

Películas de silicio dopadas con cristal líquido y rojo de metilo que presentan propiedades ópticas no lineales con potencial aplicación en optoelectrónica

Virginia F. Marañón-Ruiz

Departamento de Ciencias de la Tierra y de la Vida

Jesús Castañeda-Contreras, Miguel Mora-González, Héctor Pérez Ladrón de Guevara, Roger Chiu-Zarate*

Departamento de Ciencias Exactas y Tecnología Centro Universitario de los Lagos, Universidad de Guadalajara
Paseos de la Montaña 1144, Col. Paseos de la Montaña, Lagos de Moreno, Jalisco México

Dora E. Ledesma-Carrión, Lucía Tellez-Jurado

Departamento de Ingeniería en Metalurgia, Escuela Superior de Ingeniería Química e Ingeniería Eléctrica
Instituto Politécnico Nacional

U.P. A. López Mateos Mateos, Zacatenco, México D.F.

(Recibido: 30 de agosto de 2010; Aceptado: 26 de noviembre de 2010)

En este trabajo presentamos la síntesis de materiales híbridos de SiO_2 mediante la técnica de sol-gel dopados con rojo de metilo cristal líquido (4'-*n*-pentil-4-cianobifenilo) y Triton X-100. Estos materiales composites fueron utilizados para preparar películas en celdas de vidrio. Las películas presentan un índice de refracción no lineal, cuyos cambios fueron estudiados mediante la técnica de barrido en Z. La capacidad de estas películas para actuar como filtros no lineales de contraste de fase es demostrada experimentalmente.

Palabras clave: Sol-Gel; Técnica de barrido en Z; Propiedades ópticas no lineales

In this work we present the synthesis of SiO_2 sol-gel hybrid materials doped with azo-dye methyl red, liquid crystal 4'-*n*-pentyl-4-cyanobiphenyl and surfactant Triton X-100. The composite materials were used to prepare silica films into the sandwich glass-cell. Nonlinear refraction index changes on these films were studied with the Z-scan technique. The ability of these films to act as a nonlinear phase contrast filter is demonstrated experimentally.

Keywords: Sol-Gel; Z-scan technique; Nonlinear optical properties

1. Introducción

La técnica sol-gel permite el desarrollo de materiales híbridos cuyas propiedades los hacen particularmente interesantes para aplicaciones ópticas. Al mezclar fragmentos orgánicos e inorgánicos a nivel molecular, es posible la síntesis de organo-polysilsesquioxanos, con una red tridimensional bien definida debido a la presencia de enlaces covalentes [1,2]. La incorporación de dopantes ópticamente activos en la matriz sol-gel permite el diseño de una variedad de nuevos materiales no lineales con potenciales aplicaciones en láseres sintonizables y sensores ópticos [3,4]. Algunos dopantes que se utilizan comúnmente son Co(II), Eu(III), Tb(III), RuBPy, CdS, acridina naranja, acridina amarilla, naranja de metilo y rojo de metilo (RM) [4].

El RM es un colorante fotosensitivo [4], el cual ha sido usado como agente dopante en la preparación de materiales poliméricos. Se ha demostrado que el RM es capaz de transferir propiedades ópticas no lineales (NL) al material polimérico que lo contiene. Cuando el RM es previamente mezclado con moléculas de cristal líquido (CL), las propiedades ópticas NL del CL se incrementan de manera significativa [5,6]. Estas propiedades NL han sido estudiadas y aprovechadas por múltiples investigadores

alrededor del mundo, desarrollando aplicaciones en dispositivos fotónicos tales como filtros ópticos NL y moduladores de luz, entre otros [7, 8].

En el presente trabajo se muestra la síntesis de materiales híbridos por condensación de tetraetoxisilano (TEOS), RM, CL 4'-*n*-pentil-4-cianobifenilo (5CB) y el surfactante Tritón X-100 (TX-100). Las diferentes mezclas son caracterizadas utilizando espectroscopía infrarroja, además se caracteriza el comportamiento NL mediante el uso de la técnica de barrido en Z. Los resultados experimentales demuestran la capacidad de este material para funcionar como un filtro no lineal de contraste de fase (CF).

2. Materiales y métodos

Los reactivos tetraetoxisilano (TEOS), RM, CL 4'-*n*-pentil-4-cianobifenilo (5CB) y el surfactante Tritón X-100 (TX-100) son de la marca Aldrich Co. y se emplearon sin previa purificación. Las diferentes mezclas son caracterizadas utilizando espectroscopía ultravioleta (UV-vis) y espectroscopía infrarroja (FTIR), además se caracteriza el comportamiento NL mediante el uso de la técnica de barrido en Z. Los resultados experimentales permitirán ver la capacidad de este material para funcionar como un filtro no lineal de contraste de fase (CF). Para

*rchiu@culagos.udg.mx

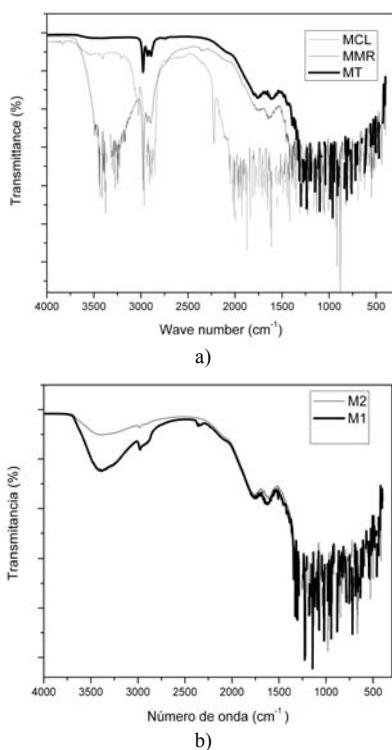


Figura 1. Espectro de FTIR de las muestras MMR, MCL y MT.

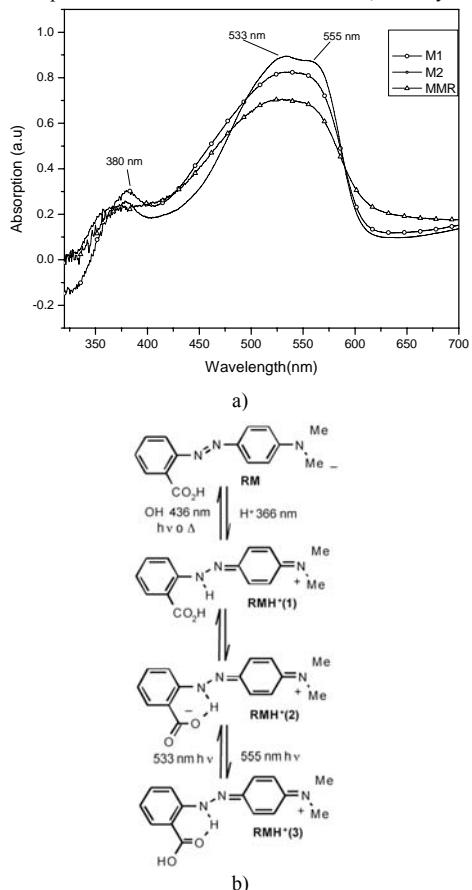


Figura 2. a) Espectros UV-Vis de los híbridos M1 y MMR. b) Especies involucradas en el equilibrio ácido-base.

medir la respuesta NL de las muestras se utilizó la técnica de barrido en Z [9]. La técnica de barrido en Z es capaz de medir los cambios en el índice de refracción, así como el signo de la no linealidad del material bajo estudio, los cuales pueden ser cuantificados de manera simple sin la necesidad de cálculos complejos. Esta técnica utiliza un haz láser gaussiano para excitar la muestra. Durante este proceso, los fotones son absorbidos por los átomos del material, dando lugar a dos tipos de absorción: lineal y NL. El cambio en el índice de refracción del material, el cual está asociado con la absorción NL es:

$$n = n_0 + n_2/2/E^2 \quad (1)$$

Donde n_0 es el índice de refracción lineal, n_2 es el índice de refracción no lineal y E^2 es la intensidad del campo aplicado. Para realizar la técnica de barrido en Z se empleó el arreglo experimental descrito en la literatura [9], en el experimento se empleó un láser He-Ne (633 nm) con 4 mW para bombardear las muestras y una lente focal de 5 cm. En donde para calcular la longitud de Rayleigh se utilizó la siguiente relación: $Z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda$.

Para demostrar el funcionamiento de las muestras como filtros NL de CF, se utilizó el arreglo experimental mostrado en la figura 7. Un láser de He-Ne linealmente polarizado de 12 mW de potencia y 633 nm de longitud de onda fue utilizado como fuente de luz. Debido a que el contraste de la imagen está determinado por el valor (< 1) del factor de llenado [10], el cual está definido como la razón que existe entre el área del objeto y el área total de iluminación. Un arreglo de lentes positivas se utilizó para expandir el diámetro del haz y así obtener un contraste óptimo. La muestra NL se colocó en el plano de Fourier de la lente de salida (L4). Para capturar las imágenes de CF se utilizó una cámara CCD.

3. Materiales y métodos

3.1. Preparación de los materiales híbridos

La matriz sililada se preparó utilizando una mezcla de 0.17 mol de H₂O y 0.044 mol de HCl, a ésta mezcla se le agregó 0.192 mol de TEOS disuelto en 0.192 mol de EtOH. La reacción se mantuvo en reflujo durante una hora y después se mantuvo en agitación constante durante 24 h a temperatura ambiente.

Para conocer la interacción individual de cada dopante con la matriz sililada se preparó un grupo de 3 muestras, utilizando el procedimiento mencionado anteriormente, a cada muestra se le asignó una etiqueta correspondiente a los componentes involucrados. En la tabla 1 se muestran cada una de las concentraciones utilizadas para cada una de las siguientes muestras: Muestra Roja de Metilo (MMR), Muestra Cristal Líquido (MCL), Muestra TEOS (MT), M1 (TEOS+TX-100+MR) y M2 (TEOS+TX-100+MR+CB5).

Tabla 1. Nomenclatura y concentración de las mezclas utilizadas.

Muestras	TEOS	RM (0.02M)	CL	TX-100
MMR	5 mL	1 mL	-	-
MT	0.1 mL	-	-	0.016 g
MCL	0.1 mL	-	0.016 g	-
M1	5 mL	1 mL	-	0.016 g
M2	5 mL	1 mL	0.016 g	0.016 g

3.2. Caracterización óptica lineal

En la figura 1a se muestra el espectro de FTIR para las muestras en donde están inmersos en la matriz sililada el MR, CB5 y TX-100, se obtuvieron las muestras: MMR, MCL y MT respectivamente. La muestra MMR presenta una banda de absorción ensanchada alrededor de los $3015-3652\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a los enlaces hidroxilos (O-H), característica del grupo ácido carboxílico. El espectro de la muestra MCL presenta una señal característica alrededor de 2229 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de estrechamiento del grupo nitrilo (CN). Las dos bandas de absorción localizadas alrededor de 1600 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} están asociadas a los modos de vibración de los grupos aromáticos de dobles enlaces (C=C) del RM, el CL y el TX-100.

En la figura 1b se muestran los espectros de FTIR de las muestras M1 y M2, se observa que se mantuvieron las señales características de cada uno de los grupos funcionales, sin embargo al incrementar la concentración de CL en la matriz sililada hay una disminución en la amplitud de la banda que corresponde a la absorción del enlace de OH, y esto se explica en función de que la adición de CL a la matriz sililada ayuda a inhibir los puentes de hidrógeno entre el RM y la red sililada.

En la figura 2a se muestran los espectros de UV-vis de los híbridos M1 y MMR, y se observa una absorción característica a 225 nm correspondiente a las excitaciones de transferencia de carga electronica del sistema π conjugado del RM. En 366 nm aparece la banda de absorción característica al proceso de fotoisomerización *cis-trans* del RM. También puede observarse una banda de absorción a 383 nm a la que se le asignó al sistema conjugado del surfactante TX-100. Es importante enfatizar que las moléculas de RM se mueven libremente dentro de la matriz sililada. Se observan dos máximos de absorción

La irradiación causa isomerización transformando el isómero *trans* al isómero *cis*. Al eliminar la radiación ultravioleta o de calentamiento el sistema *cis* se transforma al isómero *trans*. Es importante enfatizar que las moléculas se mueven libremente las moléculas de RM dentro de la matriz sililada. M1 y M2 exhiben un máximo de absorción alrededor de 358 nm , el cual es muy cercano a 366 nm , reportado por Tian *et al.* [4]. En éste caso, nuestro resultado corresponde al proceso de isomerización entre las especies MR y $\text{MH}^+(1)$, que se intercambian fácilmente entre el isómero *cis* y el isómero *trans* como se observa en la figura 2b. Las transiciones del tipo $\pi-\pi^*$ del grupo azo

se encontraron entre 533 nm y 555 nm . Hay también especies protonadas identificadas como $\text{HMR}^+(2)$ y $\text{HMR}^+(3)$ dentro de la banda de absorción y éste espectro está de acuerdo con los resultados reportados por Benedict *et al.* [11] para azotintas en estado sólido. Se observa una banda de absorción cercana a 383 nm la cual corresponde a TX-100. En la figura 2b se presentan las posibles especies involucradas en el equilibrio ácido-base del RM dentro de la matriz sililada.

3.3. Caracterización óptica no lineal de las muestras

Las mezclas empleadas en este experimento fueron M1 y M2, y se prepararon películas con grosoros de $30, 60$ y $90\text{ }\mu\text{m}$, utilizando celdas de vidrio. Los resultados experimentales se muestran en la figura 3. La distancia focal z_0 se encontró en 0.285 cm , y ω_0 se calculó a $2.398 \times 10^{-3}\text{ cm}$. El perfil de las curvas de barrido en Z obtenidas para cada muestra es consistente con lo reportado en la literatura para no linealidades negativas típicas del RM [4], ya que todas las curvas comienzan con un pico seguido de un valle. La respuesta óptica NL de este tipo de muestras puede describirse como una no linealidad tipo Kerr saturable. La asimetría de las curvas indica un valor muy grande en la fase NL, aun cuando la longitud de onda del láser utilizado ($\lambda = 633\text{ nm}$), se encuentra fuera de la banda de absorción del RM. Sin embargo, dado a que el coeficiente de absorción para ésta longitud de onda es pequeño, es suficiente para producir un proceso significativo de fotoisomerización en el RM.

También es importante notar que, los cambios en el índice de refracción no lineal, no muestran una diferencia notable entre las muestras que contienen únicamente RM como dopante (figura 3 a, b y c) y las que contienen la combinación de RM/CL (figura 3 d, e y f). Esto contrasta con lo reportado en [5,6], donde la no linealidad se incrementa de manera sustancial cuando se mezcla el CL y el RM. Se encontró que las muestras M2 presentan valores un poco mas altos en el índice de refracción que M1 (ver tabla 2). Utilizando el modelo propuesto por Reynoso-Lara [12] se realizó una simulación numérica. Como se muestra en la figura 3, los resultados experimentales muestran una excelente concordancia con los resultados simulados.

Como se mencionó anteriormente, las propiedades ópticas no lineales de segundo orden en el híbrido no sólo están involucrados los procesos de fotoisomerización del RM. Los procesos de hiperpolarización del RM juegan un papel importante[13].

Para descartar cual de los dos es más importante en el material híbrido, la adición de cristal líquido formará pequeños dominios dentro de la red sililada. Según Ikeda [14], cuando el CB5 y el RM se encuentran conviviendo, la orientación de las moléculas del CL se puede romper si se interactúa sobre el RM de manera térmica o fotónica.

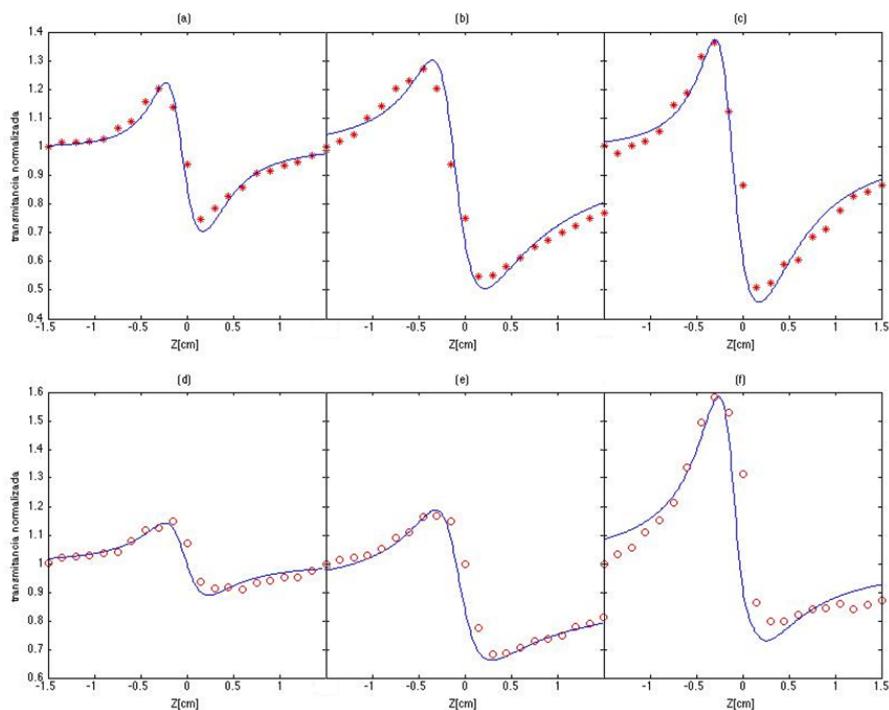


Figura 3. Curvas de barrido en Z para una longitud de onda de 633 nm, para diferentes grosos de las muestras M1 (*) y M2 (°). a) y d) 30 μ m. b) y e) 60 μ m. c) y f) 90 μ m. Las líneas continuas corresponden a las simulaciones numéricas.

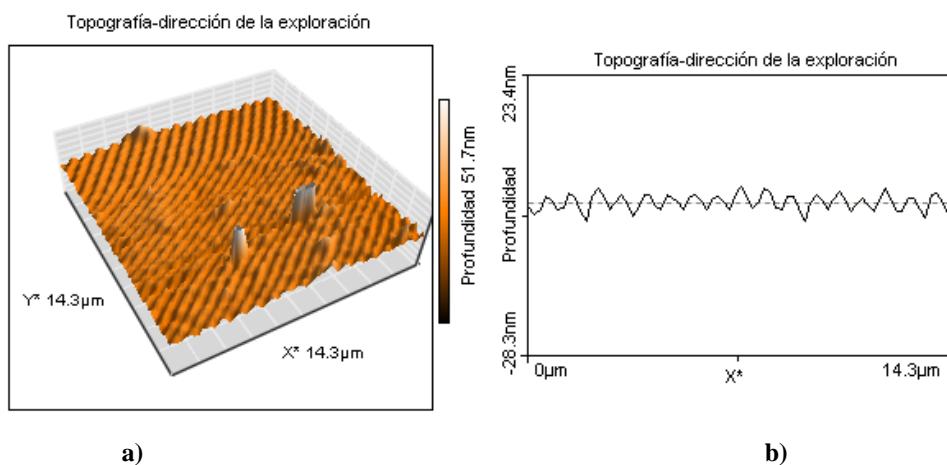


Figura 4. a) Microfotografía obtenida por MFA de la muestra M2 con grosor de 30 μ m. b) Medición de la rugosidad en la línea en $Y^* = 46.4$ μ m.

3.4. Caracterización morfológica de las muestras

En la figura 4 se presenta la microfotografía que se obtuvo mediante Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) del híbrido M2 con grosor de 30 μ m, y se puede observar la formación de surcos a lo largo de la película. Esto se explica en función de que existen fuertes interacciones supramoleculares originadas por la asociación de puentes de hidrógeno con la matriz, así como, con las cadenas de hidrocarburos las cuales les confieren propiedades hidrofóbicas. Cuando las propiedades amfifilicas del CL, el

surfactante y el colorante interaccionan con la matriz sililada, dan como resultado la formación de fuertes enlaces covalentes de siloxano (Si-O-Si), y a su vez también queda controlado por interacciones débiles intermoleculares entre los sustratos orgánicos, generando dominios dentro de la red sililada. El acomodamiento o formación de los surcos probablemente resulta de una reacción de condensación controlada, debido a interacciones que se desarrollan entre unidades monoméricas o por el crecimiento de oligómeros. La catálisis ácida la cual conduce a una condensación lenta y moderada de las unidades de silicato probablemente

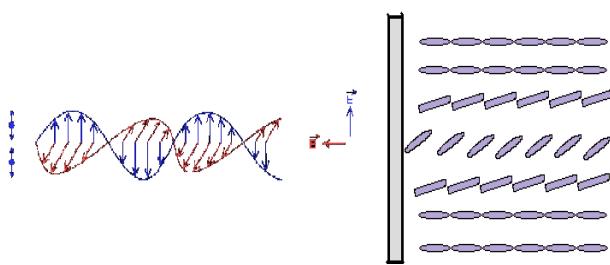


Figura 5. Representación esquemática del Efecto Freedericksz.

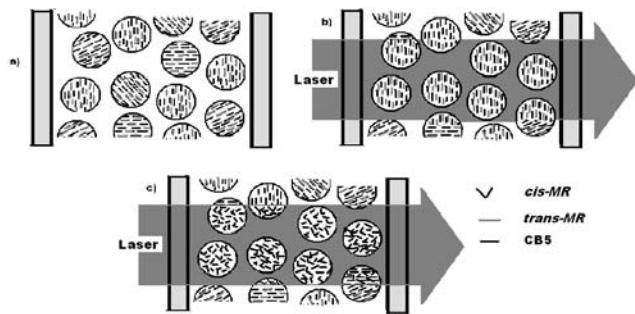


Figura 6. Representación esquemática de los dominios de CL/MR en el híbrido M2. a) Alineación del CL CB5 con el haz de láser. b) Ruptura de la alineación del CL por el RM.

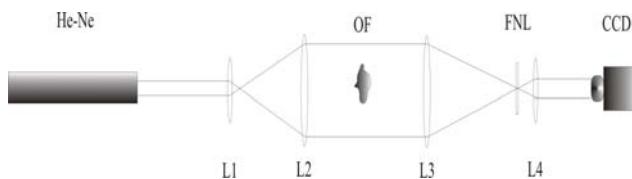


Figura 7. Arreglo experimental de CF. Donde He-Ne es láser de helio neón, L1, L2, L3 y L4 son lentes positivas, OF es el objeto de fase, FNL es la muestra no lineal y CCD, cámara.

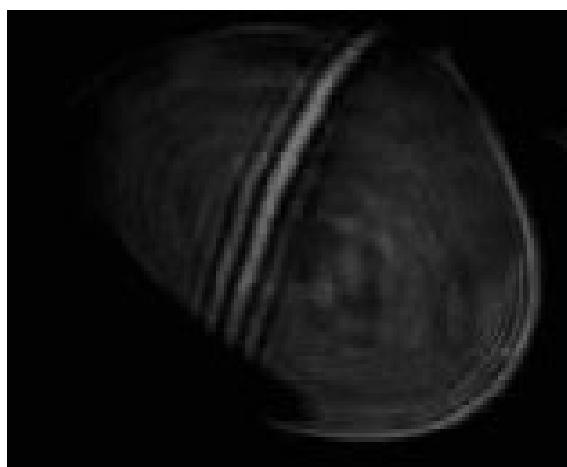


Figura 8. Imagen de contraste de fase de la salida de gas butano de un encendedor de mano.

facilita el ordenamiento de los fragmentos orgánicos a una rigidez en la red sililada dándole una orientación anisotrópica al híbrido. Se observa en la figura 4 que en la medición sobre el eje Y* a 46.4 μm se tiene una periodicidad entre picos con un promedio de 677 nm, con una altura promedio de 3.8 nm y una rugosidad en la línea de 1398.4 pm.

Por otra parte, las características propias del CL 5CB al interactuar con una radiación electromagnética polarizada es la de alinearse al eje vector o también conocido como efecto Freedericksz (Figura 5) [14,15]. Sin embargo, se observa que no se favorece la generación de propiedades ópticas no lineales en el material híbrido M2.

Dentro de la matriz sililada, se encontrarán pequeños dominios, en donde se encuentra mezclado tanto el CB5 como el RM (Figura 6a) [15]. Aunque localmente dentro de cada microesfera el CL se encuentra alineado, se puede considerar que la alineación total en las microesferas se encuentre aleatoriamente, por lo que se puede considerar que la película está desalineada, cuando se le hace incidir una radiación electromagnética polarizada, el CL tratará de alinearse al eje vector con el campo electromagnético del láser (Figura 6b). Sin embargo, cuando el RM interactúa con la radiación electromagnética éste se fotoisomeriza y desalinea completamente las moléculas de CB5 (Figura 6c).

La destrucción de la alineación de las moléculas de CL da como resultado una disminución en la respuesta óptica no lineal; por lo que podría considerarse sólo la participación de los fenómenos de hiperpolarizabilidad del RM. De ahí que M1 tiene una mejor respuesta óptica no lineal que M2 ya que solamente contiene RM y no hay ningún otro factor que altere tanto al proceso de fotoisomerización como a las transferencias de carga electrónica en una dimensión del sistema π conjugado de la azotinta en el híbrido M1 [13,14].

4. Uso de las películas en un experimento de contraste de fase

Durante el proceso de la preparación de la películas, en el proceso de gelación y solidificación de las películas M1 y M2, se observó que aunque las películas M1 mostraron mejor respuesta óptica no lineal, sin embargo se fracturaban fácilmente a las 3 semanas de gelación con respecto a las películas M2, las cuales permanecen inalteradas físicamente más tiempo, aproximadamente 8 meses. De ahí que, para las pruebas de contraste fase solamente se emplearon las películas derivadas de la mezcla M2.

El CF es una técnica que convierte los cambios de fase causados por un objeto, en cambios de amplitud por medio de un desplazamiento del espectro de Fourier del objeto de fase. Un sistema de CF utiliza un filtro no lineal, que es colocado en el centro del plano de Fourier del sistema. Un filtro ideal induce un retraso de fase entre la componente espectral correspondiente a la frecuencia espacial cero y el resto del espectro. Entonces como consecuencia del

Tabla 2. Datos obtenidos de las muestras M1 y M2 de la caracterización de barrido en Z.

Películas	Grosor	n_2 (cm ² /W)	β (cm/W)
M1	30 μ m	5.57X10 ⁻⁷	0.02
M1	60 μ m	1.39X10 ⁻⁵	1.12
M1	90 μ m	1.04X10 ⁻⁵	0.1
M2	30 μ m	1.32X10 ⁻⁷	0.04
M2	60 μ m	5.57X10 ⁻⁵	1.09
M2	90 μ m	2.64X10 ⁻⁵	1.54

$$[\alpha] = 1.53 \times 10^4$$

proceso de filtrado, se obtiene la superposición de una onda plana, denominada onda de referencia y la distribución de campo del objeto de fase en el plano imagen del sistema de CF. Esto dará lugar a una imagen de intensidad modulada por la fase inducida por el objeto.

Recientemente Yelleswarapu, usó una mezcla de CB5 y RM para crear celdas tipo sándwich como filtros de contraste de fase [17]. Sin embargo, una desventaja del uso de películas líquidas es que si no están bien selladas las celdas hay desperdicio de material, por otra parte, un proceso clave en la fabricación de las películas es el proceso de rayado, el cual es esencial para obtener alineadas las moléculas de CB5 a lo largo del plano de la celda, siendo un proceso manual no estandarizado lo convierte en un inconveniente en el uso de películas. De ahí nace la idea, de crear un filtro de contraste de fase en estado sólido y que sea de fácil manipulación.

En la figura 7 se muestra el esquema del arreglo experimental empleado para el experimento de contraste de fase. Para el experimento se empleó la muestra M2 con grosor de 90 micras, y en la figura 8 se muestra la imagen de CF de la salida de gas butano de un encendedor. Puede observarse un patrón de franjas brillantes y oscuras a lo largo de la trayectoria del flujo. Al hacer un análisis del contraste de la imagen (no mostrado) se observó un mayor contraste en la franja central comparado con las franjas adyacentes, esto es consistente con la presión ejercida por la salida del gas. Este sistema puede ser utilizado para observar la salida de flujo de aire en tiempo real.

5. Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron materiales híbridos mediante la técnica de Sol-Gel. Utilizando rojo de metilo y cristal de líquido fue posible conferirle propiedades ópticas no lineales a dichos materiales. Se demostró de manera experimental que estos materiales presentan cambios grandes en la fase no lineal, aun cuando la longitud de onda de excitación se encuentra fuera de la banda de absorción del RM. Reportamos el primer filtro de contraste fase de

tipo Zernike de un material híbrido. Los materiales propuestos son accesibles y baratos y que pueden ser utilizados como filtros ópticos no lineales de CF, para observar eventos en tiempo real.

Agradecimientos

El presente trabajo fue soportado por el financiamiento aportado de los proyectos PROMEP/103.5/07/2636 y COECyTJAL-UDG PS-2009-733.

Referencias

- [1] K. J. Shea, D. A. Loy, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6700 (1992).
- [2] C. Bied, D. Gauthier, J. J. E. Moreau, M. W. C. Man, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **20**, 313 (2001).
- [3] R. Reisfeld and C.K. Jorgensen, *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses* (1st. Edition Springer Berlin / Heidelberg) (1992).
- [4] Y. Tian, G. Wang, F. Li, D. G. Evans, *Mat. Lett.* **61**, 1662 (2007).
- [5] L. Luchetti, M. Di Fabrizio, O. Francescangeli, F. Simoni, *Opt. Commun.* **233**, 417 (2004).
- [6] a) R. Ramos-Garcia, I. Lazo-Martinez, I. Guizar-Iturbide, A. Sanchez-Castillo, M. Buffety, P. Ruck, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **454**, 179 (2006). b) Porras Aguilar R. Ramirez-San-Juan, J. C., Baldovino-Pantaleon, O. May-Arrijoa, D. Arroyo Carrasco, M. L. Iturbide- Castillo, M. D. Sánchez-de-la-Llave, D. Ramos- García, R. Opt. Exp., **17**, 3417.
- [7] K. Harada, M. Itoh, S. Kotova, A. Naumov, A. Parfenov, T. Yatagai, *Opt. Laser Tech.* **30**, 147 (1998).
- [8] K. Komorowska, A. Miniewicz, J. Parka, F. Kajzar, *J. Appl. Phys.* **92**, 5635 (2002).
- [9] a) M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *IEEE Quantum Electron.* **26**, 760 (1990). b) L. Pálfalvi, B. C. Tóth, G. Almási, J. A. Fülöp, J. Hebling, *Appl. Phys. B: Laser and Optics*, **97**, 679 (2009).
- [10] M. D. Iturbe Castillo, D. Sanchez de la Llave, R. Ramos Garcia, L. Olivos Perez, L. A. González, M. Rodriguez Ortiz, *Opt. Eng.* **40**, 2367 (2003).
- [11] B. J. Benedict, D. E. Cohen, S. Lovell, A. L. Rohl, B. Kahr, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5548 (2006).
- [12] E. Reynoso Lara, Z. Navarrete Meza, M. D. Iturbe Castillo, C. G. Treviño Palacios, E. Martí Panameño, M. L. Arroyo Carrasco, *Opt. Express* **15**, 2517 (2007).
- [13] T. Verbiest, S. Houbrechts, M. Kauranen, K. Clays, A. Persoons, *J. Mater. Chem.* **7**, 2175 (1997).
- [14] T. Ikeda, *J. Mater. Chem.* **13**, 2037 (2003).
- [15] F. Simoni, O. Francescangeli, *J. Phys: Condens. Matter.* **11**, R439 (1999)
- [16] M. Zayat; D. Levy, *Chem. Mater.* **15**, 2122 (2003).
- [17] C. S. Yelleswarapu, S.-R. Kothapalli, F. J. Aranda, D. G. L. N. Rao, Y. R. Vaillancourt, B. R. Kimball, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 211116 (2006).