



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

Propiedades Ópticas de una matriz
híbrida de Sílice-PMMA dopada con
un colorante orgánico (R6G)

Tesis Presentada al

Posgrado de Física

como requisito para la obtención del grado
de

Doctor en Física

por

Jordan Lima Gutiérrez

asesorado por

Dr. Martín Rodolfo Palomino Merino

Puebla, Pue.
Dic 2021

Propiedades Ópticas de una matriz híbrida de Sílice-PMMA dopada con un colorante orgánico (R6G)

Tesis que para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Física Aplicada)
presenta:

Jordan Lima Gutiérrez

Dr. Martin Rodolfo Palomino Merino (Asesor)

FKFM

Título: Propiedades Ópticas de una matriz híbrida de Sílice-PMMA dopada con un colorante orgánico (R6G)

Estudiante: Jordan Lima Gutiérrez

Comité

Dr. José Eduardo Espinosa Rosales
Presidente

Dr. Ricardo Agustín Serrano
Secretario

Dr. José Juan Gervacio Arciniega
Vocal

Dr. Efraín Rubio Rosas
Vocal

Dr. Martín Rodolfo Palomino Merino
Asesor

Índice general

1. Capítulo: Fundamentos de sol-gel	9
1.1 Precursores	10
1.1.1 Mezcla de Precursores	11
1.2 Etapas del proceso sol-gel.....	11
1.3 Pros y Contras del Proceso sol-gel	13
1.4 Dopantes	14
1.5 Depósito	15
1.5.1 Inmersión	15
1.6 Características de los reactivos	16
1.6.1 Matriz de Sílice:PMMA.....	16
1.6.2 Colorantes orgánicos: Rodamina 6G	17
1.6.3 Enlaces en materiales orgánico-inorgánico	19
2. Capítulo: Fundamentos de caracterización.....	22
2.1 Óptica lineal	22
2.1.1 Absorbancia.....	23
2.1.2 Transmitancia y Reflectancia	23
2.1.3 Luminiscencia	24
2.2 Óptica no lineal	27
2.2.1 z-Scan	29
3. Capítulo: Síntesis Sílice:PMMA y Equipo experimental	35
3.1 Síntesis por medio de sol-gel	35
3.2 Dopamiento de la Sílice:PMMA y crecimiento de las películas delgadas	40
3.3 Espectrómetro UV-VIS	41
3.4 Equipo de fotoluminiscencia	44
3.4 z-scan.....	46
4. Capítulo: Resultados experimentales.....	49
4.1 Absorbancia y transmitancia.....	49
4.2 Reflectancia	51

4.3 Fotoluminiscencia	53
4.4 z-Scan	55
4.5 SEM	60
5. Capítulo: Conclusiones.....	63
Apéndice A: Medidas de seguridad	65
Apéndice B: Abreviaturas	67
Referencias	69

Índice de figuras

Figura 1-1: Comparativa de dos moléculas	5
Figura 1-1: Equipo de inmersión	16
Figura 1-2: Estructura de un carbono aislado	18
Figura 1-3: Comparativa R6G y la familia Fluorescein	19
Figura 1-4: Esquema de intensidad de la interacción entre las fases orgánica e inorgánica	20
Figura 2-1: Esquema de las interacciones principales en un material	22
Figura 2-2: Representación esquemática de la emisión espontánea y estimulada	26
Figura 2-3: Esquema del comportamiento de la polarización.....	27
Figura 2-4: Bosquejo de un arreglo experimental para la medición de la transmitancia en la técnica z-scan	31
Figura 2-5: Ejemplo de gráfica z-scan con no-linearidad negativa	33
Figura 3-1: Solución Sílice:PMMA.....	36
Figura 3-2: Esquema TMSPM + TEOS	38
Figura 3-3: Propuesta de la matriz Sílice:PMMA	38
Figura 3-4: Espectrómetro de doble haz Spectronic UV-Vis Unicam 300	41
Figura 3-5: Muestra de la cabina de muestreo	42
Figura 3-6: Muestra la pantalla principal del software Vision32.....	43
Figura 3-7: Parámetros de Vision32	43
Figura 3-8: Soporte de reflectancia.....	44
Figura 3-9: Botones principales de la interfaz Vision32.....	44
Figura 3-10: Equipo de fotoluminiscencia.....	45
Figura 3-11: Ajuste experimental usado para la técnica z-scan.....	46

Figura 3-12: Soporte para muestra z-scan.....	47
Figura 4-1: Perfil de absorbancia Sílice:PMMA:R6G	50
Figura 4-2: Perfil de absorbancia etanol:R6G.....	51
Figura 4-3: Perfil de de reflectancia a 30°	52
Figura 4-4: Comparativa de perfiles de luminiscencia	53
Figura 4-5: Perfil de respuesta z-scan R6G en etanol.....	56
Figura 4-6: Perfil de transmitancia z-scan Sílice:PMMA	57
Figura 4-7: Perfil de transmitancia z-scan Sílica:PMMA:R6G	58
Figura 4-8: Comparación de respuesta entre muestras con la misma cantidad de R6G	59
Figura 4-9: SEM de muestras Sílice:PMMA:R6G	61

Índice de tablas

Tabla 2-1: Diferentes nombres dados a la luminiscencia dependiendo de su fuente de excitación	24
Tabla 3-1: Cantidades de reactivos	37
Tabla 3-2: Especificaciones del dispositivo de luminiscencia.....	45
Tabla 4-1: Ejemplos de híbridos no-lineales de 3er orden	60

Objetivos

Objetivo general:

- Obtener un material híbrido orgánico-inorgánico por medio de la técnica sol-gel y la polimerización de Metilmetacritato como un medio sólido que no cambie las propiedades ópticas de los colorantes orgánicos

Objetivos particulares:

- Sintetizar un material híbrido sílice:PMMA por medio de la técnica sol-gel y polimerización de Metilmetacrilato
- Obtener muestras en películas delgadas del material sílice:PMMA con diferentes cantidades de dopante R6G
- Caracterizar las películas delgadas obtenidas usando absorbancia, reflectancia, fluorescencia
- Comparar las caracterizaciones con el perfil equivalente agua:R6G o etanol:R6G
- Analizar por medio de z-scan el material híbrido sílice:R6G para obtener su comportamiento no-lineal

Resumen

Se sintetizó por medio de la técnica sol-gel un material basado en Sílice:PMMA (polimetilmetacrilato) dopado mediante un colorante orgánico, para lo cual se eligió a la R6G (rodamina 6G) debido a lo conocida que es su respuesta óptica. Este material permite ser dopado con diferentes colorantes orgánicos, lo cual genera que pueda ser usado en diversos dispositivos, tales como, medio activo para láseres orgánicos de estado sólido, OLEDs, o como medio de caracterización para nuevas moléculas orgánicas.

El crecimiento del material se hizo sobre películas delgadas las cuales fueron depositadas por inmersión en sustratos de vidrio; caracterizadas por absorbancia y reflectancia UV-VIS, fotoluminiscencia, SEM, y z-scan para verificar su comportamiento no-lineal. Comprobándose que no se cambia el perfil de la respuesta óptica de absorbancia, reflectancia y fotoluminiscencia de la R6G cuando es inmersa en la matriz Sílice:PMMA; tampoco pierde su comportamiento no lineal. Las películas delgadas de sílica crecidas por sol-gel tienden a fracturarse, sin embargo, estas películas no se fracturan durante el proceso de volatilización de los solventes, esto debido a la flexibilidad que ofrece la matriz de PMMA que se produce al polimerizar el MMA (metilmetacrilato).

En conclusión se logró sintetizar una matriz de Sílice:PMMA que no cambia las propiedades ópticas de un colorante orgánico como dopante, tampoco inhibe su respuesta no-lineal; las películas delgadas producidas son homogéneas y sin fracturas, lo cual las hace adecuadas para aplicaciones ópticas.

Introducción

Los materiales han acompañado a la humanidad desde sus inicios, de tal manera que incluso sus eras históricas están divididas de acuerdo a los materiales que más se destacaban en su tecnología y arte: edad de piedra, bronce, hierro, etc; actualmente podemos decir que estamos en la era del silicio y también del polímero; sin embargo, nos estamos acercando a una nueva era, la de los materiales híbridos, compósitos orgánico-inorgánico que han tenido gran transcendencia en las últimas décadas. La síntesis de materiales híbridos data de hace centenas de años, orgullosamente dentro de nuestro país por culturas como la maya se logró sintetizar un material nanoestructurado usado como pigmento, llamado azul maya [1] el cual fue descubierto en Chichen-itza en 1931 [2], en realidad nadie sabe cómo se sintetizaba este interesante nanocompósito [3], una de las hipótesis menciona que se preparaba mediante una infusión de la planta índigo la cual se vertía sobre barro de poligorsquita; mientras se amasaba se realizaba un juego de pelota, el equipo ganador era altamente embriagado y tenían que orinar sobre la preparación de poligorsquita:índigo; finalmente tenían el azul maya. En lo personal se me hace interesante esta versión porque me recuerda a la forma en que el proceso sol-gel produce materiales híbridos; se tiene un proceso de hidrólisis, una matriz en este caso de sílica por medio de la poligorsquita y un colorante (índigo), la molécula del colorante es insertada dentro de la matriz de sílica al abrirse la matriz por medio del cambio de pH generado por la orina, la cual al evaporarse se cierra la matriz resguardando el colorante, de tal manera que resiste al ácido, ralladuras, y la intemperie manteniendo un vivo color azul. Esto ha generado que sea de interés tecnológico por lo que se han intentado usar otros colorantes [4] para diversas aplicaciones [5], entre otras el mejoramiento de técnicas para la producción de materiales híbridos.

El desarrollo actual de los materiales híbridos se dio gracias a las mejoras en la técnica sol-gel, sus inicios se deben al interés que se tenía por el estudio de los precursores cuando en 1846 [6] se sintetizó por primera vez un alcóxido metálico a partir de SiCl_4 y alcohol, el cual entraba en gelación al ponerse en contacto con el medio ambiente, en 1870 [7] se sintetizó el primer gel de alúmina, posteriormente se pudo controlar el tamaño de las partículas coloidales [8, 9], la porosidad y la formación de distintas geometrías como las hexagonales y cilíndricas [10], en el año 1930 [11] se reportó que los alcóxidos pueden crecer a manera de películas delgadas formadas de óxidos, además se pudo hacer la síntesis de nuevos materiales híbridos [12]. A partir del inicio de la técnica sol-gel hasta nuestros días se han sintetizado una gran diversidad de materiales para diferentes usos tales como películas conductoras con muy baja resistividad, recubrimientos hidrofóbicos [13], filtros UV [14], polarizadores para pantallas de TV [15], guías de onda, óxidos superconductores de alta temperatura, entre otros.

Se dice que la década de 1980 puede ser llamada como el inicio de los materiales híbridos [16], la técnica sol-gel fue el detonante en este proceso por la facilidad que ofrece para introducir una matriz orgánica dentro de una inorgánica [17]. En la actualidad la importancia de los materiales híbridos radica en las aplicaciones tecnológicas que ofrece; por ejemplo, nuevas tecnologías como el desarrollo de los OLEDs [18] (Organic Light Emission Device, dispositivo orgánico de emisión de luz) el cual disminuye la demanda energética para la emisión de luz, también para diversos tipos de recubrimientos [19] principalmente sobre cerámicos, metales, polímeros, etc. dispositivos ópticos y fotónicos, entre muchas más aplicaciones; por lo que en la actualidad se están generando nuevos materiales híbridos para aplicaciones específicas; es ahí donde este trabajo aporta un nuevo material híbrido que tiene como características su simplicidad de síntesis y bajo costo, además de proveer un material para aplicaciones ópticas pudiendo controlar su respuesta por medio de la cantidad de dopante (colorante orgánico) del material, manteniendo considerablemente la misma respuesta óptica del colorante disuelto en etanol.

Los materiales híbridos son usados como recubrimientos para diversas aplicaciones, por ejemplo, como recubrimientos ópticos debido a que pueden proveer alta transparencia, buena adhesión, protección contra corrosión, facilidad para la sintonización tanto del índice de refracción, así como las propiedades mecánicas [20]. Por otra parte, los recubrimientos híbridos también tienen aplicaciones industriales importantes en otros dominios en los

que la absorción óptica y el índice de refracción del revestimiento en sí son relevantes. También se han aplicado como protección contra ralladuras, resistencia a la abrasión y desgaste por exposición al medio ambiente [21]. También los recubrimientos híbridos son usados para la coloración de vidrio para fines de embalaje, en el que la demanda de los fines de protección o conservación exigen especiales funcionalidades ópticas pasivas o activas [22], por ejemplo:

Propiedades ópticas pasivas: Revestimientos decorativos y funcionales para vidrios, aplicaciones para coloración de vidrio y protección para su embalaje. La transparencia que adquieren muchos materiales híbridos sintetizados por sol-gel los hace atractivos para modificar la superficie de vidrios mediante la aplicación de diversas capas de recubrimientos. Por ejemplo, por medio de sol-gel se pueden generar recubrimientos híbridos que contengan grupos Si-OH que pueden reaccionar con sus homólogos de la superficie de un vidrio, provocando una buena adhesión adecuados a las superficies de vidrio. Entonces se pueden hacer recubrimientos por medio del proceso inmersión empleado para depositar capas reflectantes y antirreflectantes, como ejemplos se encuentran recubrimientos basados en Pd/TiO₂ o sistemas de SiO₂/TiO₂.

Recientemente se han estudiado las propiedades antirreflejantes de películas delgadas de sílica porosa sintetizadas por medio de sol-gel, para ser aplicadas a vidrios arquitectónicos. En este caso, los aditivos orgánicos presentes en la solución del recubrimiento de plomo producen un gradiente en la porosidad después del tratamiento térmico, el cual a su vez produce un gradiente del índice de refracción que puede hacer que la transmitancia del sustrato de vidrio adquiera valores cercanos al 99% en el espectro visible. Este sistema es usado en aplicaciones solares como las superficies protectoras de células fotovoltaicas y colectores. También se han obtenido gradientes del índice de refracción similares a través de la formación de estructuras submicrométricas sobre superficies de vidrio formando diversos patrones de revestimientos apropiados.

Se han usado recubrimientos híbridos transparentes sintetizados por sol-gel dopados con colorantes orgánicos en tubos de rayos catódicos para mejorar la resolución de la imagen televisiva a color. Se ha encontrado que revestimientos a base de TEOS dopado con diferentes tipos de colorantes orgánicos mejoran la calidad del color, además de tener una mayor resistencia

a ralladuras; pueden recubrirse grandes pantallas de televisión depositando el recubrimiento por medio de centrifugación [23].

Recubrimientos derivados de 3-glixidopropiltrimetoxisilano (GPTMS), aluminio-tris-(2-butilato), y feniltrimetoxisilano tienen excelente adhesión, resistencia a la abrasión y estabilidad química en superficies de vidrio. Los colorantes orgánicos comercialmente disponibles pueden ser disueltos en un sol para depositar un recubrimiento coloreado sobre vidrio. La incorporación de resinas orgánicas epóxicas hidrófobas copolimerizadas con los grupos funcionales presentes como sustituyentes en la molécula de GPTMS mejoran la estabilidad química del recubrimiento contra medios alcalinos, generando de este modo un recubrimiento con suficiente estabilidad para máquinas lavavajillas.

Además, por medio de los pre-polímeros epóxidos aromáticos, el índice de refracción, así como la resistencia a la abrasión y las propiedades ópticas, se pueden ajustar al sustrato. También es posible recubrir objetos parcialmente o colorearlos completamente. La amplia gama de colores de tintes orgánicos permite hacer productos comerciales con una amplia variedad de colores, lo que mejora su atractivo para el consumidor. La coloración de estos productos es amigable con el medio ambiente y también es más rentable en comparación con las laboriosas técnicas de coloración tradicionales, en las cuales se tienen lotes de vidrio fundido que contienen óxidos tóxicos formados por metales de transición.

Propiedades ópticas fotoactivas: Entre las propiedades ópticas activas que apoyan el uso de híbridos como recubrimientos son la fotoluminiscencia, efectos fotocromáticos y efectos no lineales.

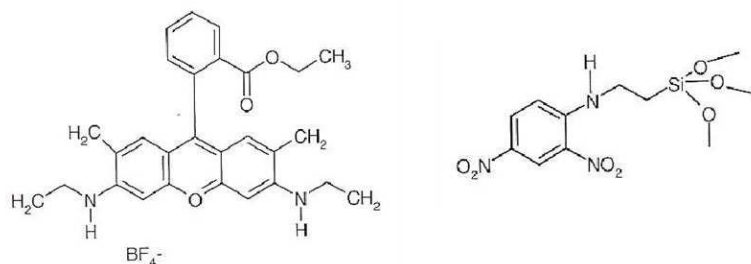


Figura 1-1: Comparativa de dos moléculas

izquierda [24] está formada por PEO₂₀POP₇₀POE₂₀ (Pluronic P123) + ácido trifluoroacético (TFA) + TIPO dopado con R6G; el de la derecha [25] TEOS+ C₁₆TMABr dopado con MCM-41

Podemos observar la importancia que se tiene en el estudio de los materiales híbridos dopados con colorantes orgánicos, en este trabajo se presenta la síntesis de un material orgánico-inorgánico Sílice:PMMA dopado con R6G como colorante orgánico para aplicaciones ópticas, en la Figura 1-1 muestra dos ejemplos de diferentes materiales híbridos que se están estudiando debido a sus propiedades ópticas; la de la izquierda [24] está formada por PEO₂₀POP₇₀POE₂₀ (Pluronic P123) + ácido trifluoroacético (TFA) + TIPO dopado con R6G; el de la derecha [25] TEOS+ C16TMABr dopado con MCM-41; el presente trabajo es un estado intermedio entre estos dos estudios tomando como matriz TEOS+PMMA y R6G como colorante.

El presente trabajo se ubica dentro de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas BUAP, en el área de Ciencias de Materiales, síntesis y caracterización óptica de materiales híbridos.

Objetivo general: Producir un material de Sílice:PMMA que mantenga las propiedades ópticas de un colorante orgánico.

Objetivos específicos: Sintetizar una matriz de Sílice:PMMA a bajo costo y a temperatura ambiente

- Demostrar la facilidad de la matriz para ser dopada
- Comparar el comportamiento óptico de la matriz dopada en el rango del espectro visible con el del colorante disuelto en etanol

La realización del trabajo consistió de diferentes pasos, los cuales esquematizo a continuación:

El primer paso fue la elección de la técnica adecuada para sintetizar la matriz; entre las diferentes técnicas a elegir están la deposición química de vapor, polvos y sol-gel. Necesitamos que sea de bajo costo y que se pueda dopar con facilidad.

La técnica que más se adapta a los objetivos es la del sol-gel que nos permite formar un sol a temperatura ambiente y debido a su estado líquido es fácil de dopar mediante un colorante que sea soluble en el medio.

Una vez elegida la técnica de síntesis es importante determinar los reactivos que se emplearán; en este caso se necesita una matriz de sílica y PMMA. Los precursores son por lo tanto TEOS y MMA; sin embargo, fue importante generar la ruta de hidrólisis; esto es encontrar el medio (agua+alcohol, pH) que nos permita el crecimiento de la matriz.

Posteriormente se necesita determinar el modo de deposición para la formación de películas delgadas: inmersión o centrifugación, se optó por la primera debido a que el sustrato de depósito es rectangular, si se hubiera hecho por centrifugación hubiéramos tenido desperdicio de material por derrame.

En el caso del dopante a usar se determinó por la R6G debido a que es un colorante que ha sido y sigue siendo muy estudiado, siendo conocida su absorbancia y fotoluminiscencia, por lo que es fácil poder hacer la comparación que existe entre su respuesta de absorbancia y fotoluminiscencia cuando está disuelta en etanol con respecto a la que tiene cuando está inmersa en la matriz Sílice:PMMA que hemos sintetizado.

A la matriz de Sílice:PMMA se le dopó con diferentes concentraciones de R6G hasta obtener saturación, por cada concentración se depositaron cinco películas delgadas en sustratos de vidrio para hacer su caracterización de absorbancia y fotoluminiscencia, y conocer su respuesta a distintas concentraciones de R6G.

La caracterización óptica se hace con el fin de comparar la respuesta del dopante dentro de la matriz Sílice:PMMA en relación con la respuesta que ofrece el dopante inmerso en etanol, de esta manera se pueden conocer las alteraciones ópticas que ofrece la matriz al dopante; para ello la caracterización óptica se divide en dos partes: lineal y no-lineal. Para la caracterización lineal se usaron películas delgadas, las técnicas de caracterización fueron: absorbancia, fotoluminiscencia y reflectancia. Para la caracterización no-lineal se usaron muestras en estado líquido usando la técnica z-scan para constatar que se mantiene la respuesta no-lineal. Se obtuvo que el perfil de absorbancia, reflectancia y fotoluminiscencia de la R6G dentro de la matriz de Sílice:PMMA es la misma que cuando está disuelta en etanol por lo que la matriz de Sílice:PMMA no cambió sus propiedades ópticas relacionadas con las técnicas antes mencionadas; en el caso de la respuesta no-lineal se observó que la matriz Sílice:PMMA no inhibe la respuesta no-lineal de la R6G.

El presente escrito se divide de la siguiente manera:

Capítulo 1: Trata sobre los fundamentos de la técnica sol-gel, en la cual se basa la síntesis del material de Sílice:PMMA, mencionando las características que ofrece por las cuales es la técnica seleccionada para nuestra síntesis; principalmente por la sencillez de realización y bajo costo en relación a otras técnicas; posteriormente se mencionan las diferentes etapas del proceso solgel,

depósito por inmersión; características de los colorantes orgánicos y el uso de la R6G como dopante para constatar que el perfil de las gráficas obtenido al ser caracterizado no se altera.

Capítulo 2: Menciona los fundamentos de las técnicas de caracterización óptica usada para el análisis de las muestras; se divide en dos partes:

Lineal, incluye absorbancia, reflectancia, fotoluminiscencia.

No-lineal, z-scan.

Capítulo 3: Se describe la síntesis del material de Sílice:PMMA por medio de solgel, la forma en que es dopada con R6G y depósito por inmersión. Además, se muestran las características principales de los equipos usados para la caracterización de las muestras.

Capítulo 4: Trata de la discusión de los resultados. El material sintetizado es dopado con R6G y caracterizado usando técnicas lineales y otra no-lineal:

Lineal: Las muestras fueron depositadas en forma de película delgada por medio de inmersión. Se caracterizaron por medio de absorbancia, reflectancia y fotoluminiscencia mostrando que el perfil de la R6G inmersa en la matriz de Sílice:PMMA es el mismo que se obtiene cuando se caracteriza disuelta en etanol.

No-lineal: Las muestras fueron medidas estando en estado líquido, en una celda de cuarzo de 1 mm de ancho y caracterizadas por medio de la técnica z-scan para constatar que no pierde respuesta no-lineal al estar embebida la R6G dentro de la matriz de Sílice:PMMA.

Capítulo 5: Menciona las conclusiones del trabajo.

Los avances del trabajo de tesis fueron presentados en el congreso de la Academia Mexicana de Ciencia de Materiales A.C., MRS International, con los temas *Optical Properties of Hybrid Matrix Doped with Rhodamine 6G*, y *Synthesis and Optic Characterization of an homogeneous Hybrid-Titanium Matrix doped with Rhodamine 6G* en septiembre del 2008 y 2009 respectivamente. Un artículo de investigación en el 2013 [26], titulado *Nonlinear Optical Properties of a MMA-Silica Nanohybrid Material Doped with Rhodamine 6G*, en la revista Journal of Nanomaterials.

1. Capítulo: Fundamentos de sol-gel

Como se mencionó en la introducción el proceso sol-gel fue un detonante para la formación de materiales híbridos debido a la facilidad que ofrece para mezclar diversos tipos de matrices orgánicas e inorgánicas, su bajo costo y facilidad de síntesis. Se define al proceso sol-gel como una técnica que forma una red de un óxido a partir de una reacción de policondensación molecular progresiva del medio formando un gel; del cual se pueden obtener diferentes productos como: polvos, aerogeles, películas delgadas o monolitos. Esto es interesante porque por medio de una misma técnica pueden realizarse de manera simple y económica diferentes tipos de materiales, tales como: ópticos, electrónicos, híbridos; recubrimientos, películas antirreflejantes, anticorrosivas; fotocatalizadores, membranas porosas, entre otros; los cuales pueden obtenerse con tan sólo hacer diferentes combinaciones de precursores que generan la matriz del material y dopantes que alteran sus propiedades ya sean ópticas, eléctricas, térmicas, mecánicas, etc.

En el caso de las aplicaciones ópticas se busca que los materiales ópticos sean transparentes en la región del visible, además que sus propiedades ópticas tales como su transmitancia, absorbancia y reflectancia sean controlables. La técnica sol-gel ofrece una solución debido a que se pueden crecer películas antirreflejantes con porcentaje de reflectancia controlable ya sea por combinaciones de precursores y dopantes o por la forma de depósito, por ejemplo, controlando el grosor de la película.

1.1 Precursores

La técnica sol-gel se basa en la hidrólisis de un precursor, compuesto usado para la preparación de un coloide, elementos metálicos o metaloides¹ rodeados por varios enlaces extras² que no incluyen otros átomos metálicos o metaloides. Se pueden usar precursores tanto orgánicos como inorgánicos. Entre los orgánicos están los acetatos, acetilacetatos y alcóxidos, de este último grupo los más usados son los etóxidos, propóxidos, isopropóxidos, butóxidos, sec-butóxidos, isobutóxidos y terbutóxidos. Y como precursores inorgánicos se emplean percloratos, nitratos, bisulfatos, bicarbonatos y cloruros.

También como precursores pueden utilizarse los alcóxidos, que son compuestos producidos por la reacción directa o indirecta entre un metal M y un alcohol ROH. Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de los compuestos metalorgánicos teniendo enlaces entre un elemento orgánico a un átomo metálico o metaloide; por ejemplo, están el tetraetilortosilicato (TEOS) y el tetraisopropóxido de titanio (TIPO), ambos de valencia 4.

Los alcóxidos metálicos están definidos con enlaces del tipo metal-oxígeno-carbón. Son ampliamente usados como precursores del proceso sol-gel debido a su baja electronegatividad que los hace buenos electrófilos³ y por tanto más susceptibles a sufrir las reacciones nucleofílicas que caracterizan el proceso [27]. En el presente trabajo se usó el TEOS como precursor debido a que genera una matriz dura, y además es transparente en el visible.

En comparación con los silicatos, que son también usados como precursores sol-gel, los sistemas constituidos por metales de transición son más reactivos debido a la facilidad que tienen estos metales de expandir su esfera de coordinación en presencia de agua y otros nucleófilos, por lo que sus

¹ Un metaloide es un mal conductor del calor y de la electricidad, que combinado con el oxígeno produce compuestos ácidos o neutros. Los metaloides son el cloro, bromo, yodo, oxígeno, azufre, selenio, telurio, nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio, carbono, silicio, boro, helio, neón, argón, criptón, xenón y a veces el hidrógeno.

² Los enlaces extras son radicales que no contienen otro metal o metaloide, en investigaciones del proceso sol-gel estos radicales son generalmente alcóxidos

³ Un electrófilo es un reactivo químico que es atraído hacia zonas ricas en electrones que participa en una reacción química aceptando un par de electrones formando un enlace con un nucleófilo. La mayoría de los electrófilos están cargados positivamente, tienen un átomo que lleva una carga positiva parcial o bien no posee un octeto de electrones

velocidades de reacción de hidrólisis varían siendo la de los metales de transición más rápida.

1.1.1 Mezcla de Precursores

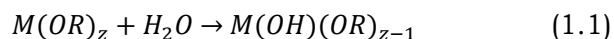
El proceso sol-gel ofrece un sin número de combinaciones entre óxidos como precursores, el procedimiento consiste principalmente en realizar una hidrólisis con cada precursor para poderlos mezclar hasta formar una solución homogénea. En principio parece fácil, pero al tener diferentes velocidades de reacción de los precursores se generan materiales no homogéneos, lo cual se trata de evitar.

Es usual que se mezclen dos o más precursores, principalmente alcóxidos, obteniendo nuevos materiales homogéneos y fáciles de sintetizar, sin embargo, el estudio de la reacción se complica.

1.2 Etapas del proceso sol-gel

La síntesis de un material por medio de la técnica sol-gel debe pasar por diferentes etapas, las cuales son: hidrólisis, condensación, gelación y secado principalmente.

Hidrólisis: Es el proceso que se produce cuando el precursor entra en contacto con el agua, es ahí donde el grupo de los alcóxidos (OR) del precursor son reemplazados por los ligandos hidroxilo (OH) o por los oxo (O). La descripción de las reacciones de hidrólisis y polimeración de los alcóxidos es complicada desde el punto de vista químico [28, 29] porque pueden ser alteradas o influenciadas por diferentes condiciones tales como: la naturaleza del grupo alquilo y de los solventes, la concentración de cada uno de los solventes, el radio molar del agua para el alcóxido, la temperatura [30,31] y el pH. Anteriormente se mencionó que los alcóxidos metálicos reaccionan rápidamente con el agua. En esta etapa los reactivos se hidrolizan, es decir, se genera una reacción entre el alcóxido y el agua al ser mezclados, un ion hidroxil se llega a unir a un átomo metálico, tal como se describe en la ecuación 1.1, utilizando como disolvente el alcohol correspondiente, o sea el alcohol con el mismo radical del alcóxido.

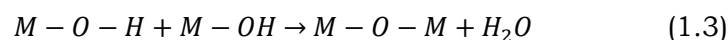
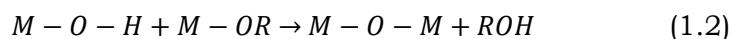


Donde M representa un átomo metálico que puede ser Ti, Si, Al o Zr; siendo z la valencia del alcóxido. R representa un protón u otro radical, por ejemplo:

- OR representa un alcoxi
- ROH representa un alcohol

Dependiendo de la cantidad de agua y del proceso catalítico involucrado la hidrólisis puede llegar a completarse, es decir todos los grupos OR son reemplazados por OH. Si la hidrólisis se detiene, el metal es parcialmente hidrolizado. Para este trabajo se utilizó tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor y etanol como disolvente

Condensación: Es la unión de dos moléculas parcialmente hidrolizadas, la representación de la condensación es de la forma:



Durante la reacción de condensación se liberan pequeñas moléculas ya sean de alcohol (alcoxolación), reacción 1.2 o de agua 1.3, este tipo de reacciones conduce a la formación de un gel constituido de cadenas poliméricas o moleculares, por ejemplo, de dióxido de titania ó dióxido de sílica; una vez que se ha llevado a cabo la hidrólisis y la condensación se forma un sol que puede tener diferentes tamaños de partículas dependiendo del medio en el que se realice la reacción, de esta manera se pueden obtener materiales porosos o partículas con diferentes geometrías controlando el tamaño ya sea del poro o de la partícula.

Gelación y secado: En esta etapa se presenta el crecimiento de los racimos⁴ que al principio de la reacción coexisten en la solución y después se van aglomerando hasta formar una red elástica continua rodeada de una fase líquida es decir un gel⁵.

La gelación lleva consigo un cambio en las propiedades del sistema debido a los esfuerzos y la deformación que presenta el material en la transición de un estado líquido a sólido. Durante la agregación de racimos la viscosidad de

⁴ También llamados como aglomerados o ramilletes

⁵ Un gel es un sistema coloidal donde la fase continua es sólida y la dispersa es líquida

la solución aumenta, por lo que cuando se pretende preparar películas no se debe de dejar pasar tiempo entre la preparación del sol y la de las películas.

Durante el proceso de secado el material sólido flexible se encoge debido a que se evaporan los solventes, de tal manera que se va endureciendo el material hasta llegar a un punto de estabilidad donde el material ya no es encogido, el solvente forma poros en el material al ser evaporado abandonando el material únicamente por difusión de su vapor hacia la superficie, mientras el líquido busca su salida de la matriz puede generar fracturas si es demasiado rígida.

1.3 Pros y Contras del Proceso sol-gel

Todas las técnicas usadas para la síntesis de materiales tienen ventajas y desventajas, es importante reconocerlas para poder usar la técnica adecuada en la síntesis de un material específico.

Con el proceso sol-gel se forman materiales óxidos, cerámicos o vidrios, teniendo las siguientes ventajas:

- Su síntesis se hace a temperatura ambiente por lo que no es necesario calentar o enfriar la reacción; tampoco requiere equipo sofisticado o especializado para su preparación, esto es, bastan algunos materiales básicos de laboratorio tales como: agitadores, vasos y pipetas; todo esto hace que sea barato en comparación con otras técnicas.
- Existen una gran variedad de precursores (alcóxidos metálicos) con los que podemos sintetizar una gran diversidad de materiales.
- Los productos que se pueden producir son diversos, tales como: películas delgadas, partículas, geles, aerogeles, polvos, monolitos, entre muchos otros; los cuales se pueden producir tan sólo con cambiar o eliminar algunas de las etapas del proceso sol-gel, o la forma de depósito.

Existen muchos medios de depósitos que producen diferentes características del material, por ejemplo, usando inmersión o centrifugación se obtienen películas delgadas sobre sustratos de vidrio, cobre, aluminio y silicio; incluso se pueden recubrir fibras ópticas ya sean de vidrio o plástico; dejando secar el gel se obtienen monolitos.

- Una de las ventajas principales de la técnica sol-gel es la facilidad con la que el gel puede doparse al agregar moléculas orgánicas o inorgánicas, al hacerlo se modifica la matriz para funcionalizar el material con las características térmicas, ópticas, mecánicas o eléctricas requeridas.
- Los materiales obtenidos poseen gran homogeneidad y pureza, lo cual es adecuado para aplicaciones ópticas.
- Pueden inducirse cambios en la estructura del material por medio del tratamiento térmico, es decir, no sólo se pueden generar vidrios sino también obtener materiales cristalinos, además pueden darse los cambios en la geometría de la matriz o de su porosidad al controlar el pH en las diferentes etapas de su crecimiento.

A pesar de las grandes ventajas que ofrece el proceso sol-gel es propio describir las desventajas que también tiene:

- El tiempo de secado del gel es largo, para formar monolitos puede durar desde meses hasta un par de años.
- Durante el secado la matriz se contrae y los solventes se evaporan generando fracturas en el material por lo que en muchas ocasiones el área útil puede llegar a ser de tan sólo unos cuantos centímetros de diámetro.

1.4 Dopantes

El dopante es una sustancia que se agrega en pequeñas proporciones⁶ con el propósito de producir un cambio en las propiedades del material resultante, estas pueden ser mecánicas, por ejemplo, al agregar un polímero a una matriz rígida de sílica, esta matriz adquiere mayor flexibilidad debido al polímero. Si se agrega un colorante orgánico entonces el material podrá absorber en regiones que no absorbería sin el dopante, por lo que también sus propiedades ópticas son cambiadas.

Una de las ventajas que ofrece la técnica sol-gel es el poder introducir iones metálicos mezclando una solución que contenga al ion con el precursor durante el proceso de hidrólisis, de esta manera el ion quedará inmerso en el

⁶ Se refiere que están muy lejos de saturar el medio, en muchas ocasiones es de 10^{-3} moles por cada mol del medio

material después del proceso de gelación. Para introducir iones dopantes suelen usarse sales orgánicas e inorgánicas como cloruros, nitratos acetatos y acetilacetatos.

1.5 Depósito

Una vez que se tiene el gel este puede ser depositado sobre sustratos o superficies para formar películas delgadas, entre las formas más conocidas se encuentran: centrifugación, aspersión e inmersión; las ventajas de estos métodos es el bajo costo, el equipo es de fácil construcción y puede controlarse el grosor de la película. En este trabajo se usó el método de inmersión (Deep Coating).

1.5.1 Inmersión

En la Figura 1-1 se muestra un equipo de inmersión que consta de un dispositivo que baja al sustrato con una rapidez constante, se deja al sustrato dentro del medio un tiempo para permitir la adherencia del medio al sustrato, posteriormente se sube el sustrato a rapidez constante para dejarse secar. El resultado obtenido es una película delgada adherida al sustrato; es importante que cada depósito tenga los mismos tiempos de inmersión, extracción y estadía para que el grosor de las películas sea el mismo en cada película.

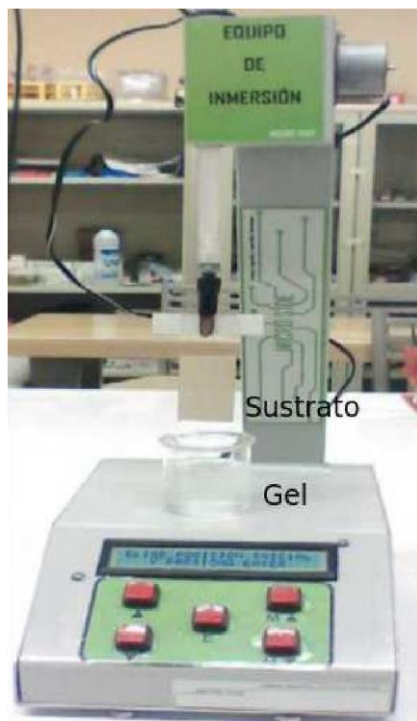


Figura 1-1: Equipo de inmersión

La rapidez de inmersión y de extracción es de 0.5 cm/seg, el tiempo de estadía es de dos segundos; se dejó envejecer la película delgada por una semana para volatilizar sus solventes

1.6 Características de los reactivos

1.6.1 Matriz de Sílice:PMMA

Las aplicaciones de la tecnología láser han aumentado en gran manera desde su descubrimiento, nuevos campos aplicados han sido desarrollados tales como el médico y cosmético [32–34], ópticos [35,36], electrónicos [37,38], etc.

Nuevas formas para producir luz láser se han desarrollado, por ejemplo, los láseres de colorante de frecuencia ajustable, originalmente usan un medio activo en estado líquido, lo cual los hace difíciles de manejar, en cambio uno de estado sólido es más fácil de manipular, por esta razón ahora se están desarrollando estos láseres en estado sólido incorporando colorantes en una matriz sólida. Al avanzar en su estudio se han logrado sistemas de emisión de luz incorporando colorantes orgánicos e inorgánicos en una matriz sólida, y se han usado materiales híbridos para su desarrollo [39].

El uso de la técnica sol-gel [40] nos permite incorporar colorantes en un material sólido, esta técnica se basa en la hidrólisis de un precursor, formando un gel, en esta parte del proceso el colorante puede ser agregado; cuando los solventes se volatilizan obtenemos un material poroso con inclusiones del dopante dentro de su matriz. La técnica es importante porque por medio del dopante podemos cambiar sus propiedades ópticas, térmicas y eléctricas; estos dopantes pueden ser líquidos, polvos; materiales orgánicos o inorgánicos.

La elección del dopante depende de las propiedades requeridas, por ejemplo, podemos agregar un colorante orgánico para obtener propiedades ópticas específicas, por otro lado, también podemos agregarle un polímero para cambiar sus propiedades mecánicas como la flexibilidad, o como protección del colorante, por ejemplo, se ha encontrado que el PMMA (polimetil metacrilato) disminuye la degradación en los láseres de colorante orgánicos [41].

1.6.2 Colorantes orgánicos: Rodamina 6G

Los compuestos orgánicos son sustancias químicas que contienen carbono, formando enlaces covalentes carbono-carbono o carbono-hidrógeno. En muchos casos contienen oxígeno, y también nitrógeno, azufre, fósforo, boro, halógenos y otros elementos. A los compuestos orgánicos y sus derivados se les llama también hidrocarburos, se subdividen en compuestos saturados y no-saturados.

Los no-saturados están caracterizados por el hecho de que contienen al menos un doble o triple enlace. Los compuestos orgánicos sin dobles o triples enlaces usualmente absorben en longitudes de onda por debajo de los 160 nm, esta energía es mucho más alta que la de disociación de la mayoría de los enlaces químicos, por lo tanto, la descomposición fotoquímica es probable a ocurrir, de modo que estos compuestos no son muy recomendables como medios activos en los láseres por lo que se están estudiando formas de proteger la molécula.

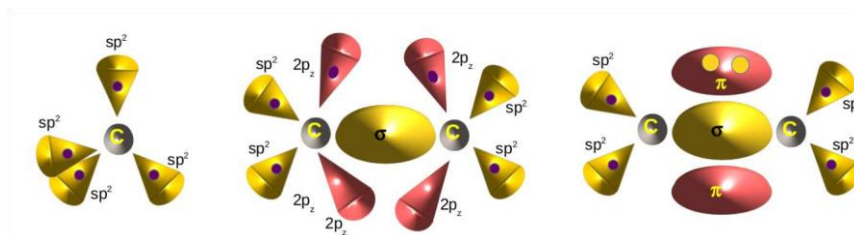


Figura 1-2: Estructura de un carbono aislado

Se muestra la estructura de un carbono aislado, la segunda imagen el enlace $C = C$ que forma un orbital σ y dos orbitales p_z en cada átomo de C , en la tercera los orbitales p_z se entrelapan formando dos orbitales π donde sus electrones están deslocalizados por lo que pueden moverse entre los orbitales

La estructura electrónica de un carbón aislado en su estado base es $1s^2 2s^2 2p^2$ con una valencia 4 debido a que la configuración del carbón en un enlace químico es $1s^2 2s^2 2p^3$. Los enlaces dobles entre dos carbonos pueden formar una hibridación sp^2 , o sea tres orbitales degenerados constituidos por un s y dos p , tal como se esquematiza en la Figura 1-2, son coplanares y orientados a 120° unos con respecto a otros; esta forma se llama enlace σ y se localiza entre los enlaces de carbono. El cuarto orbital p_z permanece invariante y perpendicular al plano del orbital sp^2 , por lo tanto, también al plano de los átomos de carbono.

Los orbitales p_z de átomos vecinos se traslapan produciendo un enlace adicional llamado π con la característica que su densidad electrónica está delocalizada por debajo del plano de la molécula que también es el plano nodal de los π -electrones.

En comparación con los enlaces σ , la contribución de los enlaces π de la molécula son débiles su absorbancia y luminiscencia se encuentra en el visible; cerca del IR o UV. La importancia de los orbitales π en la óptica no-lineal radica en que son ellos los responsables de ese comportamiento debido a la delocalización de sus electrones [42] produciendo una polarización no-lineal.

Se usa el término colorante en el amplio sentido de abarcar a todas las sustancias que contienen enlaces dobles conjugados, tienen una alta absorbancia en el visible. Los colorantes orgánicos son moléculas poliatómicas conteniendo enormes cadenas de enlaces dobles conjugados. Los OLED [43, 44] (Organic Light Emission Device, dispositivo orgánico de emisión de luz) son una tecnología importante donde se aplica el uso de colorantes orgánicos y pueden sintetizarse usando la técnica sol-gel agregando dopantes como la R6G (rodamina 6G), la molécula se muestra en la Figura 1-3, es una molécula

perteneciente a la familia Fluoresceín; entre sus usos está entintar materiales o como trazador para determinar el flujo y rapidez de agua y solventes.

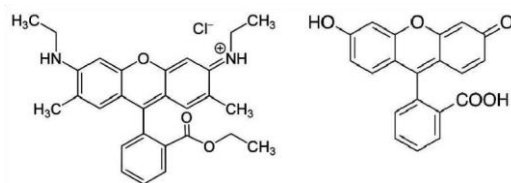


Figura 1-3: Comparativa R6G y la familia Fluoresceín

Primera imagen: Molécula de la R6G, pueden verse los dobles enlaces característicos de los colorantes, es una molécula no centrosimétrica. Segunda imagen: Molécula representativa de la familia Fluoresceín

1.6.3 Enlaces en materiales orgánico-inorgánico

El término de material híbrido es usado en una gran variedad de diferentes tipos de materiales, tales como, polímeros cristalinos de alto orden, compuestos amorfos por sol-gel, materiales con y sin interacción entre sus componentes orgánicos e inorgánicos; en general se define un material híbrido como aquel material que incluye dos elementos mezclados en la escala molecular, generalmente uno de esos elementos es orgánico y el otro inorgánico [22], se puede dividir en dos clases de acuerdo a sus interacciones:

Clase I: Interacciones débiles entre las dos fases, estas interacciones pueden ser de van der Waals, puente de hidrógeno o interacciones electrostáticas débiles.

Clase II: Interacciones fuertes entre las dos fases como enlaces iónicos o covalentes.

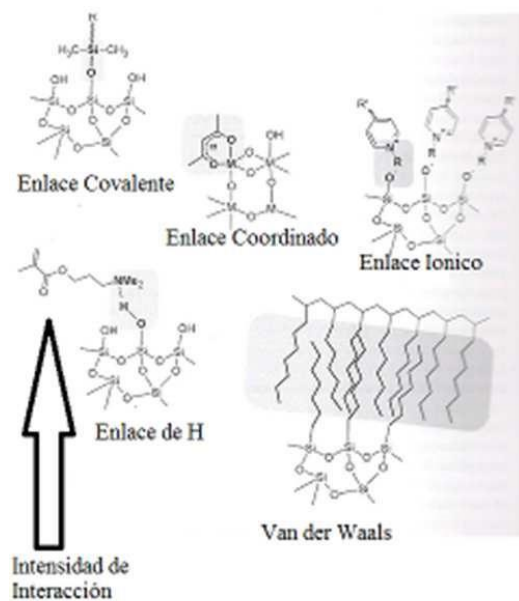


Figura 1-4: Esquema de intensidad de la interacción entre las fases orgánica e inorgánica. La flecha indica la dirección de menor a mayor interacción, teniendo la de van der Waals la menor y el enlace covalente la mayor.

En la Figura 1-4 se muestra un esquema del nivel de interacción entre las fases, podemos observar que la que se encuentra entre los átomos de silicio y el polímero son débiles, siendo estos de van der Waals.

2. Capítulo: Fundamentos de caracterización

2.1 Óptica lineal

Cuando la luz incide en un medio se producen diferentes fenómenos (Figura 2.1): una parte de la luz incidente es reflejada, otro porcentaje es transmitida al medio, y la demás parte de la luz transmitida se absorbe por el medio. Una fracción de la luz absorbida es emitida (fotoluminiscencia). El estudio de estos fenómenos nos muestra la interacción luz-materia, esto es, la respuesta óptica del material que depende de la longitud de onda de la luz incidente, por lo que es importante caracterizar el material usando estas interacciones.

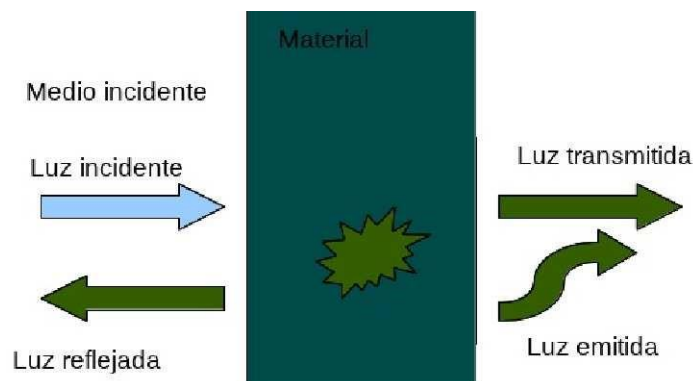


Figura 2-1: Esquema de las interacciones principales en un material
La luz incidente es en parte reflejada, otra es transmitida y absorbida o emitida

2.1.1 Absorbancia

Cuando una onda electromagnética incide sobre un material esta es dispersada dentro del mismo, disminuyendo su intensidad conforme se adentra en el material, este fenómeno es llamado absorbancia. La ley de Beer-Lambert ($A = mcL$), nos indica cómo la absorbancia A depende del medio o material óptico representado por el coeficiente de absorbancia molar m , que nos indica la razón de fotones absorbidos por cada mol de material absorbente, c es la concentración de dicho material y L su grosor o el camino óptico recorrido. Se puede observar que, a mayor concentración del material absorbente, el cual puede ser un dopante como la R6G, mayor absorbancia se obtiene; de igual manera a mayor camino óptico recorrido la absorbancia aumenta; por lo que la intensidad de luz disminuye. Desde el punto de vista cuántico la absorbancia se obtiene cuando la frecuencia de la luz incidente entra en resonancia con la frecuencia de transición de los átomos del medio.

De manera simplificada se puede escribir la absorbancia como $A = \alpha L$ donde $\alpha = mc$ es llamado coeficiente de absorbancia.

La absorbancia puede ser medida a una gran variedad de materiales tanto conductores o semiconductores, orgánicos o inorgánicos, mientras el material y el grosor no atenúen por completo la luz; además no sólo se puede aplicar en sólidos sino también en líquidos y gases.

2.1.2 Transmitancia y Reflectancia

Cuando la luz incide sobre un medio parte de ella es transmitida hacia el medio, pero otra parte es reflejada, esto puede verse cuando miramos a través de una ventana mientras el sol se está ocultando, podemos ver lo que está detrás de la ventana, pero también podremos mirar nuestro rostro. Hay materiales como los metálicos que presentan una alta reflectancia en el visible, pero en otras regiones del espectro presenta alta transmitancia.

La transmitancia (T) y reflectancia (R) se definen en términos de la razón de la luz transmitida (E_t) y reflejada (E_r) con respecto al incidente (E_i) de la siguiente manera:

$$T = \frac{E_t}{E_i} \quad R = \frac{E_r}{E_i} \quad (2.1)$$

Si Q es la fracción de pérdida de energía debido a la absorbancia obtenemos que $T + R + Q = 1$ si tenemos un material con absorbancia despreciable se reduce a $T + R = 1$.

Supongamos que tenemos un material con coeficiente de absorbancia α , entonces podemos relacionar la transmitancia y absorbancia de la siguiente manera:

$$T = \frac{E_t}{E_i} = \exp(-\alpha L) \quad (2.1)$$

Dando a entender que conforme aumente el camino óptico L la transmitancia disminuye debido a la atenuación de la luz al ser absorbida por el medio. Esta es la relación que usa el espectrómetro UV-VIS para calcular la absorbancia α a partir de la transmitancia que se produce en el medio.

2.1.3 Luminiscencia

Luminiscencia es el nombre dado al proceso de emisión de luz espontánea producida por un material como consecuencia de la absorción, en otras palabras, es el fenómeno en la cual los estados electrónicos de los sólidos son excitados por alguna fuente de energía externa, y luego estos estados excitados la liberan en forma de luz [45].

Dependiendo de la fuente de excitación puede adquirir diferentes nombres tales como se muestran en la Tabla 2-1

Fuente	Nombre
Fotones	Fotoluminiscencia
Electrones	Catodoluminiscencia
Corriente eléctrica	Electroluminiscencia

Tabla 2-1: Diferentes nombres dados a la luminiscencia dependiendo de su fuente de excitación

La fotoluminiscencia se basa en la transición electrónica que consiste en la promoción de un electrón de un orbital de una molécula en su estado base a un orbital desocupado por la absorción de un fotón [46], se consideran dos

tipos de orbitales HOMO⁷ , LUMO⁸ , para que exista emisión debe ser absorbido un fotón con una energía mínima correspondiente a la energía existente entre los orbitales HOMO y LUMO, los cuales dependen de la forma de los orbitales formados en la molécula, por ejemplo en la R6G se forman orbitales π y σ en los enlaces C = C, la dirección entre los orbitales puede ser cambiada debido a la interacción con el medio en el cual se encuentra la molécula fluorescente [45]; por lo cual la fotoluminiscencia es sensible al medio en el que se encuentra, pH, viscosidad, rigidez, cantidad de material fluorescente [47] o del medio, etc. La luminiscencia es una técnica de caracterización óptica no destructiva, ya que no se tiene contacto directo con la muestra.

En la actualidad es común la aplicación de la luminiscencia, por ejemplo, dentro de los tubos fluorescentes o focos ahorradores se generan descargas eléctricas para generar luz ultravioleta, la luz UV es absorbida por un material fosforescente dentro del tubo y luego es emitida como luz visible por fotoluminiscencia, otro ejemplo se encuentra en los monitores de televisión, las pantallas están recubiertas por materiales luminiscentes, como óxido de europio y vanadato de itrio.

Los láseres de estado sólido requieren emisión estimulada [22] concepto similar a la emisión espontánea la cual ocurre cuando el electrón en un estado excitado regresa al nivel base. La emisión estimulada se produce si mientras el átomo se encuentra en un estado excitado el material es iluminado con un fotón con la energía correspondiente a la diferencia entre el estado base y el máximo estado en que el átomo puede ser estimulado por el fotón incidente para que regrese al estado base y simultáneamente emitir un fotón con la misma transición energética. Esto es, un fotón interactuando con un átomo excitado puede resultar en la emisión de dos fotones.

⁷ Mayor orbital molecular ocupado, por sus siglas en inglés de Highest Occupied Molecular Orbitals

⁸ Menor orbital molecular desocupado, por sus siglas en inglés de Lowest Unoccupied Molecular Orbitals

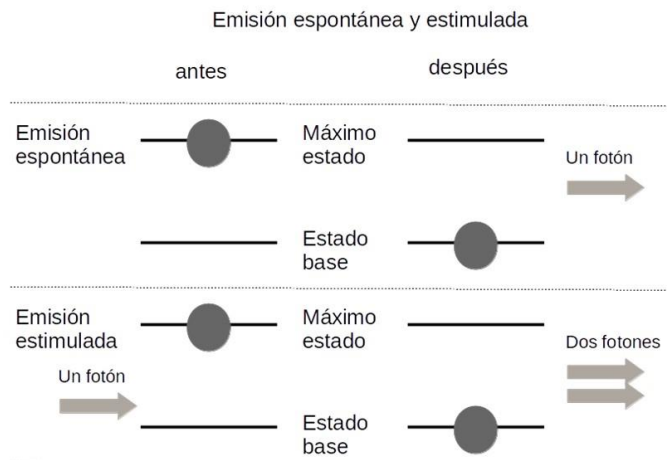


Figura 2-2: Representación esquemática de la emisión espontánea y estimulada

La razón principal para que no se produzca la emisión estimulada es cuando el número de átomos en estado base es mucho mayor a la que están en estados excitados (Figura 2-2). Entonces, cuando un fotón ilumina la muestra la probabilidad que se produzca absorción es mucho mayor y la emisión estimulada será insignificante comparada con la emisión espontánea. Por lo que para aumentar la probabilidad de que se produzca la emisión estimulada es necesario tener más átomos en estados excitados, cuando esto sucede se observa una amplificación de la luz emitida, estos fotones emitidos son coherentes espacial y temporalmente debido a que están en fase, tienen la misma longitud de onda y viajan en la misma dirección que el fotón incidente.

El tiempo de vida del estado excitado es un factor importante para la producción de la emisión espontánea, la cual es inversamente proporcional al tiempo de vida del estado excitado, esto es, el material con menos tiempo de vida del estado excitado tiene mayor probabilidad de producir emisión espontánea.

A temperatura ambiente el tiempo de vida de los estados excitados de materiales orgánico-inorgánico es alrededor de 10–100 ns, lo cual hace que la probabilidad de emisión espontánea sea mayor a la estimulada, por lo que para producir emisión láser a temperatura ambiente usando material orgánico-inorgánico es necesario modificarlo mediante la incorporación de colorantes orgánicos, tales como la R6G.

2.2 Óptica no lineal

Anterior a la invención del láser en 1960 los fenómenos ópticos podían describirse mediante la superposición de ondas, posteriormente se observaron fenómenos que la violaban, para poder entenderlos surgió una óptica en donde la superposición de ondas ya no era válida a la cual se le llamó óptica no-lineal.

En la Figura 2-3 se observa esquemáticamente el comportamiento lineal de la densidad de polarización P (línea continua) y el comportamiento no-lineal (línea punteada) de la densidad de polarización; conforme la magnitud del campo eléctrico E adquiere valores cercanos a los campos eléctricos producidos por las interacciones atómicas, alrededor de los 10^{-5} a 10^{-8} V/m [48] los efectos no-lineales se manifiestan. En la óptica lineal la densidad de polarización P y el campo eléctrico E se relacionan de la forma

$$P(E) = \epsilon_0 \chi E \quad (2.3)$$

Donde ϵ_0 y χ son la permitividad y susceptibilidad eléctrica respectivamente.

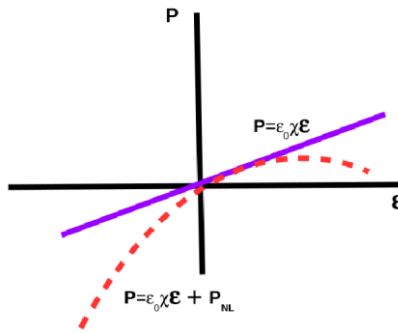


Figura 2-3: Esquema del comportamiento de la polarización

Se muestra esquemáticamente el comportamiento de la densidad de polarización P en relación al campo eléctrico E en los casos lineal y no-lineal

Consideremos un dipolo eléctrico $p = -ex$ formado por una carga eléctrica e y desplazamiento x producido por una fuerza eléctrica $-eE$, la relación entre el dipolo eléctrico (p) y la densidad de polarización (P) está dada por

$$P = N p$$

donde N es la densidad de estados excitados del medio, por lo que, si p es lineal también lo será P observándose un movimiento armónico de las cargas

similarmente a la ley de Hooke, en cambio si p es no-lineal se tiene un movimiento anarmónico como se muestra en la línea punteada de la Figura 2-3.

Para hacer el análisis de esta respuesta no-lineal en un medio homogéneo e isotrópico consideremos una expansión en series de Taylor de la densidad de polarización P de la forma:

$$P = \alpha_1 E + \frac{1}{2} \alpha_2 E^2 + \frac{1}{6} \alpha_3 E^3 + \dots \quad (2.4)$$

Donde $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ son constantes generadas por la expansión de Taylor. Esta misma ecuación puede escribirse como

$$P = \epsilon_0 \chi E + P_{NL} \quad (2.5)$$

donde se definió $\alpha_1 = \epsilon_0 \chi$ por comparación con la ecuación 2.3, de esta manera se tiene que

$$P_{NL} = \frac{1}{2} \alpha_2 E^2 + \frac{1}{6} \alpha_3 E^3 + \dots$$

el primer miembro del sumando de la ecuación 2.5 es el comportamiento lineal de la densidad de polarización, el segundo corresponde a su comportamiento no-lineal.

De la ecuación 2.4 tomemos el término $\frac{1}{6} \alpha_3 E^3$, donde E es la magnitud del campo eléctrico; en comparación con la ecuación 2.3 se obtiene que $\frac{1}{6} \alpha_3 E^3 = \epsilon_0 \Delta \chi$, por lo tanto

$$\Delta \chi = \frac{1}{6 \epsilon_0} \alpha_3 E^3 \quad (2.6)$$

Por otro lado el índice de refracción n y la susceptibilidad eléctrica χ se relacionan mediante $n^2 = 1 + \chi$ por lo tanto $2n \Delta n = \Delta \chi$ por lo que el cambio del índice no-lineal Δn se escribe de la forma

$$n = n_0 + \frac{n_2}{2} E^2 = n_0 + \Delta n$$

donde n_0 es el índice de refracción lineal

2.2.1 z-Scan

La técnica z-scan nos permite medir el índice de refracción no lineal, esto es, su magnitud y su signo; se basa en el principio de distorsión espacial del haz láser a campo lejano cuando ha pasado un material óptico no-lineal, el cual se coloca en la vecindad de la cintura del haz gaussiano. Esta técnica fue descrita originalmente por Sheik-Bahae et.al [49, 50] quienes en 1989 y posteriormente en 1990 publicaron dos artículos que han sido de los más citados en la historia de la óptica.

La amplitud de un haz gaussiano [48] está dado por la ecuación

$$E = E_0 \frac{\omega_0}{\omega_z} \exp\left(-\frac{r^2}{\omega_z^2}\right) \quad (2.8)$$

donde E_0 es la amplitud del campo eléctrico del haz gaussiano en la cintura ($z = 0$), r la distancia radial de la sección transversal del haz; ω_0 es el radio de la cintura del haz gaussiano, con $\omega_z = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}$ siendo el radio del haz en la posición z a lo largo del eje de propagación del haz teniendo como parámetros $z_0 = \frac{k\omega_0^2}{2}$ como la longitud de difracción del haz, siendo $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ el vector de onda con longitud de onda λ .

Esto es, el haz gaussiano tiene un ancho mínimo en la llamada cintura del haz, que es donde tiene mayor intensidad, conforme nos alejamos de la cintura a lo largo del eje (z) de propagación del haz el diámetro del haz aumenta, con ello disminuye la intensidad; por lo que el cambio en el índice de refracción Δn será más relevante en distancias cercanas a la posición de la cintura del haz gaussiano $z = 0$.

Sheik-Bahae propuso que si la muestra es suficientemente delgada de tal manera que el cambio del diámetro del haz debido a la difracción o la refracción no-lineal puede ser despreciada entonces el medio es considerado como delgado, en tal caso el cambio de fase $\Delta\phi$ y la amplitud del campo eléctrico E pueden ser representados por

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \frac{2\pi n_2}{\lambda} E'^2 \quad (2.9)$$

$$\frac{dE'}{dz'} = -\frac{\alpha}{2} E' \quad (2.10)$$

la prima (') indica que se evaluará dentro del material no-lineal, α es el coeficiente de absorción lineal. De la ecuación 2.10 se obtiene

$$E' = E \exp\left(-\frac{\alpha}{2} z'\right) \quad (2.11)$$

donde E es la magnitud del campo justo en la interfaz de incidencia del haz con el material no-lineal; sustituyendo la ecuación 2.11 en 2.9

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{n_2}{2} E^2 \exp(-\alpha z')$$

Entonces

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{n_2}{2} E^2 \int_0^L \exp(-\alpha z') dz'$$

donde L es el grosor de la muestra, por lo tanto, evaluando la integral conocemos el cambio de fase

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{n_2}{2} E^2 \frac{1}{\alpha} (1 - \exp[-\alpha L])$$

El cual sustituyendo en la ecuación 2.8 se obtiene

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{n_2}{2} E_0^2 \left(\frac{\omega_0}{\omega_z}\right)^2 \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_z^2}\right) \frac{1}{\alpha} (1 - e^{-\alpha L}) \quad (2.12)$$

Por otro lado, definamos la fase efectiva como

$$\Delta\Phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n_0 \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \quad (2.13)$$

Siendo $\Delta n_0 = \frac{n_2}{2} E_0^2$, por lo tanto el cambio de fase se escribe como

$$\Delta\phi = \left(\frac{\omega_0}{\omega_z}\right)^2 \Delta\Phi_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_z^2}\right)$$

La fase efectiva ($\Delta\Phi_0$) se relaciona con la diferencia entre el máximo y mínimo obtenido en el trazo z-scan (ΔT) por la relación.

$$\Delta T = p \mid \Delta\Phi_0 \mid \quad \text{para} \quad \Delta\Phi_0 \leq \pi \quad (2.14)$$

El valor del parámetro p depende del tipo de no-linealidad, por ejemplo, para este caso se puede tomar el valor de $p = 0.405$ [51,52].

Sustituyendo la ecuación 2.13 en 2.14 obtenemos el método para el análisis de una gráfica z-scan.

$$\Delta n_0 = \frac{\alpha \lambda \Delta T}{2\pi p [1 - \exp(-\alpha L)]} \quad (2.15)$$

En la Figura 2-4 se bosqueja un arreglo experimental para la técnica z-scan, un haz láser es emitido para ser incidido sobre una muestra, el láser se hace pasar por una lente para enfocar el haz en una posición que será tomada como $z = 0$, la muestra se desplazará a lo largo de ese punto también llamado cintura del haz, la luz transmitida es medida mediante un fotodetector.

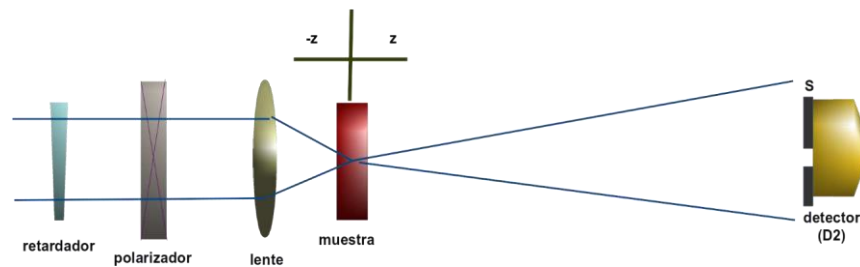


Figura 2-4: Bosquejo de un arreglo experimental para la medición de la transmitancia en la técnica z-scan

El haz láser transmitido es detectado por el fotodetector después de pasar por la muestra que se mueve en dirección del fotodetector

Dentro del mismo arreglo z-scan existen dos variantes: con y sin apertura.

Con apertura: En este arreglo experimental se coloca una apertura S (Figura 2-4) para prevenir que parte de la luz incida al detector, esto es, la apertura genera que sólo la región central del cono de luz alcance el detector.

Sin apertura: Se retira la apertura permitiendo que toda la luz transmitida incida sobre el detector, es importante que toda la sección transversal del cono de luz que incide al detector entre en él.

Cuando se usa el arreglo sin apertura observamos la absorbancia no-lineal, en cambio, al medir con apertura podemos observar los cambios producidos por el índice de refracción y absorbancia no-lineal juntamente; de tal manera

que al usar ambas técnicas podemos conocer tanto la absorbanza no-lineal como el índice de refracción no-lineal.

Un parámetro importante es la longitud de difracción z_0 , la cual nos indica las distancias a las cuales colocar los elementos del arreglo.

$$z_0 = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad (2.16)$$

donde ω_0 es el tamaño de mancha focal o cintura del haz.

Se recomienda que el desplazamiento que tiene la muestra a lo largo del eje z sea mínimo de $\pm 5z_0$ para simplificar la interpretación de datos, esto es porque se observará en la gráfica una línea horizontal la cual es la transmitancia inicial T_0 con la cual se normaliza la transmitancia de la respuesta z -scan, el caso de la posición de la apertura es arbitraria, sin embargo se propone que sea de aproximadamente $20z_0$.

Para que la técnica z -scan sea adecuada debe verse que el grosor de la muestra debe cumplir que $L \ll z_0$.

La distancia en el trazo z -scan a lo largo del eje z cumple que la distancia entre valle y pico es de $|\Delta z_{pv}| \approx 1.7z_0$, o sea para una pequeña $\Delta\Phi_0$ el pico y el valle son equidistantes a una distancia de $\approx \pm 0.856z_0$ del foco ($z = 0$); cuando $\Delta\Phi_0$ aumenta el valle se mueve hacia el foco y el pico se aleja de tal modo que se mantiene $|\Delta z_{pv}|$. Como no depende de la irradiancia puede usarse para calcular z_0 y posteriormente la cintura del haz enfocado ω_0 .

El perfil de intensidad (I) de un haz gaussiano es máximo en el eje de propagación y disminuye radialmente conforme nos alejamos de él. Cuando un haz láser incide sobre un medio no-lineal cambiará radialmente el índice de refracción (n) del medio de acuerdo a la expresión, $n = n_0 + \frac{n_2}{2}I$ donde n_0 y n_2 son los índices de refracción lineal y no lineal respectivamente, si $n_2 < 0$ tendríamos el efecto de una lente divergente, en cambio si $n_2 > 0$ tendríamos en efecto de una lente convergente.

Supongamos un medio con no-linealidad negativa, colocado entre la lente y la cintura del haz, en una posición cercana a la cintura del haz en una posición negativa, (Figura 2-4), conforme la muestra se desplaza hacia la cintura el medio tenderá a colimar el haz registrándose un aumento de intensidad por el detector; al pasar de la cintura en posiciones positivas, el efecto de lente negativa que ofrece el material produce divergencia en el haz,

registrándose una disminución de intensidad detectada por el fotodetector, a distancias lejanas de la cintura no se observará la respuesta no-lineal por lo que se obtendrá una línea horizontal con respecto a la cual se normalizará el trazo z-scan. El trazo z-scan de un material con no-linearidad negativa puede observarse en la Figura 2-5.

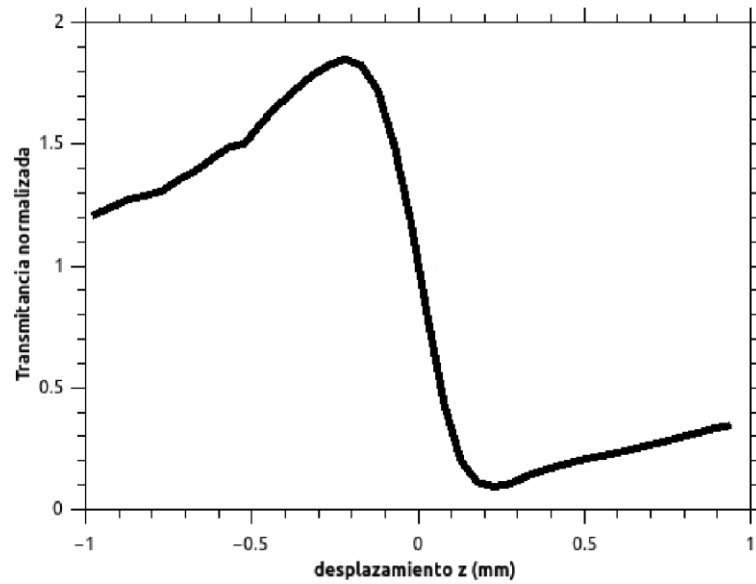


Figura 2-5: Ejemplo de gráfica z-scan con no-linearidad negativa

3. Capítulo: Síntesis Sílice:PMMA y Equipo experimental

Antes de elaborar la matriz Sílice:PMMA tuve un tiempo para conocer y familiarizarme con la técnica sol-gel sintetizando diferentes productos como: nanopartículas de plata, oro y sílica funcionalizada para atrapar iones metálicos en agua residual; películas delgadas de titania, zirconia y sílica; monolitos de titania, zirconia y sílica; ópalos de sílica depositados por medio de la técnica Langmuir-Blodgett. Aprendí sobre las propiedades de los precursores y el proceso de hidrólisis, la importancia del pH en el proceso sol-gel; química orgánica e inorgánica.

3.1 Síntesis por medio de sol-gel

Para poder hacer la síntesis de un nuevo material por medio de la técnica sol-gel es importante conocer las propiedades de los diferentes precursores, sus rutas y condiciones de reacción. Además, también es importante tener el conocimiento de las propiedades de los dopantes que se agregan a la matriz y su reactividad, de esta manera podemos proponer los reactivos y dopantes adecuados, ruta y condiciones de reacción necesarios para lograr un material con propiedades específicas.

Si se desea un material de Sílice:PMMA entonces necesitamos una reacción que permita tener una matriz inorgánica entremezclada con una orgánica

(como un polímero), pero que además no cambie las propiedades ópticas del dopante orgánico, entonces se propone una matriz de sílica y una matriz polimérica de PMMA (polimetil metacrilato), los cuales son transparentes en el visible por lo que no alteran la absorbancia de un dopante, y el proceso sol-gel permite que sea a temperatura ambiente, además de ser una síntesis económica, y también se puede controlar la concentración del dopante. Se generan películas delgadas por medio de inmersión.

Para la caracterización se propone el uso de la R6G como dopante debido a que se conocen sus espectros de absorbancia, transmitancia y fotoluminiscencia, así se podrá observar si hay cambios debido al depósito del dopante en la matriz Sílice:PMMA generada por sol-gel.



Figura 3-1: Solución Sílice:PMMA

Antes de agregar las gotas de HCl el sol no es transparente prístino como puede verse en la Figura que muestra un color blanco translúcido

La propuesta del material de Sílice:PMMA está basada en un trabajo anterior [53], las modificaciones se basan en las necesidad de agregar colorantes orgánicos. La matriz de Sílice:PMMA fue sintetizada por medio de la técnica sol-gel, para ello se hace uso de dos vasos, los reactivos y cantidades se muestran en la Tabla 3-1 que corresponde a los reactivos MMA:TEOS:TMSPM:etanol:agua con razones molares 3 : 1 : 1 : 15 : 15 respectivamente.

- En el primer vaso la reacción es iniciada al agregar MMA y píldoras de NaOH dejando la reacción por quince minutos; posteriormente se quitan los residuos de las píldoras de NaOH y se agregan 0.01 gr de PBO peróxido de benzoilo durante otros 15 minutos.
- En un segundo vaso se vierte TEOS como precursor y como material enlazante se usa TMSPM; el proceso de hidrólisis se produce al agregar agua; debido a la reacción producida se agrega etanol.

- Finalmente, el contenido del primer vaso se vierte sin las píldoras sobre el segundo, y se agregan unas gotas de HCl hasta obtener un pH 4. Para terminar la síntesis se deja en agitación durante 24 horas. Todas las reacciones se hacen a temperatura ambiente.

La coloración del sol antes de agregarse las gotas de HCl es translúcido blancuzco, tal como se muestra en la Figura 3-1, debido a que la reacción del MMA con el agua genera ese color, esto es debido a que el polímero no es soluble en agua, sin embargo, al obtener un pH 4 se logra la solubilidad.

Vaso1		Vaso2	
Reactivo	Cantidad	Reactivo	Cantidad
<i>MMA</i>	8ml	<i>TEOS</i>	18.29ml
<i>NaOH</i>	8 perlas	<i>TMSPM</i>	22.97ml
<i>PBO</i>	0.01grs	<i>etanol</i>	22.97ml
		<i>agua</i>	7.2ml

Tabla 3-1: Cantidades de reactivos

Se muestran las cantidades de los reactivos por vaso para generar el proceso sol-gel en la fabricación de la Sílice:PMMA en relación a MMA:TEOS:TMSPM:etanol:agua con razones molares 3 : 1 : 1 : 15 : 15 respectiva

Para entender un poco más la reacción descrita anteriormente observamos en la Figura 3-2 la molécula del agente enlazante TMSPM durante el proceso de hidrólisis, donde el elemento $-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$ del TMSPM es sustituido por un $\text{Si}(\text{OH})_2$ (produciendo etanol como residuo), este elemento es químicamente afín con el TEOS mediante un enlace con el Si. Esta reacción se observa en las ecuaciones 1.1 y 1.3.

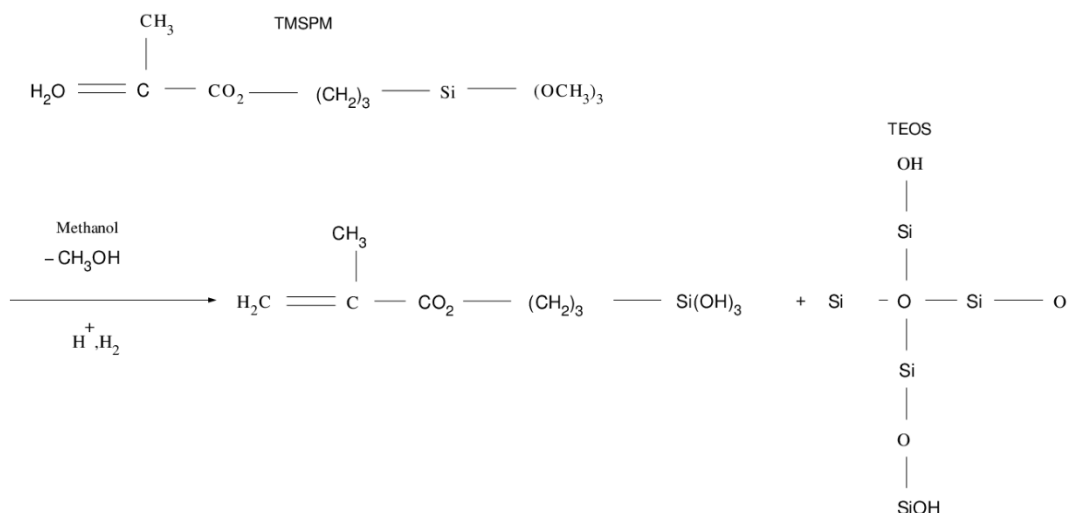


Figura 3-2: Esquema TMSPM + TEOS

Debido a la afinidad química entre la molécula de TMSPM con la de TEOS se generan enlaces entre ellas

La Figura 3-2 esquematiza una propuesta de la reacción de hidrólisis del segundo vaso en donde la afinidad química del TMSPM y del TEOS permite tener enlaces entre ellos, a su vez el TMSPM también tiene afinidad química con el MMA o PMMA de tal manera que la matriz de SiO_2 y MMA se entrelacen como se propone en la Figura 3-3.

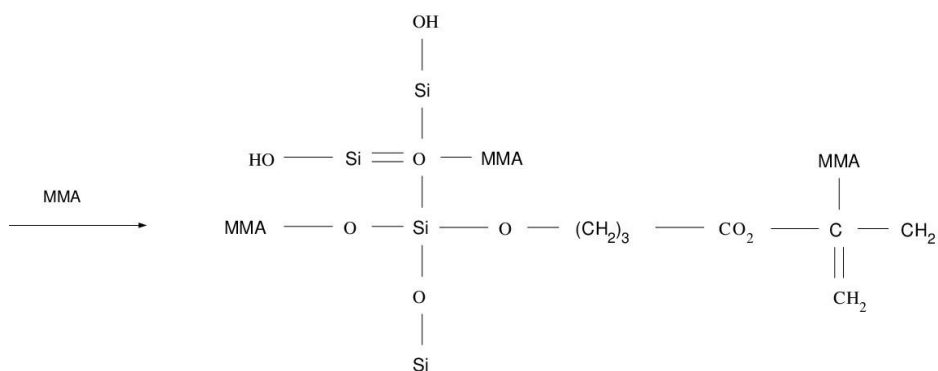


Figura 3-3: Propuesta de la matriz Silice:PMMA

Se muestra una propuesta de la matriz Silice:PMMA, donde el polímero generado por el monómero de MMA se entrelaza con la matriz de sílica

3.2 Dopamiento de la Sílice:PMMA y crecimiento de las películas delgadas

Mientras la matriz Sílice:PMMA se deja en agitación por 24 horas para mezclar los reactivos y completar el proceso de hidrólisis mencionado en la sección 1.2, se dopa la matriz de Sílice:PMMA por medio de un colorante orgánico; usé R6G como dopante, la cantidad de dopante se calculó en base de la cantidad molar del precursor de la siguiente manera:

Por cada mol del precursor (TEOS) se usaron 0.001 moles de R6G; se conoce el peso molecular FW, densidad ρ del precursor y volumen V; por lo que se puede calcular la cantidad de moles v del precursor de la forma:

$$v = \frac{\rho V}{FW}$$

En el caso del TEOS se tiene que $\rho = 0.93$ gr/mol, $V = 18.29$ ml, $FW = 208.33$ gr/mol, obteniendo que la cantidad de moles del TEOS es de 0.0816 mol.

Para obtener la cantidad en gramos de R6G se usa la expresión

$$m_{\text{rod}} = 0.001 v_{\text{teos}} FW_{\text{rod}}$$

El peso molecular de la R6G $FW_{\text{rod}} = 479.02$ gr/mol, obteniendo que $m_{\text{rod}} = 0.0391$ gr, las concentraciones de R6G se harán de acuerdo a la expresión $c = (0.0391 \text{ gr})n$ donde n nos indica el número de concentración de la muestra y c es la concentración, si $n = 0$ implica que la muestra no tiene dopante. Por cada concentración se depositaron cinco muestras de películas delgadas sobre sustratos de vidrio⁹ que fueron obtenidas por medio de la técnica de inmersión, fijando su rapidez para mantener las películas a un grosor fijo. Siendo la rapidez de inmersión y de extracción de 0.5 cm/seg, tiempo de permanencia 2 seg.

Es importante dejar secar las películas por una semana en un lugar libre de polvo, hasta que sus solventes se volatilicen, de lo contrario las pruebas ópticas arrojarán diferentes resultados hasta que se llegue a un equilibrio, el cual se alcanza cuando el mayor porcentaje de sus solventes se han volatilizado.

⁹ Los sustratos fueron previamente limpiados en solución piraña, secados y funcionalizados en etanol, en la parte posterior del sustrato se adhiere cinta canela para que sólo de un lado del sustrato se haga el depósito

La adherencia del material sobre los sustratos de vidrio se mejoró al funcionalizarlos en etanol, de tal manera que se podían hacer películas cada vez más gruesas sin que se desprendieran; sin embargo al aumentar el dopante también se observaba desprendimiento de la película; además se observaban fracturas en el material, el pH que se usaba era mayor a 4, fue hasta que se propuso un pH4 que se logró eliminar las fracturas del material independientemente de la cantidad de dopante y se evitó también el desprendimiento del material.

3.3 Espectrómetro UV-VIS

Las mediciones de absorbancia y de reflectancia fueron efectuadas en un espectrómetro de doble haz Spectronic UV-Vis Unicam 300 mostrado en la Figura 3-4, hace uso de dos lámparas, una de tungsteno y la otra de deuterio. El rango de medición es de 190 nm a 1100 nm, paso mínimo 0.1 nm.



Figura 3-4: Espectrómetro de doble haz Spectronic UV-Vis Unicam 300
Espectrómetro UV-Vis usado para obtener la absorbancia y reflectancia de las películas delgadas con depósito de material híbrido dopado con R6G

Al abrir la tapa superior del espectrómetro (Figura 3-5) encontramos dos soportes, en el de la izquierda se coloca la muestra, en el de la derecha la referencia que nos ayudará a definir la línea base. Para la adquisición de datos se conecta el espectrómetro a una computadora y se hace uso del software Vision32, cuya interfaz principal se muestra en la Figura 3-6; en la zona

superior izquierda (Figura 3-7) de la interfaz se establecen los parámetros de medición, primeramente, el tipo de caracterización (Figura 3-7 derecha), entre ellos absorbancia, (%T) porcentaje de transmitancia, (%R) porcentaje de reflectancia. Otros parámetros de medición (Figura 3-7 izquierda) están relacionados con la longitud de onda inicial y final (Start/Stop Lambda), Se puede modificar el número de mediciones por cada longitud de onda en (Bandwidth) en nm, Scan speed cuyo valor por defecto es intelliscan. Se puede establecer la longitud de onda del cambio de lámpara en Lamp Change, el número de ciclos de medición por muestra Cycles; entre otros parámetros que pueden efectuarse.



Figura 3-5: Muestra de la cabina de muestreo

Se muestran los adaptadores para absorbancia y transmitancia: a la izquierda se coloca la muestra a medir, en la parte derecha se coloca el blanco, la muestra de referencia; en nuestro caso se coloca un sustrato de vidrio como línea base

Para hacer las mediciones dentro de la cabina del espectrómetro se coloca el adaptador adecuado para el tipo de medición, en la Figura 3-5 se muestran los adaptadores para la obtención de la absorbancia y transmitancia, en la Figura 3-8 el adaptador para la reflectancia que se coloca en la zona del soporte de la muestra (véase Figura 3-5). Se conecta el espectrómetro a la computadora y se encienden ambos sistemas, se inicia el software de adquisición de datos Vision32, en la parte superior izquierda de la interfaz (Figura 3-6) deberá mostrar que la verificación del equipo está correcta; posteriormente se establecen los parámetros de la medición (Figura 3-7). La línea base para el caso de la absorbancia y transmitancia se obtiene al colocar dos blancos en los soportes de muestra y referencia (Figura 3-5).

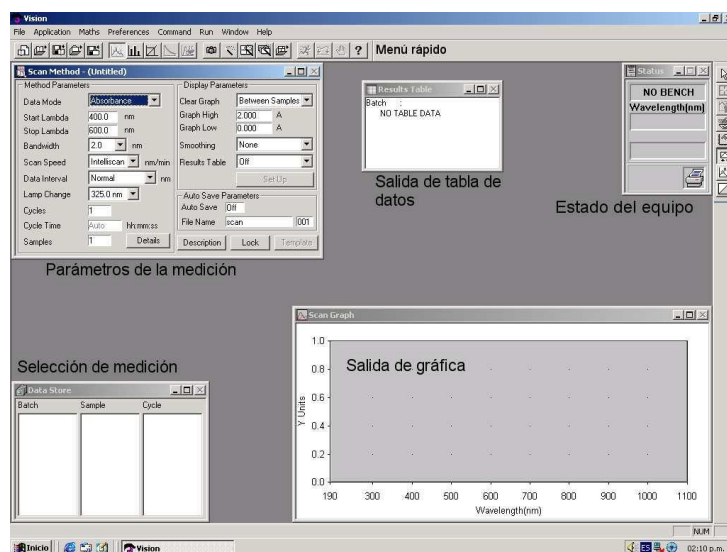


Figura 3-6: Muestra la pantalla principal del software Vision32

Se muestran los elementos principales de salida de la interfaz: Superior izquierda, se cambian los parámetros de medición; inferior derecha, se muestra la salida de las gráficas

En el caso de la reflectancia en su soporte correspondiente (Figura 3-8) se coloca un espejo para obtener un cien por ciento de reflectancia como línea base. Se inicia la toma de la línea base usando el botón 2 del menú rápido mostrado en la Figura 3-9. Al terminar se coloca la muestra a medir y se corre la medición por medio del botón 1 mostrado en la Figura 3-9.

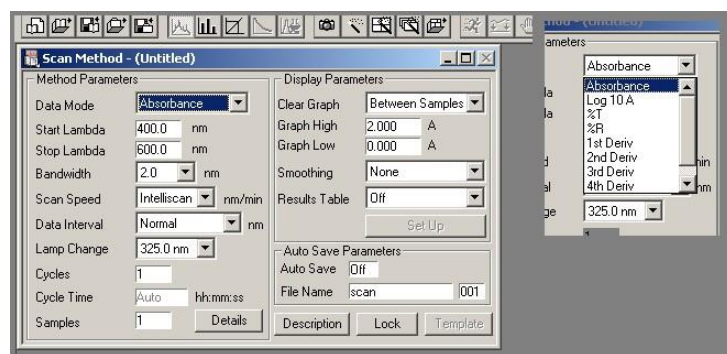


Figura 3-7: Parámetros de Vision32

Muestra la zona donde se establecen los parámetros de medición: (derecha) Cambio de tipo de medición, absorbancia, transmitancia, reflectancia, etc. (izquierda) longitud de onda, inicio y final de la medición, cambio de lámpara y sensibilidad de la medición

Para medir la absorbancia el sistema hace uso de la ecuación 2.2, comparando la transmitancia generada en el blanco E_i con la de la muestra E_t ; para la reflectancia es similar usando la ecuación 2.1.



Figura 3-8: Soporte de reflectancia



Figura 3-9: Botones principales de la interfaz Vision32

(1) Inicio de la medición (2) Obtención de la línea base (3) Paro de medición.

3.4 Equipo de fotoluminiscencia

Las mediciones de fotoluminiscencia se efectuaron en el laboratorio de Fotoluminiscencia del Centro de Investigaciones en dispositivos semiconductores del ICUAP con la ayuda de Gabriel Juárez; el equipo consta de una fuente de excitación por medio de un láser violeta de estado sólido B&W TEK (407 nm, 3.04 eV, 60 mW), las mediciones son efectuadas a temperatura ambiente. El ajuste experimental se puede observar en la Figura 3-10

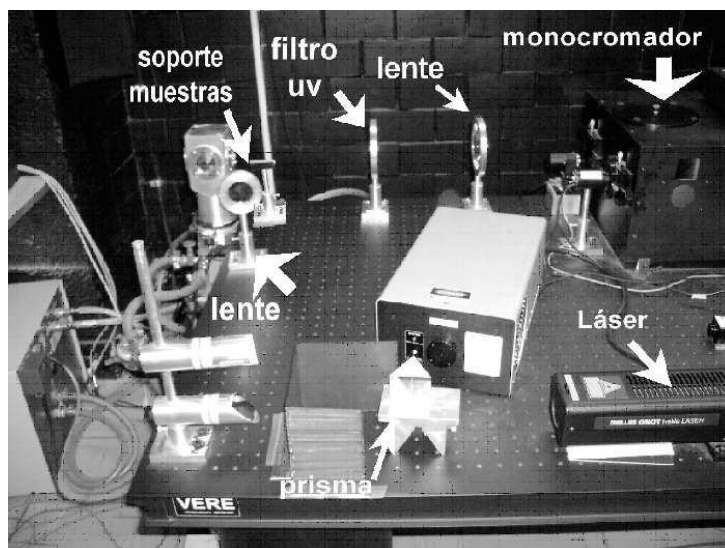


Figura 3-10: Equipo de fotoluminiscencia

Consta de una fuente de excitación por medio de un láser violeta de estado sólido B&W TEK (407 nm, 3.04 eV, 60 mW)

Las especificaciones del dispositivo de luminiscencia se encuentran en la Tabla 3-2

* Tipo de medición	* Fotoluminiscencia
* Fuente de excitación	* Láser violeta de estado sólido B&WTEK (407 nm, 3.04 eV, 60 mW)
* Barrido en longitud onda	* Monocromador medio metro Sciencetech modelo 9040 rejilla de 600 líneas/mm (rango máx. 200-1800 nm) paso típico 0.1 nm
* Detector	* Fotodiodo PIN Silicio (200-1100 nm)
* Adquisición de datos	* Amplificador Lock-In Thorlabs LIA-100 Chopper Thorlabs MC1000 Tarjeta de adq. datos Measurement-Computing PCI-DAS08 12bits
* Condiciones	* Típicas: 300 K; Detector: Si-HI; Rendijas 1.5 mm; Chopper: 195 Hz; Sensitividad: 60 dB; Rango: 400-1100 nm Paso: 0.1 nm; Espera: 100 ms; Lecturas: 500

Tabla 3-2: Especificaciones del dispositivo de luminiscencia

La medición de la fotoluminiscencia se describe de la siguiente manera

- La excitación del material se realiza haciendo incidir un haz láser de HeCd sobre la muestra, cuya línea de excitación fue de 407 nm, el láser pasa por un prisma que sirve para proyectarlo en una pantalla con un orificio que sirve para colimarlo, inmediatamente colocamos una lente la cual hace incidir el haz sobre la muestra que se encuentra en un soporte especial.
- Inmediatamente colocamos un filtro UV para que absorba la emisión del láser y evitar mediciones erróneas.
- Se coloca otro lente que dirige la señal luminiscente hacia el monocromador
- La señal dentro del monocromador se descompone en todas las longitudes de onda, que son detectadas por un fotomultiplicador o CCD que está conectado a una computadora

3.4 z-scan

El montaje z-scan (Figura 3-11) usado está constituido por un láser de 488 nm con una potencia de 10 mW, seguido por un retardador y un polarizador para controlar la intensidad del láser que incide sobre la muestra (Figura 3-12), una lente convergente con 5 cm de distancia focal se antepone a la muestra, la cual está sobre un riel que permite que se aleje y acerque al fotodetector, colocado a una distancia de 1.2 m de la lente, el fotodetector registra la intensidad de la transmitancia, señal que es llevada a una computadora para que sea graficada teniendo una salida de datos en un archivo *.xls para su posterior análisis. Anterior al fotodetector se colocó una apertura de 1 mm de diámetro.

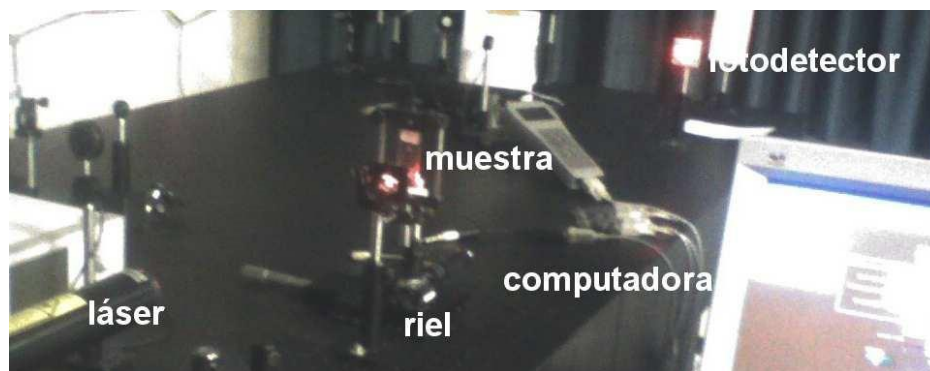


Figura 3-11: Ajuste experimental usado para la técnica z-scan
El haz es producido por un láser de 488 nm con una potencia de 10 mW

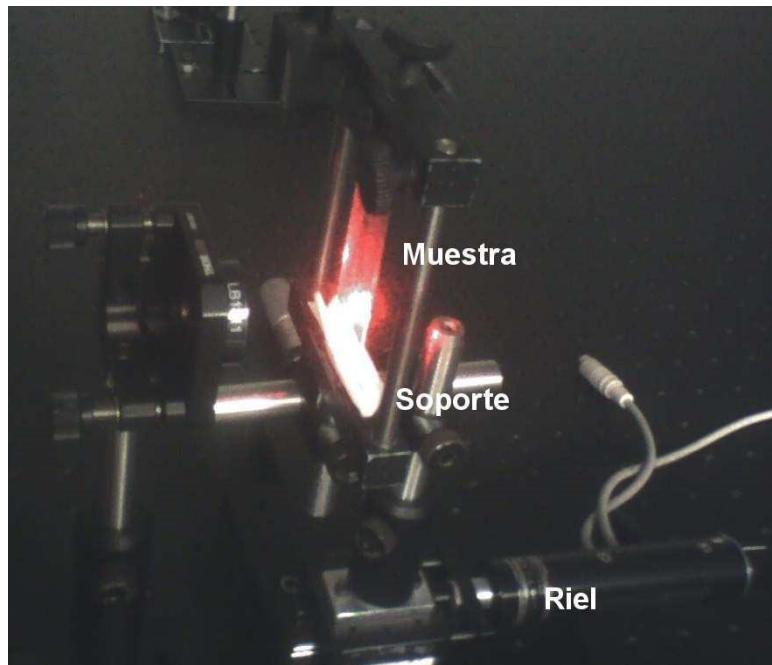


Figura 3-12: Soporte para muestra z-scan
Se observa el soporte para la muestra del material a caracterizar sobre el riel que desplaza a la muestra a lo largo de la línea de propagación del haz láser

4. Capítulo: Resultados experimentales

4.1 Absorbancia y transmitancia

La medición de la absorbancia se hizo por medio de un espectrómetro UV-VIS Unicam 3000, para ello se usaron doce concentraciones distintas de R6G inmersa en la matriz de Sílice:PMMA, por cada concentración se depositaron cinco muestras distintas en sustratos de vidrio. En la Figura 4-1 se muestra el espectro de absorbancia obtenido en un rango de 400 nm a 600 nm que corresponde a la región del visible, la línea continua corresponde al perfil de absorbancia del material de Sílice:PMMA sin dopar, las curvas representadas por líneas punteadas corresponden al perfil de absorbancia de la Sílice:PMMA dopada con diferentes concentraciones de R6G. la matriz de Sílice:PMMA sin dopante no presenta absorbancia, esto es debido a la elección de los materiales, el TEOS y el PMMA son transparentes en el visible, de tal manera que el PMMA fue usado para la fabricación de lentes de contacto entre otras cosas debido a su transparencia; también puede observarse que el perfil del espectro de absorbancia que se tiene en las muestras dopadas es idéntico al de la R6G disuelta en etanol, Figura 4.2; el perfil de la R6G tanto inmersa en la matriz de Sílice:PMMA como disuelta en etanol muestran un pico de absorbancia principal en los 530 nm y uno secundario en los 490 nm. Esto es importante porque el perfil de absorbancia de la R6G no es alterada al estar inmersa en el material de Sílice:PMMA.

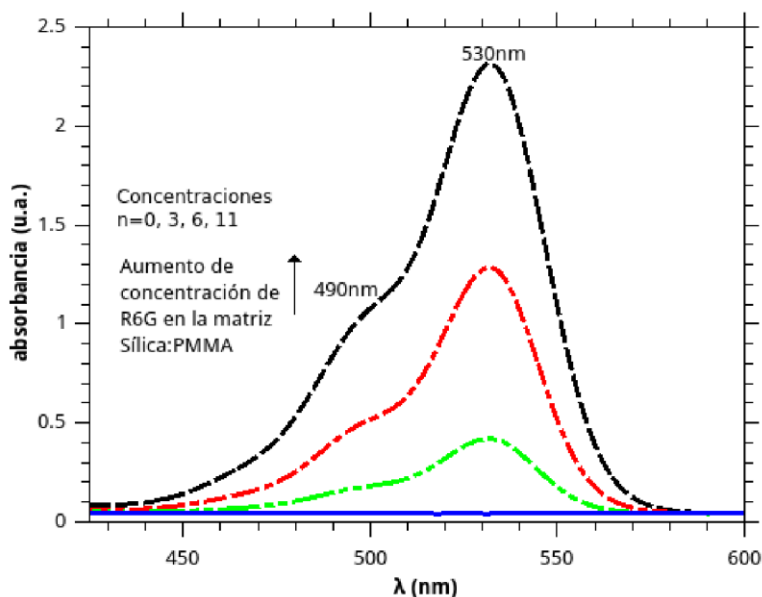


Figura 4-1: Perfil de absorción Silice:PMMA:R6G

La línea continua corresponde a la matriz de Silice:PMMA sin dopar la cual no presenta absorción. Los espectros representados con líneas punteadas corresponden a la Silice:PMMA dopada con diferentes concentraciones de R6G; conforme se incrementa la concentración de R6G la absorción aumenta. El espectro de absorción de la Silice:PMMA es similar al de la R6G en etanol, implicando que el material de Silice:PMMA no altera el perfil de absorción ni altera la formación de monómeros de la R6G en etanol. El número de concentración n indica que tanto se ha dopado la matriz de Silice:PMMA, sección 3.2

En la Figura 4-1¹⁰ se observa que al aumentar la cantidad de dopante también lo hace su absorción sin cambiar su perfil, de acuerdo a Lu y Penzkoper [54] el perfil y comportamiento de la absorción de la R6G sin saturación del medio (etanol) cumple con la ley de Beer-Lambert ($A = mcL$), que indica como la absorción A cambia al aumentar la concentración c del dopante, esto es importante debido a que se puede controlar la absorción del medio cambiando la concentración del dopante, la absorción molar del medio de Silice:PMMA m es constante debido a que depende de la matriz Silice:PMMA y esta de la síntesis que es la misma en todas las muestras. Por otro lado los dos picos observados a los 490 nm y 530 nm en el espectro de absorción de la Silice:PMMA pueden ser explicados molecularmente, el pico de absorción principal a los 530 nm es debido a monómeros de R6G y el secundario, a los 490 nm, a dímeros o multímeros. La R6G en etanol tiende a estar en monómeros y en agua la generación de multímeros es alta [54].

¹⁰ Esta figura se muestra también en el artículo del presente trabajo [26]

En la Figura 4.2 se observa el perfil de la R6G en etanol donde también se encuentran los picos en 490 nm y 530 nm, por lo que se mantiene el perfil de la R6G en etanol y en la matriz Sílice:PMMA

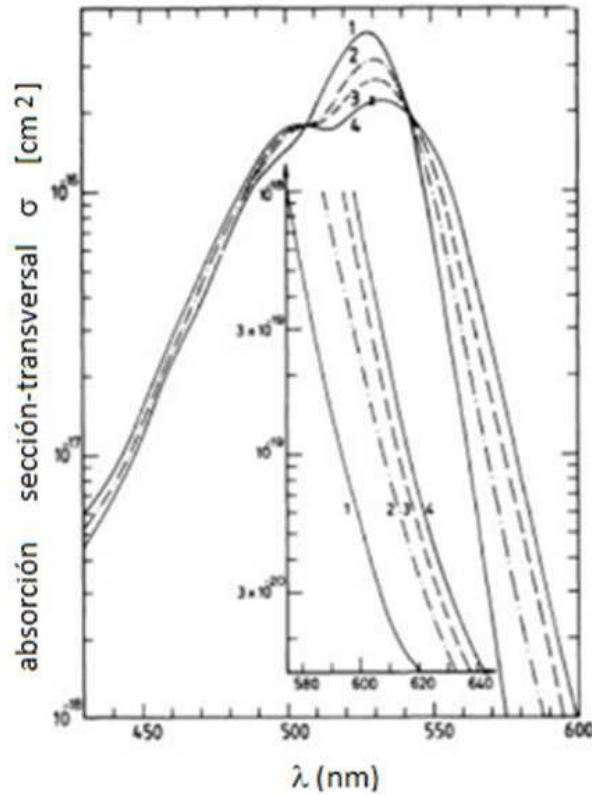


Figura 4-2: Perfil de absorbancia etanol:R6G

En el perfil de absorbancia de agua:R6G [54] el pico correspondiente a los 490 nm se vuelve más prominente en comparación al de etanol:R6G debido a la formación de multimeros de R6G, la formación de multimeros depende también de la saturación del medio

4.2 Reflectancia

La reflectancia fue medida usando el espectrómetro UV-VIS Espectronic Unicam 3000, en una región espectral que va desde los 400 nm hasta los 900 nm a 30°; para la obtención de los perfiles de reflectancia se midieron películas delgadas de Sílice:PMMA dopada con diferentes concentraciones de R6G sobre sustratos de vidrio; por cada concentración de R6G se crecieron cinco muestras.

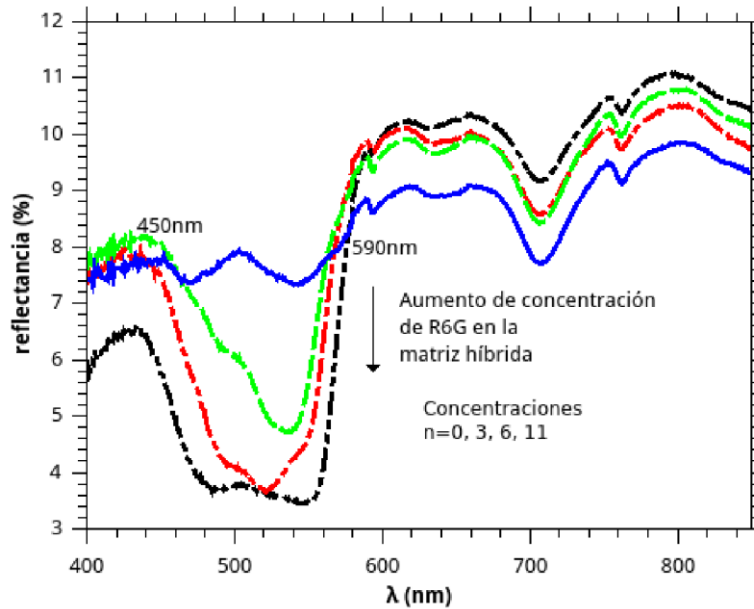


Figura 4-3: Perfil de de reflectancia a 30°

A mayor concentración de R6G se tiene un ensanchamiento en el perfil de la reflectancia comprendida entre 450 nm y 590 nm, debido a este comportamiento la Sílice:PMMA dopada con diferentes concentraciones de R6G puede ser usada como filtro. El número de concentración n indica que tanto se ha dopado la matriz de Sílice:PMMA, sección 3.2

La Figura 4.3¹¹ muestra el espectro de reflectancia a 30° de muestras de Sílice:PMMA sin dopar y dopada a diferentes concentraciones, observándose un ensanchamiento en la banda de reflectancia que comprende entre los 450 nm y 590 nm, a mayor cantidad de dopante más ancha es la banda y la reflectancia disminuye, esto es debido a que la banda de reflectancia se encuentra cercana al pico de absorbancia (530 nm), al aumentar la concentración también la absorbancia aumenta, por lo que una menor cantidad de luz es reflejada. Entre los 575 nm hasta los 850 nm el perfil no varía mucho con la variación de la concentración pero si en el porcentaje de luz reflejada, disminuyendo la reflectancia conforme aumentamos el dopante. La relación que tiene el ensanchamiento del perfil de reflectancia con respecto a la concentración de R6G dentro de la matriz de Sílice:PMMA permite tener el control del ancho del perfil por lo que el material puede ser usado como filtro.

¹¹ Esta figura se muestra también en el artículo del presente trabajo [26]

4.3 Fotoluminiscencia

Las muestras usadas para la medición de la fotoluminiscencia fueron cinco películas delgadas de la matriz Sílice:PMMA dopadas con la máxima concentración de R6G para ser comparadas con respecto al perfil de fotoluminiscencia generado por la R6G disuelta en etanol. Las mediciones de fotoluminiscencia se efectuaron en el laboratorio de Fotoluminiscencia del Centro de Investigaciones en dispositivos semiconductores del ICUAP con la ayuda de Gabriel Juárez; el equipo consta de una fuente de excitación por medio de un láser violeta de estado sólido B&W TEK (407 nm, 3.04 eV, 60 mW), los rangos espectrales para las mediciones fueron desde los 480 nm hasta los 800 nm.

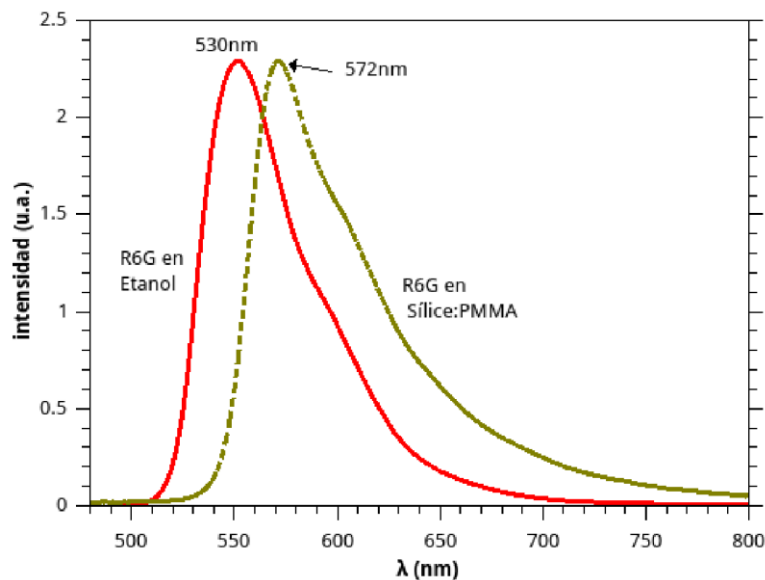


Figura 4-4: Comparativa de perfiles de luminiscencia

El espectro de fotoluminiscencia de la R6G inmersa en etanol mantiene un corrimiento en la longitud de onda donde se encuentra su pico máximo de emisión con respecto a la muestra de Sílice:PMMA, esto es debido a la diferencia de los estados energéticos de cada medio, sin embargo el perfil se mantiene

En la Figura 4-4¹² se observa la comparación del perfil de fotoluminiscencia producido por la matriz de Sílice:PMMA dopada con R6G contra el perfil correspondiente a la R6G disuelta en etanol. El espectro de fotoluminiscencia de la R6G inmersa en etanol tiene un pico en los 530 nm que es la misma de la absorción, en cambio, el espectro de fotoluminiscencia

¹² Esta figura se muestra también en el artículo del presente trabajo [26]

correspondiente a la R6G inmersa en la matriz Sílice:PMMA muestra un pico de máxima fotoluminiscencia a los 571.8 nm que corresponde al fotón absorbido con longitud de onda de 530 nm, y se muestra una pico secundario en el espectro de fotoluminiscencia en 600 nm que corresponde al fotón absorbido con longitud de onda de 490 nm.

El corrimiento al rojo del espectro de fotoluminiscencia correspondiente a la R6G inmersa en la matriz Sílice:PMMA se debe a la presencia del grupo metilo ($-NH_3$) en la matriz de PMMA y en la molécula de R6G, la matriz de PMMA rodea a la molécula de R6G interaccionando débilmente generando un cambio en los orbitales π de la R6G provocando este corrimiento, estas interacciones débiles también pueden observarse en el medio mismo por medio de las interacciones de la matriz de sílice y de PMMA, de acuerdo a lo discutido en la sección 1.6.3 y la reacción propuesta en la Figura 3-3, esto es, el corrimiento se produce debido a que la fotoluminiscencia es sensible al medio en el que se encuentra la molécula fluorescente [46]. Este corrimiento se ha observado también para la R6G dentro de una interface de sílice-agua [55] el cual es producido por la falta de movilidad de la molécula de R6G; esto es que el corrimiento del espectro de fotoluminiscencia es debido entre otros por la presencia del grupo metilo de la matriz de PMMA y el aumento de rigidez del medio debido a la matriz de sílica.

Debido a que la muestra de Sílice:PMMA sin dopante no presenta absorbancia tampoco se muestra un espectro de fotoluminiscencia, esto es, la matriz de Sílice:PMMA sin dopar no presenta fotoluminiscencia, de tal manera que no contribuye al espectro de la matriz Sílice:PMMA, por lo que el espectro de la Figura 4-4 corresponde solamente al dopante y no a la matriz de Sílice:PMMA. La razón de que el perfil de la fotoluminiscencia presente dos picos es la misma que la de la absorbancia, el pico principal es debido a la formación de monómeros y el secundario a los multímeros [56].

El conocimiento del espectro de fotoluminiscencia es de interés en el desarrollo de los láseres de colorantes [57]. También es necesario su conocimiento para ser usado en materiales destellantes para la detección y monitoreo de partículas aceleradas como los rayos cósmicos, la R6G es usada como material centellante debido a su fluorescencia [58]

4.4 z-Scan

Hasta ahora hemos observado que la matriz de Sílice:PMMA no altera la respuesta óptica lineal de la R6G, sin embargo es importante comprobar si hay una alteración en la respuesta no-lineal, recordemos que dicha respuesta está dada por los orbitales π deslocalizados que se producen en la molécula orgánica; si estos orbitales son alterados o eliminados puede alterarse o eliminarse la respuesta no-lineal que tienen los colorantes orgánicos. Para constatar si se mantiene una respuesta no-lineal de la R6G cuando está inmersa en la matriz de Sílice:PMMA hacemos uso de la técnica z-scan, la cual es muy usada para la medición del índice de refracción no-lineal, esto es su magnitud y su signo.

En la sección 2.2.1 vimos que la técnica se basa en la transformación de la fase que sufre un haz gaussiano cuando incide sobre un material no-lineal que se desplaza a lo largo del eje de propagación del haz, en posiciones cercanas a su cintura. A campo lejano se coloca una apertura y un fotodetector que registra una parte de la intensidad del haz saliente del material, supongamos que $n_2 < 0$ (véase ecuación 2.7) conforme la muestra se desplaza hacia el foco del haz el camino óptico del haz disminuye debido al cambio de índice de refracción, haciendo que en la salida del haz se colime por lo que se registrará una mayor intensidad en el fotodetector, observándose un aumento en el trazo z-scan, al pasar el foco del haz el haz diverge produciendo una disminución de la intensidad que registra el fotodetector.

El análisis del índice de refracción no-lineal se hizo a distintas concentraciones de R6G dentro de una matriz híbrida en una celda de cuarzo de 1mm de cavidad, se inició con la máxima concentración de colorante equivalente a 0.012 mol de R6G por cada mol de TEOS; sin embargo la luz láser era absorbida por el material de tal manera que su transmitancia era casi nula, aun quitando el polarizador del ensamble experimental; posteriormente se probó con un láser azul de 488 nm sin observarse cambio alguno en la respuesta del material pues seguía sin transmitancia.

Para saber que la alineación era correcta se usó una muestra de R6G disuelta en etanol dentro de una celda de cuarzo de cavidad de 1 mm, el resultado se observa en la Figura 4-5 constatando la correcta alineación de la

óptica¹³, además que se obtuvo el perfil de transmitancia de la R6G para compararse con la respuesta de la matriz de Sílice:PMMA, el perfil observado en la Figura 4-5 corresponde a una respuesta no-lineal negativa como se había comentado en la sección 2.2.1.

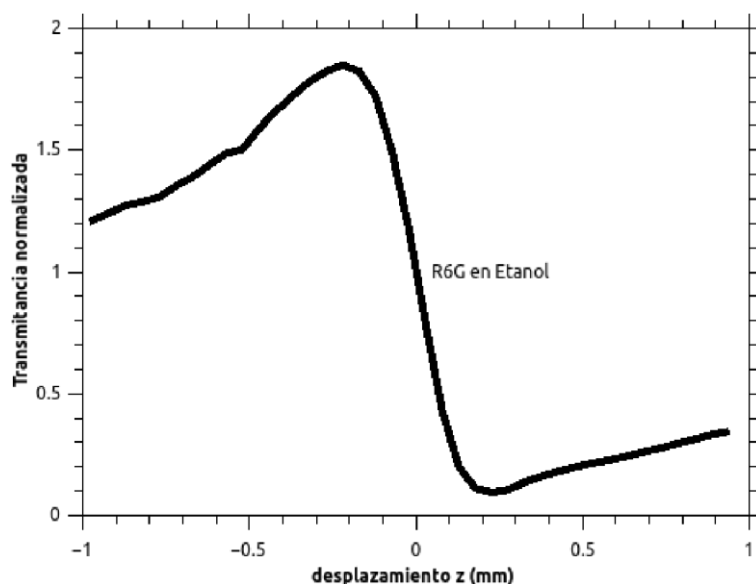


Figura 4-5: Perfil de respuesta z-scan R6G en etanol
La R6G fue disuelta en etanol dentro de una celda de cuarzo de cavidad de 1 mm medido mediante un láser de 488 nm

Una vez que hemos asegurado la correcta alineación se llevó a cabo la caracterización de una muestra de la matriz de Sílice:PMMA sin dopar con el láser de 488 nm, el resultado mostrado en la Figura 4-6 es interesante pues muestra que existe una respuesta no-lineal de la matriz de Sílice:PMMA debida al PMMA, otros autores han reportado esta respuesta no-lineal del PMMA [59, 60], el perfil corresponde a una respuesta no-lineal de la matriz polimérica de PMMA.

Esto es importante puesto que la matriz de Sílice:PMMA no tiene absorbancia lineal en el visible, sin embargo se ha comprobado que si tiene comportamiento no-lineal sin necesidad de un colorante orgánico, esta respuesta no-lineal de la matriz de PMMA está dada por la formación de orbitales π .

¹³ Agradezco a Antonio Morales Hernández del laboratorio de fotónica por la gran ayuda prestada para corroborar que la falta de respuesta óptica no era debida a una mala alineación

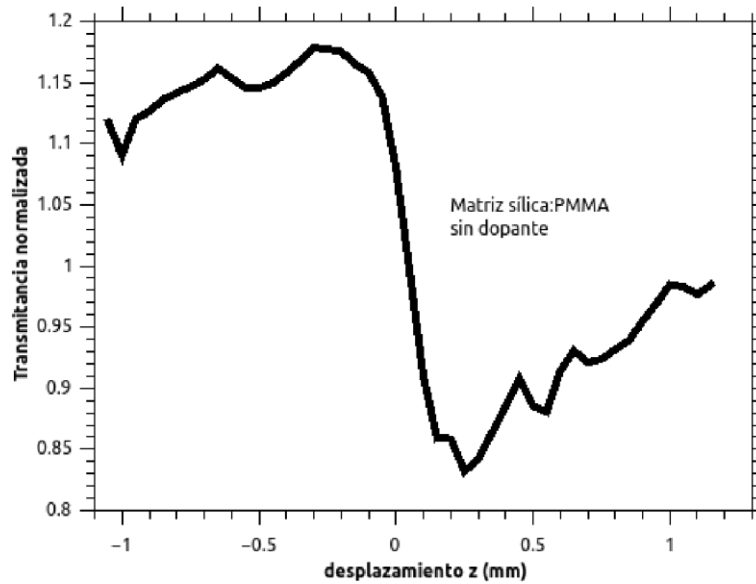


Figura 4-6: Perfil de transmitancia z-scan Sílice:PMMA

Perfil de transmitancia normalizada por z-scan de una matriz de Sílice:PMMA sin dopante dentro de una celda de 1 mm de cavidad con un láser de 488 nm, la respuesta no lineal es debida al PMMA

Se hizo la medición de la matriz de Sílice:PMMA dopada con R6G, el perfil de la transmitancia se muestra en la Figura 4-7¹⁴ bajo las mismas condiciones que las anteriores, se observa un comportamiento no-lineal mayor al que se presenta con respecto a la matriz de Sílice:PMMA sin dopar, por lo que la presencia de dicha matriz no inhibió la respuesta no-lineal negativa de la R6G, puesto que también la matriz por sí misma presenta respuesta no-lineal negativa.

¹⁴ Esta figura se muestra también en el artículo del presente trabajo [26]

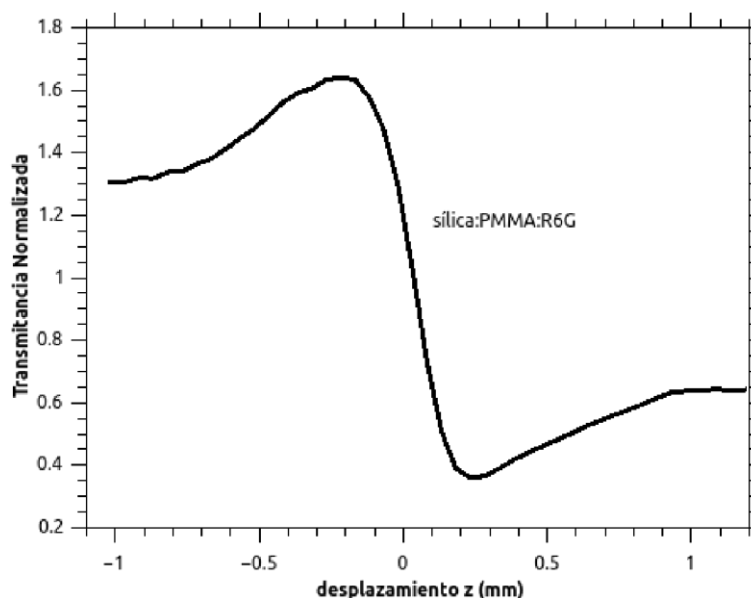


Figura 4-7: Perfil de transmitancia z-scan Sílice:PMMA:R6G
El material Sílice:PMMA:R6G presenta respuesta no-lineal negativa la cual es debida a la R6G

Hemos observado que la matriz de Sílice:PMMA por sí misma tiene comportamiento no-lineal negativo, y cuando es dopada con R6G no se inhibe el comportamiento no-lineal del colorante orgánico, por lo que ahora es necesario hacer una comparación del comportamiento de la R6G disuelta en etanol y de la R6G inmersa en la matriz de Sílice:PMMA; para ello se utiliza una misma cantidad de R6G correspondiente a 0.006 mol de R6G por mol de TEOS, disuelta en un mismo volumen de etanol y de Sílice:PMMA. El trazo z-scan formado por cada muestra puede verse en la Figura 4-8, donde la línea punteada representa la respuesta no-lineal de la matriz de Sílice:PMMA dopada con R6G, y la línea continua representa la respuesta no-lineal de la R6G disuelta en etanol. Se observa que la respuesta no-lineal generada por la matriz Sílice:PMMA es mayor a la que tiene cuando está disuelta en etanol, esto es debido a que también la matriz Sílice:PMMA por sí misma provee una respuesta no-lineal negativa debida a la matriz de PMMA, tal como se observó en la Figura 4-6, de tal manera que se amplifica la respuesta de la R6G cuando está inmersa en la matriz de Sílice:PMMA.

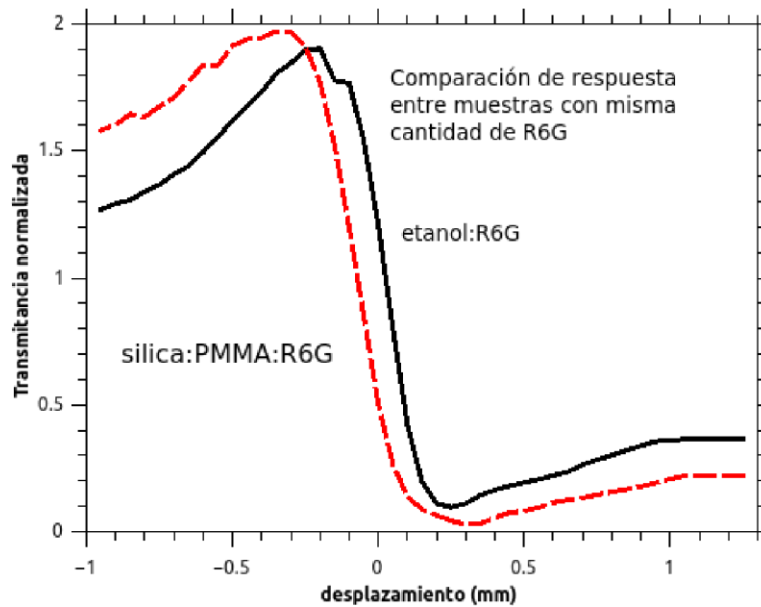


Figura 4-8: Comparación de respuesta entre muestras con la misma cantidad de R6G

La línea punteada corresponde al comportamiento de la R6G en la matriz Silicio:PMMA, y la línea continua en etanol. Se observa una amplificación en la línea 1 debida a la matriz de PMMA, la cual se observó que también produce una pequeña respuesta de acuerdo a la Figura 4-6

Las propiedades no lineales han sido observadas en colorantes orgánicos que contienen electrones π conjugados, debido a su alta polarizabilidad [22], por lo que se han incorporado en materiales híbridos orgánico-inorgánico con los cuales se han producido una gran variedad de dispositivos comerciales. El anfitrión también contribuye a mejorar la magnitud de las características no lineales de tercer orden.

La Tabla 4-1 lista algunos híbridos orgánico-inorgánicos que se han usado para tales fines, podemos observar un gran uso de la matriz de SiO_2 , además de PMMA y R6G como colorante orgánico. La síntesis de estos materiales orgánico-inorgánico para producir efectos no-lineales de tercer orden se produce mediante la combinación de segmentos orgánicos e inorgánicos de tamaño nanométrico, y la posibilidad de incorporar altos niveles de dopaje de las nanopartículas. Este tipo de materiales se puede preparar fácilmente mediante la ruta de sol-gel, de tal manera que se han logrado producir películas transparentes de buena calidad.

Cromoforo	Matriz	Característica no-lineal
DR1	TEOS [61]	$n_2 = -2.37 * 10^{-5} cm^2 W^{-1}$
R6G	$SiO_2 - TiO_2$ [62]	$\chi^{(3)} = 10^{-9} esu$
Ioduro de 4-dimetilamino -N-metil-4-stilbazolium	SiO_2 [63]	$\chi^{(3)} = 4 - 5 * 10^{-14} esu$
Colorantes de pseudisocianina (PIC)	SiO_2 [64]	$\chi^{(3)} = 10^{-7} esu$
Bromuro de 1,1'-dietil -2,2'-cianina	SiO_2 [65]	$\chi^{(3)} = 5 * 10^{-7} esu$
Diotileno y Ftalocianina	$SiO_2 + PMMA$ [66]	$\chi^{(3)} = 10^{-11} esu$

Tabla 4-1: Ejemplos de híbridos no-lineales de 3er orden

Como resumen de los resultados anteriores se enuncia:

- El material Sílice:PMMA por sí mismo tiene respuesta no-lineal.
- El material Sílice:PMMA no inhibe la respuesta no-lineal del dopante orgánico, en este caso R6G.
- El material Sílice:PMMA amplifica la respuesta no-lineal de la R6G.

4.5 SEM

Por medio del SEM observamos la geometría superficial de las películas para ver si existe algún defecto o si la película es homogénea, en este caso en la Figura 4-9¹⁵ se observan las fotografías correspondientes a la matriz Sílice:PMMA bajo dos concentraciones distintas de dopante, una con una razón molar de TEOS:R6G de 1 : 0.001 (cuadros 1,2) y de 1 : 0.006 (cuadros 3,4); las ampliaciones son de 500x para 1 y 3, y de 3000x para 2 y 4. Ambas muestras son homogéneas y no presentan fracturas en la escala de 50 μm y 5 μm , esto es debido a que la matriz polimérica PMMA hace que la matriz Sílice:PMMA sea más flexible de tal manera que permite el paso de las moléculas del solvente durante la etapa de evaporación del proceso sol-gel. Esta homogeneidad del material lo hace adecuado para aplicaciones ópticas.

¹⁵ Esta figura se muestra también en el artículo del presente trabajo [26]

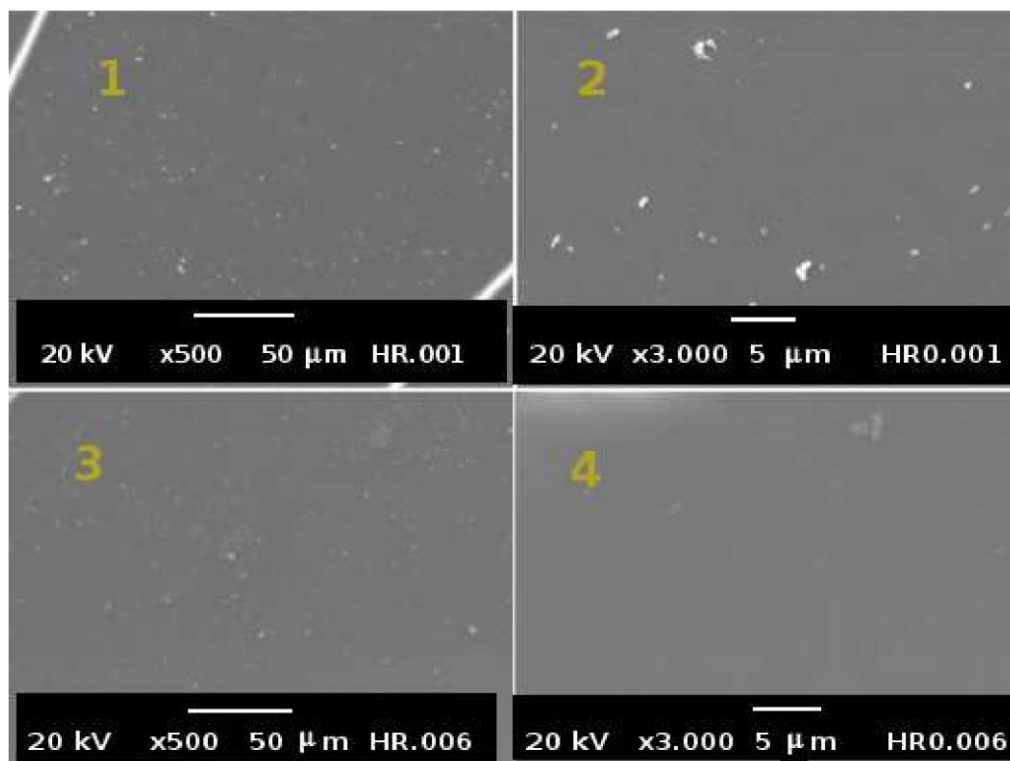


Figura 4-9: SEM de muestras Sílice:PMMA:R6G

El material es homogéneo y sin fracturas, en la primer fila (1,2) se tiene la micrografía de la matriz de Sílice:PMMA dopada con una concentración de R6G correspondiente a la razón molar TEOS:R6G de 1 : 0.001 a 500x de aumento, y la segunda fila (3,4) con una razón molar TEOS:PMMA de 1 : 0.006 a 3000x de aumento, la matriz dopada se presenta homogénea y sin fracturas en las escalas de 50 μ m y 5 μ m

5. Capítulo: Conclusiones

Se logró sintetizar una matriz de Sílice:PMMA a temperatura ambiente por medio de la técnica sol-gel, el material resultante fue dopado con diferentes concentraciones molares de R6G con respecto a los moles de TEOS, las cuales van desde 0 hasta tener una concentración de 0.011 mol de R6G por mol de TEOS. No se observaron fracturas de las películas en escalas de 5 μm y 50 μm

La matriz obtenida dopada con R6G mantiene la absorbancia en 530 nm de la R6G presentada cuando está inmersa en etanol.

El control de la absorbancia depende de la cantidad de dopante, para lo que se observó con números de concentración de $n = 0,3,6,11$ de R6G dados en términos de 0.001 mol de R6G por cada mol TEOS $c = 0.001v_{TEOS}n$.

La matriz de Sílice:PMMA al no cambiar las propiedades ópticas de moléculas solubles en etanol puede ser usada como medio de caracterización de colorantes orgánicos que aún no se conozcan sus espectros, esto puede ser debido a que se encuentren en estado líquido o polvos lo cual hace difícil su caracterización.

Además, al permitir colorantes como dopantes lo hace factible ser usado como OLED, medio laser, etc.

Se observó una respuesta no-lineal negativa de la matriz Sílice:PMMA, y una amplificación de la respuesta no-lineal de la R6G inmersa en la matriz Sílice:PMMA que se plantea como trabajo a futuro.

Apéndice A:

Medidas de seguridad

Medidas de seguridad: Los colorantes orgánicos son sustancias peligrosas para la salud si se inhalan, ingieren o entran en contacto con la piel por lo tanto se deben de tomar las siguientes precauciones:

- Evitar el contacto directo con la piel.
- Evitar la inhalación de vapores y polvos.
- Usar guantes adecuados.
- Protección para los ojos y cara.
- Usar bata de laboratorio y zapatos antiderrapantes.

Limpieza: es de suma importancia que el laboratorio esté limpio para evitar contaminar los reactivos, así mismo el material debe estar lavado para evitar la contaminación cruzada, y las pipetas deberán usarse sólo una por reactivo.

Apéndice B: Abreviaturas

MMA Metilmetacrilato, $C_5H_8O_2$, monómero que produce PMMA.

NaOH Hidróxido de sodio, es usado como base química.

HCl Ácido clorhídrico.

PMMA Polimetilmetacrilato, polímero generado por la polimerización del monómero MMA.

R6G Rodamina 6G, colorante orgánico usado como dopante.

TEOS Tetraetilortosilicato, precursor, fórmula química $Si(OC_2H_5)_4$

TMSPM 3-trimetoxisilpropilmetilmetacrilato, usado como agente acoplante entre el MMA y el TEOS.

Referencias

- [1] Antonio Doménech, María Teresa Doménech-Carbó, Cristina Vidal-Lorenzo, and María Luisa Vázquez de Agredos-Pascual. Insights into the maya blue technology: greenish pellets from the ancient city of la blanca. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(3):700–703, 2012.
- [2] Antonio Doménech-Carbó, María Teresa Doménech-Carbó, Cristina Vidal-Lorenzo, María Luisa Vázquez de Agredos-Pascual, Laura Osete-Cortina, and Francisco M Valle-Algarra. Discovery of indigoid-containing clay pellets from la blanca: significance with regard to the preparation and use of maya blue. *Journal of Archaeological Science*, 41:147–155, 2014.
- [3] Inees MV Leitaó and J Sergio Seixas de Melo. Maya blue, an ancient guest-host pigment: Synthesis and models. *Journal of Chemical Education*, 90(11):1493–1497, 2013.
- [4] Antonio Doménech, María Teresa Doménech-Carbó, and María Luisa Vázquez de Agredos-Pascual. From maya blue to maya yellow: a connection between ancient nanostructured materials from the voltammetry of microparticles. *Angewandte Chemie*, 123(25):5859–5862, 2011.
- [5] Antonio Doménech, María Teresa Doménech-Carbó, Laura Osete-Cortina, and Noemí Montoya. Application of solid-state electrochemistry techniques to polyfunctional organic-inorganic hybrid materials: The maya blue problem. *Microporous and Mesoporous Materials*, 166:123–130, 2013.
- [6] J.J. Ebelmen, 1846.
- [7] Cossa A. Il nuovo cemento, 1870.
- [8] Matijevic E. Monodisperse solloids. *Conference presented at the University the Bordeaux I*, page France, Jun 1987.

- [9] Roy R. ninguno. *J AMER. Cera. Soc.*, 39:145, 1956.
- [10] Ebelmen M. ninguno. *Ann Chim Phys*, 16:129, 1846.
- [11] W.Geffcken and E. Berger. Patente alemana, May 1939.
- [12] Kodak Pathe Guestaux C. French patent, Jun 1978.
- [13] T. Morimoto F. Ginji, T. Yoneda. Novel functioning of glass by wet coating process: Part(i) water-repellent glass. *New Glass*, 11[2]:49–56, 1996.
- [14] T. Morimoto H. Tomonaga. New functioning of glas by wet coating process: Part (ii) ultraviolet rays shielding glass. *New Glass*, 12[1]:61–67, 1989.
- [15] D. R. Ulrich L. L. Hench. Ultrastructure processing of ceramic, glasses, and composites. *jonh Willey and Sons, Inc.*, 1984.
- [16] Guido Kickelbick. Hybrid materials–past, present and future. *Hybrid Materials*, 1(1), 2014.
- [17] Rosaria Ciriminna, Alexandra Fidalgo, Valerica Pandarus, Franc?ois Be?land, Laura M Ilharco, and Mario Pagliaro. The sol–gel route to advanced silicabased materials and recent applications. *Chemical reviews*, 113(8):6592– 6620, 2013.
- [18] Michael Stuart Weaver and Julia J Brown. Three stack hybrid white oled for enhanced efficiency and lifetime, August 12 2013. US Patent App. 13/964,549.
- [19] Karl-Heinz Haas, Sabine Amberg-Schwab, and Klaus Rose. Functionalized coating materials based on inorganic-organic polymers. *Thin Solid Films*, 351(1):198–203, 1999.
- [20] D. Avnir, S. Braun, O. Lev, D. Levy, and M. Ottolenghi. Sol-gel optics, processing and applications. *Dordrecht*, 351:539, 1994.
- [21] P. G. Romero and C. Sanchez. *Functional Hybrid Materials*.
- [22] Guido Kickelbick. *Hybrid Materials*.
- [23] R. W. hunt. Measuring color. *Ellis Horwood Series in Applied Science and Industrial Technology*, 26, 1987.
- [24] Bartl et.al. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:10826, 2004.
- [25] Bartl et.al. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:10826, 2004.
- [26] J Lima-Gutiérrez, R Palomino-Merino, ML Arroyo Carrasco, E Rubio-Rosas, and VM Castaño. Nonlinear optical properties of a mma-silica nanohybrid material doped with rhodamine 6g. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 2013.

- [27] G. A. Camacho Bragado. Crecimiento de películas delgadas de $\text{TiO}_2:\text{Co}^{+2}$, mediante el método sol-gel.
 - [28] Matejevic E. In *ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites*. L.L. Hench et D.R. Ulrich Eds., page 334, Wiley, New-York 1984.
 - [29] Gaur D.P. Bradley D.C. Mehotra R.C. *Metal alkoxides*. Academia Press, 1978.
 - [30] Carter D.G Bradley D.C., 1961.
 - [31] Yoldas B.E., 1986.
 - [32] GJ Hruza BR Moody, JE McCarthy. *Dermatologic surgery*, 29:997–1000, 2003.
 - [33] KA Arndt Alexiades-Armenakas M.R, JS Dover. *J.Am.Acad.Dermatol*, 58:719– 737, 2008.
 - [34] LM ODO M Lapidoth, MEY ODO. ninguno. *Dermatologic surgery*, 34:1048– 1053, 2008.
 - [35] E Thiel R Bornemann, U Lemmer. ninguno. *Opt.Lett.*, 31:1669–1671, 2006.
 - [36] X Li H Yang Y Zhang T Li, Z Zhuo. *Chin.Opt.Lett*, 5:175–177, 2007.
 - [37] KE De-qiang, X D. *Optical Communication Technology*, 1, 2005.
 - [38] Yin-Nian LIU Ning DAI Jian-Yu W Gang WU, Chun-Lai LI. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 3, 2007.
 - [39] P Belleville-M Popall C Sanchez, B Julián. *Journal of Materials Chemistry*, 15:3559–3592, 2005.
 - [40] GW Scherer CJ Brinker. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, 1990.
 - [41] Hisataka Kataoka, Tetsuo Kitano, Toshiki Takizawa, Yuichi Hirai, Takayuki Nakanishi, and Yasuchika Hasegawa. Photo-and thermo-stable luminescent beads composed of eu (iii) complexes and pmma for enhancement of silicon solar cell efficiency. *Journal of Alloys and Compounds*, 601:293–297, 2014.
 - [42] Nana Ma, Likai Yan, Wei Guan, Yongqing Qiu, and Zhongmin Su. Theoretical investigation on electronic structure and second-order nonlinear optical properties of novel hexamolybdate-organoimido-(car) borane hybrid. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(16):5605–5612, 2012.
 - [43] J Shinar B Choudhury, R Shinar. *J.Appl.Phys*, 96:2949, 2004.
-

- [44] D Klotzkin-I Papautsky A Pais, A Banerjee. *Lab on a Chip*, 8:794–800, 2008.
- [45] Jacques I. Pankove. Optical processes in semiconductors. *Dover Publications, Inc, New York*, 1971.
- [46] Bernard Valeur and Mário Nuno Berberan-Santos. *Molecular fluorescence: principles and applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- [47] R Vogel, P Meredith, MD Harvey, and H Rubinsztein-Dunlop. Absorption and fluorescence spectroscopy of rhodamine 6g in titanium dioxide nanocomposites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60(1):245–249, 2004.
- [48] MALVIN CARL Teich and BEA Saleh. Fundamentals of photonics. *Canada, Wiley Interscience*, page 3, 1991.
- [49] Mansoor Sheik-Bahae, Ali A Said, and Eric W Van Stryland. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements. *Optics letters*, 14(17):955–957, 1989.
- [50] Mansoor Sheik-Bahae, Ali A Said, T-H Wei, David J Hagan, and Eric W Van Stryland. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 26(4):760–769, 1990.
- [51] A Penzkofer M Thalhammer. *Appl.Phy. B*, 32:137–143, 1983.
- [52] A Penzkofer W Leupacher. *Appl.Phy. B*, 36:25–31, 1985.
- [53] J Almaral E Rubio, 2005.
- [54] Y. Lu and A. Penzkofer, 1986.
- [55] Zhe Chen, Yao-Ji Tang, Tang-Tang Xie, Ying Chen, and Yao-Qun Li. Fluorescence spectral properties of rhodamine 6g at the silica/water interface. *Journal of fluorescence*, 18(1):93–100, 2008.
- [56] W. Leupacher A. Penzkofer. Fluorescence behaviour of highly concentrated rhodamine 6g solutions. *Journal of Luminescence*, 37:61–72, 1987.
- [57] R Sasai, N Iyi, T Fujita, FL Arbeloa, VM Martinez, K Takagi, et al., 2004.
- [58] M Nikl, N Solovieva, K Apperson, D Birch, and A Voloshinovskii, 2005.
- [59] Rusal M. Hussan, Zainab F. Mahdi, and Rawaa A. Faris. Nonlinear optical properties of pmma composites using z-scan technique. *Iraqi J. Laser*, 2, 2013).
- [60] P Poornesh, Pramod K Hegde, G Umesh, MG Manjunatha, KB Manjunatha, and AV Adhikari. Nonlinear optical and optical power limiting studies on a new thiophene-based conjugated polymer in

solution and solid pmma matrix. *Optics & Laser Technology*, 42(1):230–236, 2010.

- [61] Rosso et.al. *J. non-Cryst. Solids*, 342:140, 2004.
- [62] Zhang et.al. *Proc. SPIE*, 3171:302, 1998.
- [63] M. Nakamura et.al. *J. Non-Cryst. Solids*, 135:1, 1991.
- [64] Wanabe et.al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 19:257, 2000.
- [65] Zhou et.al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 19:803, 2000.
- [66] Gall et.al. *Proc. SPIE*, 2288:372, 1994.