cañada, «Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación,» 2011. [En línea]. Available: <http://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/DRXP.htm>.

