



Trabajo de Fin de Grado

RESPUESTA ÓPTICA NO LINEAL DE SISTEMAS  
POLIMÉRICOS PARA APLICACIONES  
OPTOELECTRÓNICAS

Autora: Estela Aguilar Margalejo  
Directora: Belén Villacampa Naverac

GRADO EN FÍSICA

Junio 2021

Mi agradecimiento a todas las personas que me han apoyado desde el inicio de mis estudios de física. Y especialmente, en este último curso, a Belén Villacampa Naverac, directora de este trabajo, por su dedicación, acompañamiento y profesionalidad durante muchas largas tardes compartidas en el laboratorio en un buen ambiente de trabajo y confianza. Trabajar con ella ha sido un gran ejemplo y motivación.

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción a la óptica no lineal . . . . .	1
1.2. Materiales generadores de segundo armónico . . . . .	2
1.3. Aplicaciones . . . . .	4
1.4. Motivación y objetivos . . . . .	4
<b>2. Materiales y técnicas básicas utilizados</b>	<b>5</b>
2.1. Polímero y cromóforos utilizados . . . . .	5
2.2. Preparación de las películas delgadas . . . . .	6
2.3. Orientación con campo eléctrico . . . . .	7
2.4. Caracterización de las películas . . . . .	8
2.4.1. Espectroscopía de absorción (UV-VIS-NIR) . . . . .	9
2.4.2. Análisis de los modos guiados (método de acoplamiento por prisma)	9
2.4.3. Perfilometría de contacto . . . . .	11
<b>3. Medidas de generación de segundo armónico (GSA)</b>	<b>12</b>
3.1. Franjas de Maker . . . . .	12
3.2. Montaje experimental . . . . .	12
3.3. Tratamiento de las medidas de GSA . . . . .	14
<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>15</b>
4.1. Preparación de películas de espesor controlado . . . . .	15
4.2. Muestras de polímeros con cromóforos dispersos . . . . .	18
4.3. Espectros de los diferentes cromóforos . . . . .	19
4.4. Coeficientes no lineales experimentales . . . . .	21
4.5. Coeficientes no lineales teóricos. Modelo de gas orientado.	22
4.6. Realización de un doble proceso de orientación polar . . . . .	23
<b>5. Conclusiones</b>	<b>24</b>
<b>6. Bibliografía</b>	<b>25</b>
<b>7. Anexos</b>	<b>26</b>
7.1. Espectros de absorción sin normalizar . . . . .	26

## 1. Introducción

El trabajo que se presenta a continuación se enmarca en el estudio de la respuesta óptica no lineal de segundo orden de materiales orgánicos. Se ha preparado y caracterizado una serie de películas poliméricas delgadas que contienen moléculas orgánicas dispersas. Se han analizado sus características ópticas y, tras ser sometidas a un proceso de orientación polar con campo eléctrico, se ha analizado su respuesta no lineal, determinando los valores de los coeficientes relevantes del tensor susceptibilidad de segundo orden  $\chi^{(2)}$ .

### 1.1. Introducción a la óptica no lineal

La óptica no lineal (ONL) es una rama de la física que estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia en los casos en los que la luz incidente ve alterada alguna de sus propiedades características: frecuencia, fase o amplitud. Estos fenómenos son, en general, imperceptibles cuando la fuente de luz es poco intensa y dispersa, es por ello que el nacimiento de este campo coincide con el descubrimiento del láser en 1960, el cual da lugar a campos eléctricos suficientemente elevados para permitir que se pongan de manifiesto.

Cualquier material puede ser considerado no lineal si es irradiado con luz suficientemente intensa. De esta forma, la respuesta óptica lineal es una aproximación que considera que la relación entre el campo eléctrico ( $\vec{E}$ ) y la polarización ( $\vec{P}$ ) inducida del material es lineal.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (1)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad dieléctrica del vacío y  $\chi$  la susceptibilidad.

Esta proporcionalidad se mantiene para valores de campo  $\vec{E}$  pequeños en comparación con los campos internos dentro de la materia. Sin embargo, cuando  $\vec{E}$  toma valores comparables con este, es necesario tener en cuenta términos de orden superior, que extienden la expresión anterior [Ref.1].

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots) \quad (2)$$

Para materiales moleculares, en los que sus constituyentes interaccionan débilmente y contribuyen aditivamente a la polarización, es conveniente escribir un desarrollo análogo pero con parámetros que describen las propiedades a nivel microscópico. De esta forma, el momento dipolar de una molécula puede expresarse como:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} + \beta \vec{E}^2 + \gamma \vec{E}^3 + \dots \quad (3)$$

donde  $\alpha$  es la polarizabilidad de la molécula y,  $\beta$  y  $\gamma$  son las hiperpolarizabilidades moleculares de primer y segundo orden respectivamente.

Para ilustrar mejor los fenómenos ópticos no lineales, conviene desarrollar la expresión (2) para el caso de una onda incidente monocromática y linealmente polarizada  $E = E_0 \cos(wt)$ , obteniendo una expresión en la que aparecen contribuciones a la polarización oscilando a frecuencias: 0,  $w$ ,  $2w$ ,...etc, que están asociadas a distintos fenómenos no lineales. Concretamente:

$$P^0 = \frac{\epsilon_0}{2} \chi^{(2)} E_0^2 \quad (4)$$

$$P^w(t) = \epsilon_0 \left[ \chi^{(1)} E_0 + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^3 \right] \cos wt \quad (5)$$

$$P^{2w}(t) = \frac{\epsilon_0}{2} \chi^{(2)} E_0^2 \cos 2wt \quad (6)$$

$$P^{3w}(t) = \frac{\epsilon_0}{4} \chi^{(3)} E_0^3 \cos 3wt \quad (7)$$

El término  $P^0$  representa una contribución estacionaria que implica la aparición de un potencial constante proporcional a la susceptibilidad de segundo orden; se considera como un fenómeno de rectificación óptica en el que ante la excitación de un campo de frecuencia  $w$  el material responde con una perturbación estacionaria. Los términos  $P^{2w}$  y  $P^{3w}$  corresponden a la generación de segundo y tercer armónico, en los que la intensidad es proporcional al cuadrado y al cubo del campo eléctrico  $\vec{E}$  incidente. Finalmente, el término  $P^w$  tiene a su vez dos contribuciones,  $P^w(t)_l = \epsilon_0 \chi^{(1)} E_0 \cos wt$  que incluye la respuesta lineal y  $P^w(t)_{nl} = \frac{3}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \cos wt$ , conteniendo la no lineal, que modifica la respuesta a la frecuencia de excitación.

En este contexto, el trabajo se centra en la medida de la propiedad de generación de segundo armónico [Ref. 2]. Este fenómeno consiste en producir luz de frecuencia  $2w$  a partir de un haz de frecuencia  $w$  que incide en un material no lineal y está gobernado por la susceptibilidad  $\chi^{(2)}$  de segundo orden.

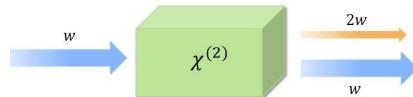


Figura 1: Esquema de la generación de segundo armónico.

## 1.2. Materiales generadores de segundo armónico

Respecto a los materiales capaces de generar señal de segundo armónico, teóricamente son todos aquellos que carecen de centro de simetría (en los materiales centrosimétricos se anula el tensor de susceptibilidad eléctrica  $\chi^{(2)}$ ). Sin embargo, en la práctica son necesarias algunas otras condiciones para que la generación de segundo armónico sea significativa, tales como una elevada no linealidad, una respuesta rápida o un amplio rango espectral de transparencia.

Inicialmente, las investigaciones se centraron en materiales inorgánicos; aunque la introducción de los materiales orgánicos se produjo en la década de los 70, desarrollándose intensamente a lo largo de los 80 y 90 [Ref. 3,4]. Los materiales orgánicos siguen atrayendo interés dada la gran versatilidad que permite su síntesis a la hora de modificar su estructura molecular, su menor tiempo de respuesta o su elevada no linealidad óptica, a pesar de sus peores propiedades mecánicas o inestabilidad térmica y fotoquímica.

La ausencia de centro de inversión, necesaria para la generación de segundo armónico, se consigue, a escala molecular, utilizando estructuras polarizables de forma asimétrica. En los materiales orgánicos, esto tiene su origen en la alta movilidad o deslocalización de los electrones en los enlaces  $\pi$ , especialmente en los sistemas conjugados, aquellos en los que hay una alternancia entre enlaces dobles y sencillos. Debido a ello, los sistemas más estudiados son moléculas polares conjugadas con un grupo dador de electrones en un extremo y un grupo aceptor en el otro (dador- $\pi$ -aceptor) cuya respuesta no lineal se caracteriza por la "figura de mérito"  $\mu\beta$ , siendo  $\mu$  el momento dipolar y  $\beta$  la hiperpolarizabilidad.

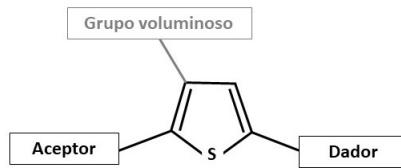


Figura 2: Esquema de los compuestos utilizados en el trabajo.

Aunque existen cristales no lineales orgánicos, una forma sencilla de obtener materiales no lineales a partir de estos compuestos se basa en dispersar las moléculas en polímeros, que pueden ser fácilmente procesados en forma de película delgada (con espesores en un rango entre 0,5 - varias  $\mu m$ ). Los polímeros son macromoléculas formadas por la repetición de unidades básicas llamadas monómeros. Cuando se dispersan los cromóforos en una matriz polimérica se obtienen sistemas isótropos (y por tanto inactivos para los procesos no lineales de segundo orden). No obstante, al aumentar la temperatura disminuye la viscosidad del polímero, y si se aplica un campo eléctrico, las moléculas pueden orientarse dando lugar a un medio no lineal. Los sistemas poliméricos de este tipo, con moléculas orientadas que les confieren propiedades ópticas no lineales, forman parte de los denominados polímeros electrópticos.

La respuesta no lineal de segundo orden (en concreto la generación de segundo armónico) vendrá dada por:

$$P_i^{nl} = P_i^{2w} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \quad (8)$$

donde cada uno de los subíndices i, j, k barre las tres componentes x, y, z, de forma que  $\chi_{ijk}^{(2)}$  es un tensor de rango tres (27 componentes). Tradicionalmente, en lugar de usar directamente las componentes de este tensor se suelen usar los coeficientes d, que se definen

como  $\chi_{ijk}^{(2)} = 2d_{ijk}$ . Además, es habitual usar la notación contraída  $d_{ijk} = d_{IL}$  (tensor de 18 componentes), dado que los subíndices  $jk$  son intercambiables,  $jk = kj = L$ . Si, además, se verifica la condición de simetría de Kleinman<sup>1</sup>, el tensor pasa a tener 10 componentes independientes. A partir de aquí, en cada caso particular se aplican las condiciones de simetría que correspondan a la muestra.

En el caso de las películas orientadas como las que se analizan en este trabajo, la simetría es  $C_{\infty v}$ , con un eje de simetría  $C_\infty$  (perpendicular al plano de la película), que corresponde a la dirección de orientación preferente de los dipolos moleculares causada por el campo aplicado. Para esta simetría todas las componentes del tensor son nulas a excepción de  $d_{13} = d_{31}$  y  $d_{33}$ ; además, para las condiciones habituales de orientación con campo se verifica que  $d_{33} = 3d_{31}$  [Ref. 4].

### 1.3. Aplicaciones

La manipulación de la luz a través de materiales que presentan respuesta óptica no lineal tiene amplias aplicaciones tecnológicas en el diseño de dispositivos relacionados con las comunicaciones, el almacenamiento de información o sensores ópticos. Los materiales ONL de segundo orden basados en moléculas orgánicas han sido muy investigados debido a sus posibles aplicaciones relacionadas con la generación de segundo armónico (SHG), la modulación electro-óptica, la conmutación óptica, la detección, etc. [Ref. 5, 6] En los últimos años, una de las áreas en las que se ha centrado el interés es la preparación de dispositivos electroópticos híbridos, orgánico-inorgánico, en los que la parte orgánica la constituyen polímeros que contienen moléculas con gran hiperpolarizabilidad molecular y orientadas (como los sistemas descritos en la sección 1.2). [Ref. 7, 8]

### 1.4. Motivación y objetivos

El estudio llevado a cabo a lo largo de este trabajo comienza con el análisis de las características ópticas de las películas delgadas realizadas, que permiten diferenciar cada uno de los cromóforos estudiados. Y en segundo lugar, determinar las propiedades ópticas no lineales que estos presentan.

En base a estos objetivos, se busca comprobar si la elevada respuesta no lineal de estos cromóforos es "trasladable" a escala macroscópica, además de estudiar si las diferencias estructurales son determinantes para la respuesta.

De esta forma, se pretende observar cuál es el compuesto que mejores resultados ofrece, para evaluar si, en última instancia, podría ser utilizado para su implementación en dispositivos tecnológicos.

---

<sup>1</sup>Si todas las frecuencias que intervienen en el proceso no lineal caen dentro de la misma región no dispersiva las componentes de la susceptibilidad son invariantes frente a permutaciones de los subíndices.

## 2. Materiales y técnicas básicas utilizados

### 2.1. Polímero y cromóforos utilizados

En este trabajo, se han realizado películas delgadas de polímeros con cromóforos no lineales dispersos. El polímero que ha sido utilizado es el policarbonato comercial bisfenol A de Sigma-Aldrich, el cual se denotará de aquí en adelante por PC.

Polímero	Tg (°C)	Peso molecular (pm)
PC	152	64000

Tabla 1: Características del policarbonato bisfenol A.

Los cromóforos estudiados a lo largo de este trabajo fueron sintetizados en el grupo de Materiales Electro y Fotoactivos, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza. Se presentan en la tabla que aparece a continuación, mostrando la estructura molecular de cada uno de ellos, así como la longitud de onda a la que presentan la máxima absorción y el valor de  $\mu\beta$  que cuantifica la respuesta no lineal molecular,  $\mu$  es el momento dipolar de la molécula y  $\beta$  su hiperpolarizabilidad.

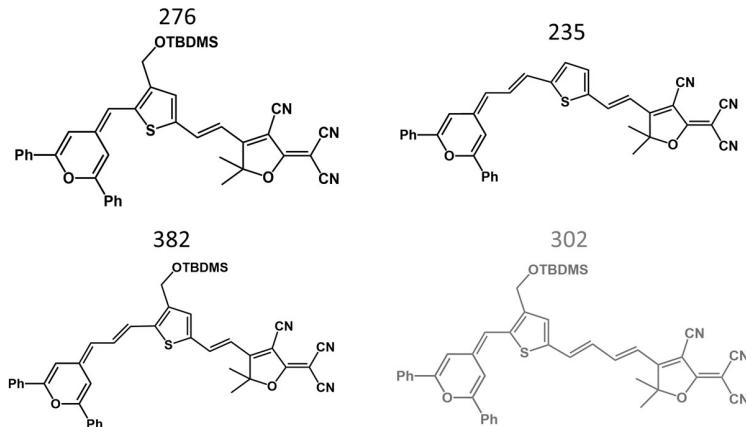


Figura 3: Estructura molecular de los cromóforos de estudio.

Molécula	Identificador	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\mu\beta(x10^{-48}esu)$
Si-Ph-pir-1-Tf-1-FU	276	721	7200
Ph-pir-2-Tf-1-FU	235	739/742	11300/11940
Si-Ph-pir-2-Tf-1-FU	382	754	17300
Si-Ph-pir-1-Tf-2-FU	302	753	21250/22050

Tabla 2: Características ópticas de los cromóforos estudiados.

En este trabajo no se han realizado películas propias del compuesto 302. Sin embargo,

se han medido y utilizado muestras hechas con anterioridad, lo que ha servido para complementar algunos los estudios realizados.

Observando la estructura de cada uno de los compuestos se observa que el 235 y el 382 son similares a excepción de un grupo voluminoso (OTBDMS) que se encuentra únicamente en el 382. Comparando ambos compuestos se quiere comprobar si la presencia del grupo OTBDMS favorece el aumento de la respuesta no lineal macroscópica al ser un impedimento para la interacción de los dipolos que inhibiría la orientación inducida.

Respecto a los compuestos 276 y 302, presentan al igual que el 382 un grupo voluminoso y una estructura muy similar que difiere únicamente en la longitud de las cadenas. Se pretende comprobar, comparando la respuesta del 276 y 382, si el mayor valor de  $\mu\beta$  que presenta el cromórofo 382 frente al 276 da lugar a unos coeficientes no lineales macroscópicos proporcionalmente mayores. En el caso del 302, isómero del 382, que presenta una estructura molecular que es más alargada por la parte del aceptor, se pretende observar si esta característica favorece la respuesta óptica no lineal también a escala macroscópica, en concordancia con los estudios previos a nivel molecular.

### 2.2. Preparación de las películas delgadas

Las películas se han realizado mediante la técnica del "spin coating" a partir de disoluciones de cloroformo con el policarbonato y el porcentaje deseado de cromóforo. Con el fin de mejorar este proceso para obtener muestras del espesor deseado ( $0,5\mu m - 1'5\mu m$ ) se realizaron previamente una serie de pruebas que se comentarán posteriormente, las cuales permitieron fijar las condiciones de aceleración, velocidad, tiempo,...etc.

Los sustratos utilizados han sido de vidrio, con un tamaño de  $2x2\ cm^2$  y una de sus caras cubierta con una capa de aproximadamente  $0'1\mu m$  de espesor de ITO (Óxido de Estaño e Indio) que es un conductor transparente, necesario para el proceso de orientación de las moléculas.

Un punto importante antes de la realización de las películas es la limpieza del sustrato, fundamental para la obtención de muestras homogéneas y con buena calidad óptica. Esta limpieza ha sido realizada mediante una secuencia en baño de ultrasonidos, primero con disolución jabonosa, después con agua destilada y en último lugar con alcohol. Finalmente, se someten las películas a una irradiación ultravioleta en un fotorreactor de ozono, donde se elimina mediante oxidación cualquier resto orgánico.

Las películas se han realizado de forma que la disolución ha sido colocada en la cara del sustrato cubierta con ITO. A continuación se incluyen unas imágenes de algunas de las películas realizadas a modo de ilustración.



Figura 4: Película del compuesto 276.



Figura 5: Películas del compuesto 382.

### 2.3. Orientación con campo eléctrico

La orientación de las moléculas en las películas que hace que se rompa la centrosimetría y, por tanto, aparezcan los efectos no lineales de segundo orden, se lleva a cabo mediante la aplicación de un campo eléctrico intenso a una elevada temperatura.

En el montaje utilizado se realiza una descarga en corona aplicando una elevada tensión entre dos conductores, los cuales son una aguja apuntando hacia la película, que hace de electrodo positivo, y el ITO, nombrado anteriormente, que recubre el vidrio sobre el que se ha realizado la muestra. Ambos electrodos se colocan a una distancia de aproximadamente 1cm. La tensión aplicada fue de 5000V, lo que produce un campo muy intenso en la punta que da lugar a la ionización del aire de las proximidades, de forma que los iones positivos producidos, buscando la zona de menor potencial, llegan a la superficie de la película, la cual tiene una conductividad bastante baja. De esta forma, las moléculas polares de la película tienden a alinearse con esta polaridad, rompiendo la centrosimetría.

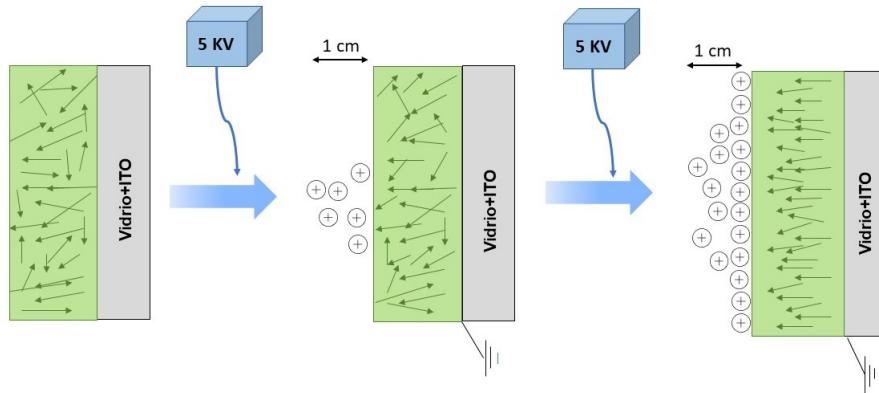


Figura 6: Esquema de la orientación de los cromóforos durante el "poling" mediante la aplicación de la descarga eléctrica.

Sin embargo, este proceso de orientación de las moléculas sólo se produce a una temperatura adecuada, cercana a  $T_g$ , de forma que la disminución de la viscosidad del polímero en esta situación permite que las moléculas de cromóforo tengan una cierta movilidad. Con este objetivo, el soporte sobre el que se coloca la película permite su calentamiento

controlando la temperatura.

Concretamente, los pasos seguidos en este proceso son los siguientes: se coloca la muestra correctamente en el soporte, se aplica el campo eléctrico y se comienza a subir la temperatura hasta que alcanza un valor preestablecido que depende del polímero, en este caso  $120^{\circ}\text{C}$ - $130^{\circ}\text{C}$  y se mantiene así durante unos 20 minutos. Pasado este tiempo se va reduciendo la temperatura hasta llegar a la ambiente, con el campo eléctrico todavía aplicado. Esto es importante para “congelar” la orientación inducida en las moléculas [Ref. 9], ya que de otra forma estas podrían volver a un estado más o menos isotropo en el proceso de enfriamiento. Finalmente se desconecta el campo.

Todo este proceso se realiza en el mismo montaje en el que se mide la respuesta no lineal de las películas, que se describirá posteriormente, en un soporte que nos permite controlar la temperatura y realizar el seguimiento de la señal de segundo armónico durante la orientación. A continuación se incluye una gráfica (figura 7) de este proceso, en la que se observa como la intensidad de segundo armónico, y por tanto, la respuesta no lineal del compuesto aumenta cuando se llega a una temperatura cercana a  $T_g$  mientras se aplica el campo eléctrico.

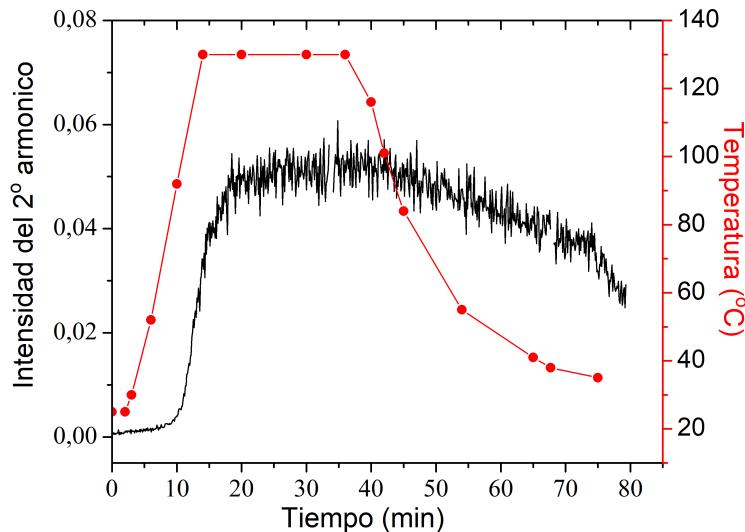


Figura 7: Seguimiento de la intensidad de segundo armónico durante el proceso de ”poling”.

#### 2.4. Caracterización de las películas

La caracterización de las películas realizadas es necesaria para un correcto análisis de los resultados de las medidas de generación de segundo armónico y del efecto de la orientación. Se describen en esta sección las técnicas utilizadas para medir las principales propiedades de las muestras estudiadas.

#### 2.4.1. Espectroscopía de absorción (UV-VIS-NIR)

La medida del espectro de absorción de las películas, tanto previa como posterior al proceso de orientación, es importante ya que condiciona las longitudes de onda a las que pueden realizarse otras medidas como la de los índices de refracción o las de óptica no lineal, además de proporcionar información sobre el ordenamiento de las moléculas y el contenido de cromóforo que estas presentan.

Estas medidas se han realizado en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR VARIAN Cary-5000. Para determinar la absorción, se mide la intensidad transmitida  $I_t$  por la muestra en función de la longitud de onda. Para ello, se divide el haz de luz producido en dos, uno de referencia y otro que atraviesa la muestra; comparando ambas intensidades se determina la absorbancia o densidad óptica, DO:

$$DO = \log \frac{I_0}{I_t} \quad (9)$$

siendo  $I_0$  la intensidad incidente.

Este espectrofotómetro consta de dos lámparas, una de ellas para medir en longitudes de onda mayores a 350 nm y otra para las medidas en el ultravioleta.

#### 2.4.2. Análisis de los modos guiados (método de acoplamiento por prisma)

Para el posterior cálculo de los coeficientes no lineales, será necesario conocer el valor de los índices de refracción de las películas. Estos se miden mediante un equipo (Meticon 2020) basado en el guiado de la luz en las películas, y que además permite determinar el espesor de la muestra.

La técnica se basa en que la luz puede ser confinada en una delgada región transversal (la película), con un índice de refracción mayor que el medio que la rodea mediante sucesivas reflexiones totales. En este caso, los medios que rodean a la película son por una cara el aire y por la otra el sustrato en el que se encuentra la película, concretamente vidrio. Según la longitud de onda de la luz incidente, el espesor y el índice de la muestra se produce el acoplamiento y la luz es guiada para determinados ángulos  $\theta$ , lo que corresponde a los modos de propagación guiados.

El montaje consta de un prisma que se pone en contacto con la película controlando la presión y centrando al mismo tiempo el haz de luz láser para conseguir el acoplamiento. En las medidas realizadas, se utilizaron longitudes de onda de 1306nm y 632,8nm.

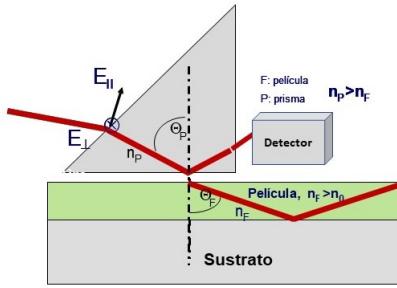


Figura 8: Esquema del acoplamiento prisma-película en el Metricon.

Una vez conseguido el acoplamiento, el equipo permite ir rotando el conjunto prisma-película, lo que varía el ángulo de incidencia del haz, al mismo tiempo que mide la intensidad de la luz detectada en función del ángulo. El haz de luz incide en el prisma, reflejándose totalmente en la cara en contacto con la película, y posteriormente es captada esta señal por el detector. Sin embargo, como se ha descrito, para determinados ángulos de incidencia la luz penetra en la película a modo de guía de ondas, momento en el cual la señal detectada disminuye de forma abrupta.

A partir de este punto, es el propio equipo el que conocidos los ángulos de acoplamiento para cada modo, el valor de la longitud de onda incidente y el material del sustrato, calcula el índice de refracción y el espesor de la muestra [Ref. 10].

Las medidas se realizan para dos polarizaciones de la luz: el modo que se denomina TE (transversal eléctrico) se corresponde con luz incidente que posee una polarización perpendicular al plano de incidencia, y el TM (transversal magnético) correspondiente a la paralela a este plano. Esto permite obtener los índices de refracción extraordinario y ordinario:  $n_e$ , para luz polarizada en dirección paralela al eje óptico de la película y  $n_o$  para luz perpendicular a dicho eje.

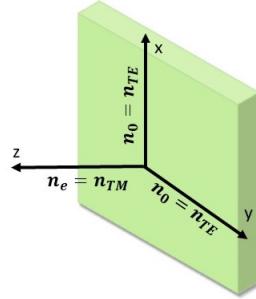


Figura 9: Ejes para los modos transversal eléctrico y magnético.

Para la realización de estas medidas es importante controlar parámetros tales como el espesor de las muestras en función de los valores aproximados de los índices que se van a

medir puesto que es necesario observar dos modos como mínimo para determinar el índice y el espesor. Si únicamente se consigue ver un modo, es posible introducir manualmente el valor de uno de estos dos parámetros para calcular el otro. En las medidas realizadas en las que se dio esta situación, se introdujo el valor del espesor determinado por la técnica de perfilometría que se describe a continuación. Además, es necesario que la muestra no absorba demasiado en la longitud de onda en la que se va a medir, ya que esto impide ver los modos correctamente.

A continuación se muestra una gráfica como ilustración de los modos que se observan durante la realización de estas medidas. Se puede ver el desplazamiento que se produce en el modo transversal eléctrico al comparar una muestra únicamente de policarbonato con otra que contiene cromóforo 382.

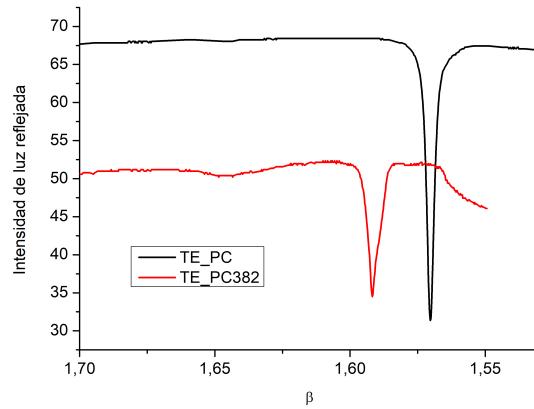


Figura 10: Modos guiados TE para una película de policarbonato y otra de PC con cromóforo 382 medidas a  $\lambda = 1306nm$ , donde  $\beta$  es el índice efectivo,  $\beta = n \operatorname{sen} \theta$ .

#### 2.4.3. Perfilometría de contacto

El espesor de las películas fue determinado con un perfilómetro de contacto (DEKTAK XT). Para la obtención de estas medidas se realiza un surco mediante un punzón en la película, de forma que llegue al sustrato, pero sin llegar a rayarlo. De esta forma, con el perfilómetro se hace un barrido que atraviesa esta zona de la muestra, de modo que comparando la altura de la zona con la película y la del surco se determina el espesor de la película.

Además, este sistema permite observar cómo es la superficie de las muestras, comprobando su rugosidad, así como la homogeneidad de las diferentes muestras.

### 3. Medidas de generación de segundo armónico (GSA)

#### 3.1. Franjas de Maker

Como se ha comentado anteriormente, cuando la luz incide en un material no lineal se induce una polarización que consta de varios términos, uno de los cuales presenta una frecuencia de oscilación  $2w$ , siendo  $w$  la frecuencia de la onda electromagnética incidente. Para una película de un cierto espesor esto supone que cada fragmento infinitesimal  $dy$  de la misma se convierte en un emisor de radiación de frecuencia  $2w$  coherente con el haz incidente. Por tanto, la intensidad a la salida de la lámina es el resultado de la suma de todas las ondas armónicas generadas en los diferentes puntos de la película, que en general no están en fase entre sí, puesto que la velocidad de propagación de la luz de excitación ( $w$ ) no es la misma que la del segundo armónico. Esto da lugar a que la intensidad a la salida presente una amplitud oscilante en función del recorrido en el material.

En este trabajo, la determinación de las componentes de la susceptibilidad de segundo orden, y por tanto la caracterización de la no linealidad del material, se lleva a cabo a partir de este fenómeno. Para ello, se utilizan las denominadas franjas de Maker [Ref. 11], que muestran la intensidad de segundo armónico obtenida cuando una luz de excitación atraviesa el material variando el ángulo de incidencia. La variación de este ángulo supone a su vez una variación de la distancia recorrida por el haz en cada punto de medida, dando lugar a las oscilaciones en amplitud nombradas anteriormente. La relación entre la intensidad de segundo armónico a la salida del material y los coeficientes no lineales viene dada por la expresión (10) obtenida a partir del modelo de Jerphagon y Kurtz [Ref. 12].

$$I^{2w} = \frac{8\pi c}{[(n^w)^2 - (n^{2w})^2]^2} d^2 p^2(\theta) |E'_w|^4 t''_w T''_{2w} \operatorname{sen}^2 \psi \quad (10)$$

donde  $t''_w$  es el coeficiente de transmisión aire/muestra para la luz incidente,  $T''_{2w}$  el factor de transmisión muestra/aire para la luz armónica,  $d$  representa el coeficiente no lineal efectivo, que dependerá de la polarización y que se expresará en función de  $d_{31}$  y  $d_{33}$ ,  $p(\theta)$  es un factor de proyección,  $n_w$  y  $n_{2w}$  los índices de refracción de la onda fundamental y armónica respectivamente,  $E'_w$  la amplitud de la onda fundamental,  $\psi$  la función que depende de la distancia recorrida por la luz en el medio y  $c$  la velocidad de la luz.

#### 3.2. Montaje experimental

En este apartado se describen las características del montaje utilizado para la medida de las franjas de Maker.

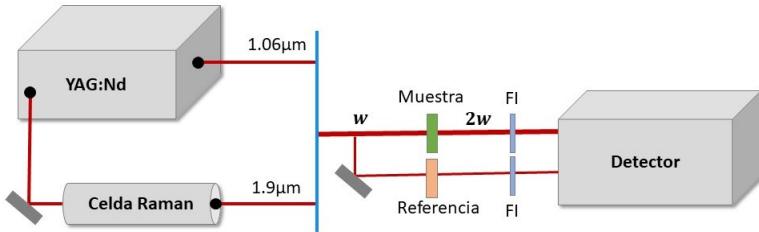


Figura 11: Esquema del montaje de medida de GSA.

El haz de luz utilizado es el generado por un láser de Nd:YAG pulsado, el cual emite a  $\lambda = 1064\text{nm}$  con una duración del pulso de 8ns y una energía máxima de 1J/pulso. La frecuencia de repetición de las lámparas de bombeo es de 10Hz.

Para conseguir un haz de  $1.9 \mu\text{m}$  se utiliza una celda Raman, la cual es atravesada por el haz. Esta celda consiste en un tubo que contiene hidrógeno a alta presión (40bares en nuestro caso) en el que se produce el efecto Raman. Este fenómeno consiste en la dispersión inelástica de un fotón, lo que da lugar a un desplazamiento de la frecuencia de la luz incidente debido a la excitación de los modos vibracionales de la molécula de  $H_2$ . Al incidir con un haz de frecuencia  $w$ , a la salida de la celda la luz presentará frecuencias de  $w \pm n\Delta w$  siendo  $n$  un entero y  $w = 4160\text{cm}^{-1}$  el corrimiento de Stokes del  $H_2$ . Particularmente, en las medidas realizadas, como la luz incidente es de  $1.06\mu\text{m}$  el haz a la salida será de  $1.91\mu\text{m}$ .

Tras atravesar la celda Raman, el haz de luz es guiado mediante dos prismas a un divisor de haz, este hace que aproximadamente el 10 % de la intensidad de la luz se vaya a una muestra de NPP, mientras que el otro 90 % tras su guiado en el montaje incide en la película de estudio. El NPP es un polvo cristalino no centrosimétrico cuya señal de segundo armónico se utiliza como referencia para corregir las fluctuaciones del láser. En ambos caminos, se colocan filtros ópticos para evitar captar longitudes de onda no deseadas en la medida, así como un lente que focaliza el haz sobre la muestra de NPP y las películas de polímeros en cada caso. Además, en este último, se coloca también una lámina  $\lambda/2$  que permite girar el plano de polarización y un polarizador para determinar el plano de polarización de la luz de excitación,  $P^w$ ,  $S^w$  (lo que se comentará a continuación).

Para el centrado del haz, tanto de la referencia como de la muestra, se utiliza un láser de He-Ne ( $\lambda = 633\text{nm}$ ) que sigue el mismo camino óptico que el haz de excitación y que permite visualizar esta trayectoria que sigue más fácilmente al encontrarse dentro del rango visible.

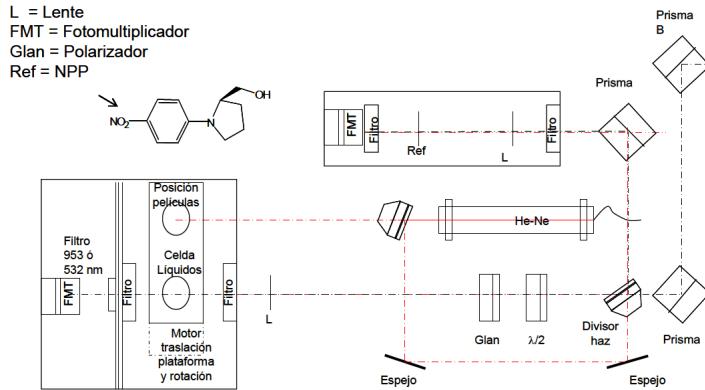


Figura 12: Esquema del montaje de medida de GSA.

Finalmente, la señal de la intensidad, tras atravesar tanto la referencia como la muestra es detectada mediante fotomultiplicadores, y es analizada y procesada por el propio programa incorporado en el ordenador al que se encuentra conectado al montaje.

### 3.3. Tratamiento de las medidas de GSA

Respecto al registro de las franjas de Maker, el soporte en el que se coloca la muestra no se encuentra fijo, sino que está colocado sobre una plataforma que gira en torno a un eje vertical. Además, esta medida se toma con dos polarizaciones distintas del haz fundamental,  $P^w$ , paralela al plano de incidencia y  $S^w$ , perpendicular. Respecto al haz de salida de segundo armónico, la polarización de esta depende de la simetría de la muestra a la que se realiza la medida y la luz de excitación. En este caso, se registran franjas de Maker de un cristal de cuarzo que se tomarán como referencia (ver figura 14), y de las películas objeto de estudio de este trabajo, en ambos casos la polarización no lineal es paralela al plano de incidencia. Por este motivo, la notación utilizada para las medidas será  $P^w P^{2w}$  y  $S^w P^{2w}$ .

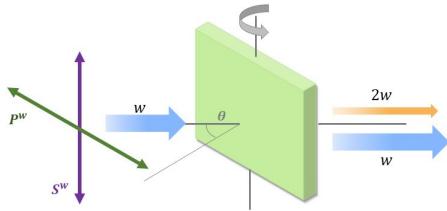


Figura 13: Orientaciones para la medida de las franjas de Maker.

Para la obtención de los coeficientes no lineales, en primer lugar se realiza el ajuste de la ecuación (10) a la curva medida con la polarización  $S^w$  que depende únicamente del coeficiente no lineal (en nuestro caso)  $d_{13}$  y por tanto permite obtener su valor, y en segundo lugar el ajuste de la curva medida con polarización  $P^w$ , que depende de  $d_{13}$  y  $d_{33}$ ,

con lo que se obtiene el valor de  $d_{33}$ .

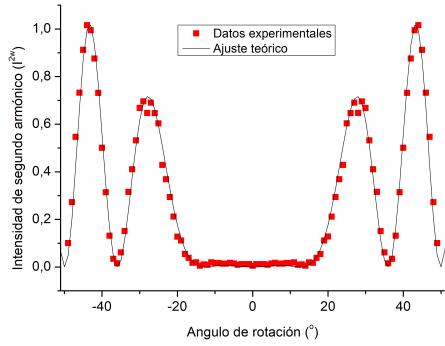


Figura 14: Franjas de Maker generadas por un cristal de cuarzo en polarización  $P^w$ .

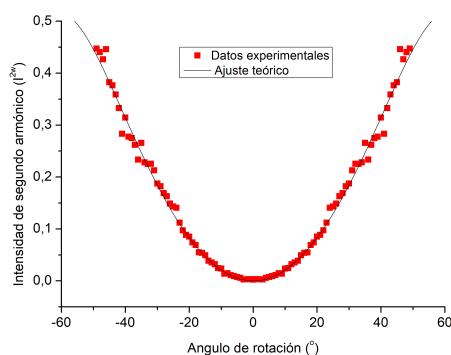


Figura 15: Franjas de Maker para una película delgada objeto de estudio en  $P^w$ .

## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Preparación de películas de espesor controlado

Como paso previo a la realización de las muestras con los cromóforos de estudio, se hicieron una serie de pruebas para determinar las condiciones necesarias para obtener películas de un espesor adecuado, las cuales permitieran observar la señal de segundo armónico al mismo tiempo que medir las diferentes características ópticas de las mismas. Para ello, se hicieron películas únicamente del polímero base, a partir de disoluciones en cloroformo de distinta concentración (distinta viscosidad). También se probaron distintas configuraciones de los parámetros del spin coating, tales como la aceleración, la velocidad "estacionaria" o el tiempo de rotación.

Finalmente, las películas fueron realizadas en un proceso de dos etapas, la primera de ellas a una velocidad de giro de 10rpm, con un tiempo de aceleración de 3s y un tiempo de giro de 30s; y la segunda a 20rpm, con 3s de tiempo de aceleración y 50s de giro.

Se muestra a continuación los valores de los índices y espesor de algunas de las muestras realizadas en este proceso, obtenidos mediante modos guiados a  $\lambda = 633nm$ .

Como se puede comprobar en las tablas, las muestras realizadas presentan una pequeña anisotropía, con un valor de índice para luz polarizada en el plano de las películas algo mayor que en dirección perpendicular a este, lo que es debido al propio proceso del "spin coating". Esto se ha observado también en el resto de películas preparadas en este trabajo.

Además, se observa que esta anisotropía disminuye a medida que aumenta el grosor de las películas. El aumento del espesor hace que se note menos el efecto de la superficie del

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Muestra	$n_E$	$n_T$	$< n >$	$\Delta n$	$d (\mu m)$
a	1,5796	1,5653	1,5748	0,0143	1,15
b	1,5790	1,5684	1,5755	0,0106	2,75
c	1,5786	1,5700	1,5757	0,0086	3,63

Tabla 3: Valores de espesor e índice de películas de policarbonato medidas a  $\lambda = 633nm$ .

sustrato y por tanto se reduce la diferencia entre los valores de  $n_E$  y  $n_T$ . Esta variación del valor de los índices es observable también en la posición que presentan los modos guiados. Tal como se muestra en la siguiente figura, se ve claramente un desplazamiento hacia la derecha (menores índices) de la posición de los modos transversales magnéticos respecto a los eléctricos.

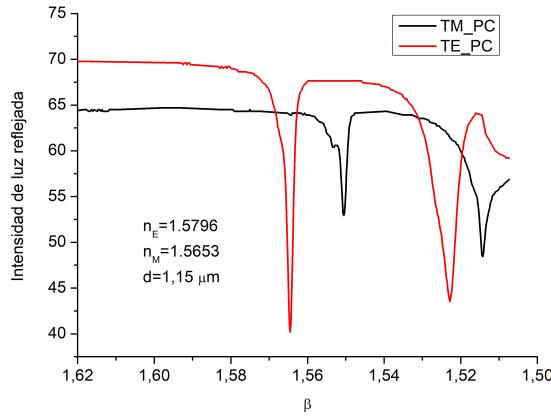


Figura 16: Modos guiados para una película de policarbonato medida a  $\lambda = 633nm$  en TE y TM, donde  $\beta$  es el índice efectivo,  $\beta = n \operatorname{sen} \theta$ .

Para obtener información sobre la variación del índice con la longitud de onda también se han realizado medidas de modos guiados a  $\lambda = 1306nm$ . En la tabla siguiente se dan los valores para una de las películas incluidas en la tabla 3.

Muestra	$n_E$	$n_T$	$< n >$	$\Delta n$	$d (\mu m)$
b	1,5630	1,5521	1,5594	0,0109	2,90

Tabla 4: Valores de espesor e índice de una película de policarbonato medida a  $\lambda = 1306nm$ .

Puede verse que los valores de los índices son menores que los obtenidos a  $\lambda = 633nm$  de acuerdo a lo que se espera según los modelos habituales de dispersión.[Ref. 1]

Como parte de la caracterización óptica, se midió la transmitancia de estas muestras

que no contienen cromóforos. Lo que se observa en este caso, dado que no son absorbentes, son unas oscilaciones como las que se pueden ver en la figura (17) que se corresponden a interferencias de lámina delgada (la lámina de polímero entre el vidrio del sustrato y el aire). Cuanto más homogénea es la película mayor contraste se observa entre máximos y mínimos.

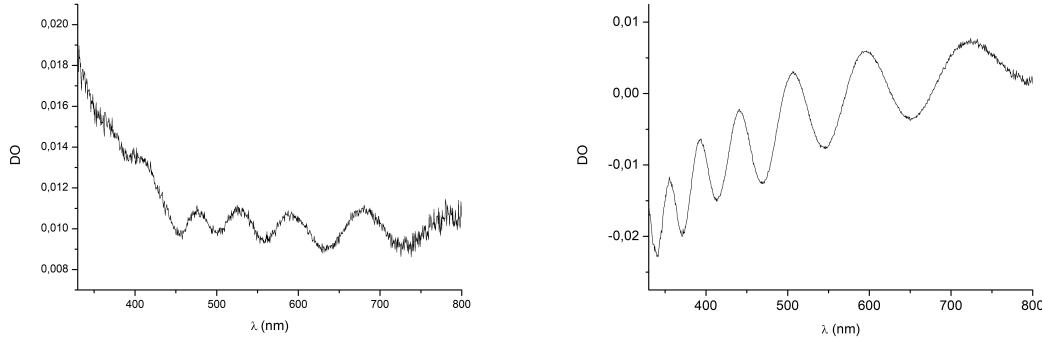


Figura 17: Espectros de absorción de dos muestras de policarbonato mostrando las oscilaciones de la intensidad de la luz.

A partir de estas gráficas, si se toman las longitudes de onda en las que se encuentran los máximos de luz transmitida (mínimos de las figuras anteriores) y se realiza un ajuste a la expresión (11) es posible determinar el espesor de las películas. Para ello, se ha tenido en cuenta que el proceso se realiza en incidencia normal y que el índice teórico del policarbonato a  $\lambda = 589\text{nm}$  es  $n = 1,585$  (se toma este valor como constante en un pequeño rango en torno a esta longitud de onda).

$$2dn \cos \theta'_r = (N - \frac{1}{2})\lambda \quad (11)$$

donde  $d$  es el espesor,  $n$  el índice de refracción,  $N$  etiqueta el orden interferencial,  $\lambda$  la longitud de onda y  $\theta'_r$  es el ángulo entre la dirección de propagación y la normal en la lámina de polímero (en incidencia normal  $\cos\theta'_r = 1$ ).

Se muestran a continuación dos ejemplos en los que se compara el espesor obtenido por este método con el determinado usando el perfilómetro. En general, se ha observado que cuanto más gruesa es la película mayor puede ser la discrepancia debido, al menos en parte, a inhomogeneidades de la superficie.

Muestra	$d_{\text{perfilometría}} (\mu\text{m})$	$d_{\text{interferencias}} (\mu\text{m})$	Error %
1	1,3	1,49	14,35
3	1,05	1,11	5,86

Tabla 5: Comparación de espesores de las películas de policarbonato obtenidos por perfilometría e interferencias de lámina delgada.

Otros factores que pueden influir son las imprecisiones en la determinación de los máxi-

mos, el hecho de tomar un valor del índice de refracción constante a diferentes longitudes de onda o pequeñas desviaciones de la perpendicularidad al colocar la muestra. En los procesos de ajuste de las medidas de ONL se usa el espesor medido con el perfilómetro, en una zona lo más cercana posible al punto de medida de la generación de segundo armónico.

#### 4.2. Muestras de polímeros con cromóforos dispersos

Una vez determinadas las condiciones necesarias para la realización de películas adecuadas para los propósitos de este trabajo, se hicieron muestras de los diferentes cromóforos en distintas proporciones en peso respecto del policarbonato. A continuación, se procedió a determinar sus principales características tales como espesor, índice de refracción y densidad óptica mediante las técnicas explicadas anteriormente.

Cromóforo	(%)	DO	$\lambda_{max}(nm)$	$n_E$	$n_T$	$< n >$	$\Delta n$	d ( $\mu m$ )	DO/d ( $\mu m^{-1}$ )
276	5	0,510	718	1,5850	1,5997	1,5899	0,0147	0,85	0,60
	15	0,476	721	1,6148	1,6252	1,6183	0,0104	0,51	0,93
235	5	0,098	720	1,5643	1,5688	1,5658	0,0045	1,45	0,07
	15	0,201	721	-	-	-	-	1,80	0,11
382	5	0,645	734	1,5819	1,5564	1,5734	0,0255	1,50	0,43
	15	1,139	737	1,5982	1,5712	1,5892	0,0270	1,60	0,71
302	-	0,759	753	1,6234	1,6042	1,6170	0,0192	1,57	0,48

Tabla 6: Características ópticas de las películas realizadas.

donde  $\lambda_{max}$  hace referencia a la longitud de onda a la que se ha obtenido el mayor valor de densidad óptica (el mostrado en la tabla), y los índices de refracción han sido medidos a  $\lambda = 1306nm$ . También se ha incluido una columna que muestra el valor de la densidad óptica entre el espesor, lo que es de utilidad para comparar la absorción por unidad de espesor de las diferentes películas.

Los valores de los índices para la muestra del cromóforo 235 del 15 % no pudieron medirse con el Metricon posiblemente debido a las irregularidades que presentaba su superficie, que impedía el acoplamiento de la luz.

Analizando los datos mostrados destaca, en primer lugar, la relación entre las absorciones de películas del mismo cromóforo pero distinta concentración. Si bien, muestras del 5 % y 15 % deberían estar relacionadas por un factor 3 al introducir en las segundas el triple de cantidad de cromóforo en peso para una misma cantidad de policarbonato, experimentalmente se comprueba que esa proporción no es mayor de 1,7 para los diferentes casos estudiados. Este hecho muestra que las películas con una mayor concentración de cromóforo presentan menor absorción por molécula que las del 5 %, siendo por tanto esperable que en la obtención de los coeficientes no lineales para estas muestras tampoco se encuentre un factor 3. Además, esto es un posible indicativo de la presencia de efectos

de agregación de las moléculas.

Respecto a la comparación entre los diferentes cromóforos, se comprueba que el más absorbente es el 276, seguido del 382 y 302. Resalta el bajo valor de densidad óptica que se obtiene para el caso del 235, dado que a pesar de que su estructura molecular, tal como se ha visto anteriormente, es bastante similar a la del resto, el valor de  $DO/d$  que se obtiene es notablemente menor. Además, a simple vista las muestras de este cromóforo presentaban un aspecto distinto, siendo de un tono verde más apagado y mostrando mayor rugosidad. Por estos motivos, se decidió observar las muestras realizadas con un microscopio óptico. A continuación se incluyen algunas de las imágenes obtenidas en este proceso.

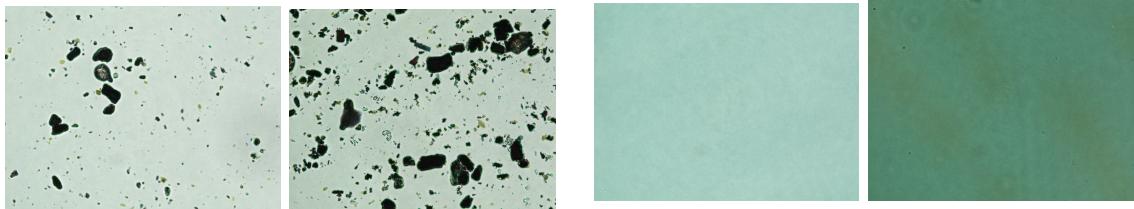


Figura 18: Imágenes obtenidas con microscopio óptico de películas de policarbonato con cromóforo 235 con concentraciones del 5 % (izquierda) y del 15 % (derecha).

Figura 19: Imágenes obtenidas con microscopio óptico de películas de policarbonato con cromóforo 276 con concentraciones del 5 % (izquierda) y del 15 % (derecha)

Tal como se puede ver en las fotografías, las cuales fueron tomadas a 40x, se comprueba que el cromóforo 235 no se disuelve bien en el policarbonato en las condiciones en las que se han realizado las muestras en este trabajo, observando con claridad aglomeraciones de cromóforo no disuelto. Este resultado explica el bajo valor de densidad óptica obtenido para este compuesto, así como los malos resultados de la caracterización no lineal.

#### 4.3. Espectros de los diferentes cromóforos

Dada la importancia del espectro de absorción en la caracterización de las películas, se analizan a continuación los de cada uno de los cromóforos a diferentes concentraciones. En las siguientes figuras se muestran los espectros de películas de distinto grosor normalizados a  $1\mu m$  para facilitar la comparación.

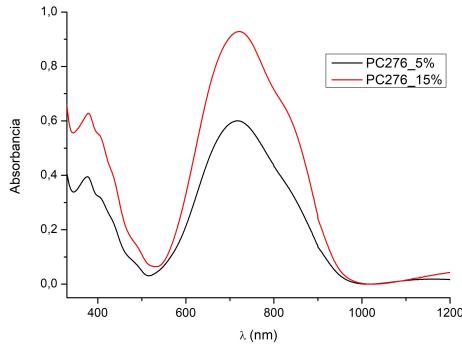


Figura 20: Espectros de absorción de PC con el cromóforo 276 normalizados a  $1\mu\text{m}$ .

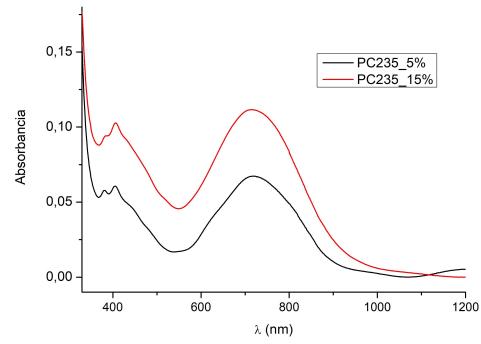


Figura 21: Espectros de absorción de PC con el cromóforo 235 normalizados a  $1\mu\text{m}$

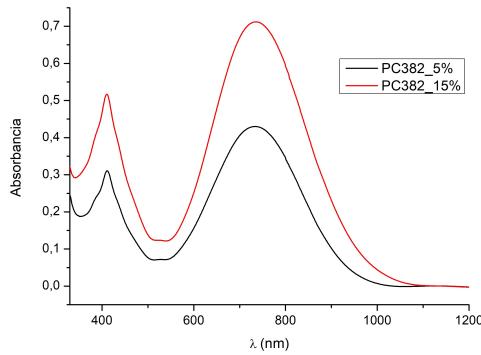


Figura 22: Espectros de absorción de PC con el cromóforo 382 normalizados a  $1\mu\text{m}$

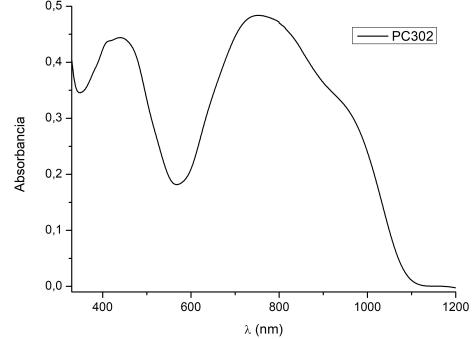


Figura 23: Espectro de absorción de PC con el cromóforo 302 normalizado a  $1\mu\text{m}$ .

En primer lugar, se observa de nuevo la baja absorción que presentan las muestras de 235, cuya explicación ya se ha discutido arriba.

Por otro lado, destaca la presencia de agregación en los cromóforos 276 y 302. La formación de agregados hace que disminuya la respuesta óptica no lineal al ser un impedimento en la orientación de las moléculas, lo que se comprobará posteriormente. La existencia de estos fenómenos es apreciable en el hombro que aparece en el flanco de baja energía (mayor  $\lambda$ ) de las bandas de absorción. En el caso de 276, se observa que la agregación es mayor para las películas con una concentración del 15 % respecto a las del 5 %, por lo que se esperan valores de los coeficientes no lineales proporcionalmente menores para las muestras de mayor contenido en cromóforo.

Respecto al cromóforo 382, se puede ver que no presenta agrupaciones apreciables, aunque se observa un ligero ensanchamiento en la banda, por lo que es esperable que su respuesta óptica no lineal sea mayor que la del resto de compuestos.

#### 4.4. Coeficientes no lineales experimentales

Una vez han sido caracterizadas las películas ópticamente, se les realiza el proceso de "poling" térmico descrito anteriormente. En alguna de las películas sometidas a esta orientación a alta temperatura, se observó un ligero cambio de color en la muestra, lo que es indicativo de un posible daño en la estructura molecular. En estos casos, se redujo esta temperatura, con lo que posiblemente la movilidad molecular en la matriz polimérica se vio disminuida.

Tras la orientación, se registran las medidas de las franjas de Maker. Realizando los correspondientes ajustes de cada una de ellas a la expresión (10) se obtienen los valores experimentales de los coeficientes no lineales  $d_{13}$  y  $d_{33}$ . A continuación, se muestra una tabla que recoge los datos de respuesta no lineal obtenidos para varias películas.

Cromóforo	%	<b>d</b> ( $\mu m$ )	$\alpha$ ( $m^{-1}$ )	T (días)	$d_{13}(pm/V)$	$d_{33}(pm/V)$
276	15	1,00	26526	0	1,2	3,6
				7	1,2	3,6
235	5	1,65	14305	0	0,8	2,4
				22	0,6	1,8
382	15	1,60	20309	0	0,7	2,4
	5	1,50	60788	3	2,7	8,1
382	15	1,65	178164	0	5,8	17,4
				3	5,1	15,3
				14	3,5	10,5

Tabla 7: Coeficientes no lineales y características de películas que han sido sometidas a un proceso de "poling" térmico. El error experimental en los valores de los coeficientes no lineales es  $\pm 20\%$ .

donde  $\alpha$  hace referencia al coeficiente de absorción y T expresa el tiempo transcurrido entre el poling y la realización de las medidas de las franjas de Maker en días.

Tal como se esperaba, los mayores valores para los coeficientes no lineales se obtienen para el caso de las películas con cromóforo 382, en las que se han obtenido datos para muestras tanto de un 5 % como de un 15 % de contenido. Se ha podido comprobar que introduciendo tres veces más cantidad de este compuesto no se consigue sin embargo una respuesta óptica no lineal tres veces mayor. En cuanto a la estabilidad se observa que para la muestra del 15 % la respuesta va decayendo con el paso de los días, apuntando a una pérdida de orientación.

En el caso del 235 se comprueba, como era esperable por los resultados de las medidas

previas, que su señal de segundo armónico es muy pequeña y por tanto, los coeficientes son muy bajos. Además, se observa que la respuesta óptica no lineal es bastante similar para la película con un 5 % y con un 15 % de contenido, lo que muestra que únicamente se consigue la respuesta de la porción de compuesto que se puede disolver, habiendo llegado ya prácticamente a su saturación en la muestra del 5 %.

Finalmente, en el caso del cromóforo 276 se observan también valores pequeños de los coeficientes no lineales, los cuales pueden deberse parcialmente a los fenómenos de agregación observados en los espectros. Las películas de este cromóforo se orientan a una temperatura algo más baja por los problemas de decoloración descritos antes. No obstante, se ha comprobado que la orientación parece mantenerse por lo menos a lo largo de una semana.

#### 4.5. Coeficientes no lineales teóricos. Modelo de gas orientado.

Es posible realizar un cálculo aproximado de los coeficientes no lineales de las películas orientadas, conocida la respuesta a nivel molecular de los cromóforos y el contenido disperso en la matriz polimérica [Ref. 13]. Las expresiones que relacionan los valores de  $d_{33}$  y  $d_{31}$  con la hiperpolarizabilidad molecular son:

$$\chi_{33} = 2d_{33} = N\beta_z f \langle \cos^3 \theta \rangle \quad (12)$$

$$\chi_{31} = 2d_{31} = N\beta_z f \left( \frac{\langle \cos \theta - \cos^3 \theta \rangle}{2} \right) \quad (13)$$

donde N se corresponde con el número de moléculas por unidad de volumen,  $\beta_z$  es la componente vectorial del vector susceptibilidad en la dirección del momento dipolar  $\mu$ , f se refiere a los factores de campo local y  $\theta$  es el ángulo entre el eje macroscópico y el eje molecular. Los  $\langle \rangle$  hacen referencia a promedios orientacionales.

A partir de ellas, en el límite de campo eléctrico aplicado y momentos dipolares bajos, las expresiones de los coeficientes no lineales toman la forma:

$$d_{33} = \frac{Nf\mu\beta_z E}{10KT} \quad (14)$$

$$d_{31} = \frac{Nf\mu\beta_z E}{30KT} \quad (15)$$

donde se comprueba la relación  $d_{33} = 3d_{31}$  comentada anteriormente.

Con estas expresiones y conociendo las características de los cromóforos utilizados (tabla 2) es posible calcular los valores máximos teóricos de los coeficientes no lineales, lo que se muestra en la tabla que aparece a continuación junto con los obtenidos experimentalmente.

Cromóforo	%	$d_{31}teo$	$d_{33}teo$	$d_{31}exp$	$d_{33}exp$	T (días)
276	15	4,6	13,8	1,2	3,6	0
	5	3,1	9,2	0,8	2,4	0
235	15	9,2	27,7	0,7	2,4	0
	5	3,5	10,6	2,7	8,1	3
382	15	10,6	31,9	5,8	17,4	0
	5					

Tabla 8: Coeficientes no lineales teóricos y experimentales expresados en (pm/V). El error experimental en los valores de los coeficientes no lineales es  $\pm 20\%$ .

donde los valores experimentales corresponden al máximo valor obtenido para cada una de las películas estudiadas, es decir, los coeficientes de las medidas de las franjas de Maker que se realizaron en el menor tiempo con respecto al proceso de orientacion polar.

Como se puede observar, la respuesta no lineal obtenida en las muestras de estudio es significativamente menor que el valor calculado. Sin embargo, sí que se verifica que el cromóforo con mayores coeficientes no lineales presenta mejor respuesta experimental, en este caso el 382, seguido del 276 y finalmente del 235 que presenta la menor no linealidad tanto teórica como experimentalmente. Además, las películas con el 5 % del 382 presentan los coeficientes más próximos a los teóricos. El (comparativamente) peor resultado para las películas del 15 % apunta a que se produce algo de agregación.

#### 4.6. Realización de un doble proceso de orientación polar

Para finalizar con el estudio, se quiere comprobar si la realización de dos procesos de orientación sucesivos a una misma película aumenta la orientación de las moléculas y por tanto supone una obtención de una mayor respuesta óptica no lineal.

Se decidió realizar este experimento en una película con cromóforo 382 dado que es el que mejores resultados ha dado a lo largo de todo el estudio y con una concentración del 5 % en peso ya que, como se acaba de decir, para este contenido muestra los valores más cercanos entre los teóricos y los experimentales. Los datos de la película que fue sometida a este proceso se muestran en la tabla que aparece a continuación.

<b>d</b> ( $\mu m$ )	<b><math>\alpha</math> (<math>m^{-1}</math>)</b>	<b>T (días)</b>	$d_{31}exp(pm/V)$	$d_{33}exp(pm/V)$
1,60	40094	14	3,9	11,7
		28	4,0	12,0

Tabla 9: Datos de una película de cromóforo 382 con 5 % de contenido en peso sometida a dos procesos de "poling".

Por un problema experimental no pudo realizarse la medida los días inmediatamente posteriores al proceso de orientación, pero dos semanas después, mantenía una importante respuesta no lineal, esencialmente estable pasadas otras dos semanas.

Como se puede observar, la realización de este doble proceso de orientación hace que aumente la respuesta óptica no lineal sensiblemente, con coeficientes aproximadamente un 50 % mayores, y que se mantienen en esos niveles varias semanas tras el "poling". Cabe mencionar que este proceso es necesario realizarlo con cierta precaución ya que tanto la aplicación del campo eléctrico como el aumento de la temperatura en dos procesos consecutivos podría dañar las muestras.

### 5. Conclusiones

Tras haber realizado el análisis presentado de la respuesta no lineal de los cromóforos de estudio se pueden destacar varios puntos clave de cara a su posible utilización en dispositivos tecnológicos.

En primer lugar, respecto al cromóforo 235, se ha comprobado que sería necesaria una optimización de las condiciones de fabricación de las películas, posiblemente cambiando el tipo de disolvente o de polímero con el que se realizan para conseguir que este compuesto consiguiera disolverse, y de esta forma obtener los valores reales de su respuesta óptica no lineal.

En cuanto al resto de cromóforos, ha quedado patente en los resultados que el que mejor propiedades presenta es el 382. Además, se ha observado que a diferencia del resto no presenta efectos de agregación, por lo menos en las películas de una concentración del 5 %. Aunque no se descarta que se produzca agregación en el del 15 % se han obtenido valores altos de los coeficientes no lineales.

Otro punto a tener en cuenta sería la estabilidad de la orientación de las moléculas, es decir, el tiempo que permanece la respuesta óptica no lineal inducida. Se ha comprobado en este trabajo que los coeficientes no lineales se mantienen estables pasadas un par de semanas y hasta un mes después del "poling" en el caso de una película de 382 al 5 % de contenido.

Es importante tener en cuenta que para los procesos de orientación de las moléculas a una temperatura cercana a la  $T_g$  del polímero es fundamental analizar cómo afecta la temperatura a la estructura de los cromóforos cuando están dispersos en la matriz polimérica.

## 6. Bibliografía

- [Ref. 1] J. M. Cabrera, F. Agulló y F. J. López, en “Óptica electromagnética” Vol 1 y 2 (2000) Ed. Addison-Wesley Iberoamericana Española, Madrid.
- [Ref. 2] R. W. Boyd en “Nonlinear Optics” (1992) Ed. Academic Press, Inc., San Diego.
- [Ref. 3] B. L Davydov y col. “Connection Between Charge Transfer and Laser Second Harmonic Generation”, Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters 12, (1970): 16.
- [Ref. 4] D. J. Williams en “Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials” (1985) Ed. ACS symposium series, Washington.
- [Ref. 5] Dalton, L. R.; Günter, P.; Jazbinsek, M.; Kwon, O.P.; Sullivan, P.A. Organic Electro-Optics and Photonics: Molecules, Polymers and Crystals, Cambridge Univ. Press, UK, 2015.
- [Ref. 6] Li, M.; Li, Y.; Zhang, H.; Wang, S.; Ao, Y.; Cui, Z. J. Mater. Chem. C 2017, 5, 4111–4122.
- [Ref. 7] Heni, W; Kutuvantavida, Y; Haffner, C ; Zwickel, H ; Kieninger, C ; Wolf, S; Lauermann, M; Fedoryshyn, Y ; Tillack, AF; Johnson, LE ; Elder, DL; Robinson, BH; Freude, W; Koos, C; Leuthold, J; Dalton, LR. ACS PHOTONICS, 2017, 4, 1576-1590 DOI: 10.1021/acsphotonics.7b00224
- [Ref. 8] Wu, Jieyun; Li, Zhong'an; Luo, Jingdong; et al. J. Mater. Chem. C, 2020, 15009-15026
- [Ref. 9] D. S. Chemla y Z. Zyss en “Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals” Vol. 1, (1987) Ed. Academic Press Inc., Orlando.
- [Ref. 10] R. Ulrich y R. Torge “Measurement of Thin Film Parameters with a Prism Coupler”, Applied Optics 12, no. 12 (1973): 2901
- [Ref. 11] P. D. Maker y col. “Effects of Dispersion and Focusing on the Production of Optical Harmonics”, Physical Review Letters 8, no. 1 (1962): 21.
- [Ref. 12] J. Jerphagnon y S. K. Kurtz, “Maker Fringes: A Detailed Comparison of Theory and Experiment for Isotropic and Uniaxial Crystals”, Journal of Applied Physics 41, no. 4 (1970): 1667.
- [Ref. 13] B. F. Levine y col. “Molecular hyperpolarizabilities determined from conjugated and nonconjugated organic liquids”, Applied Physics Letters 24, no. 9 (1974): 445.

## 7. Anexos

### 7.1. Espectros de absorción sin normalizar

Se incluyen a continuación los espectros de absorción mostrados en la sección .<sup>E</sup>spectros de los diferentes cromóforos.<sup>en</sup> este caso son normalizar a  $1\mu\text{m}$ .

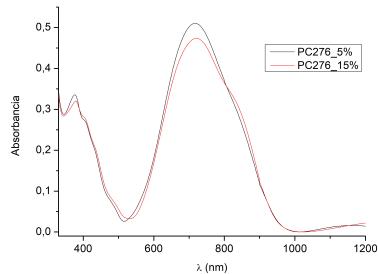


Figura 24: Espectros de absorción de dos películas con cromóforo 276: contenido de 5 % y  $0,85\mu\text{m}$ ; contenido 15 % y espesor  $0,51\mu\text{m}$ .

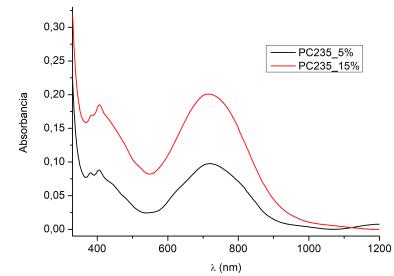


Figura 25: Espectros de absorción de dos películas con cromóforo 235: contenido de 5 % y  $1,45\mu\text{m}$ ; contenido 15 % y espesor  $1,8\mu\text{m}$ .

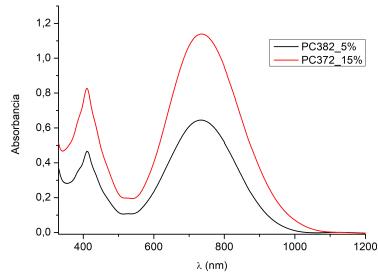


Figura 26: Espectros de absorción de dos películas con cromóforo 382: contenido de 5 % y  $1,5\mu\text{m}$ ; contenido 15 % y espesor  $1,6\mu\text{m}$ .

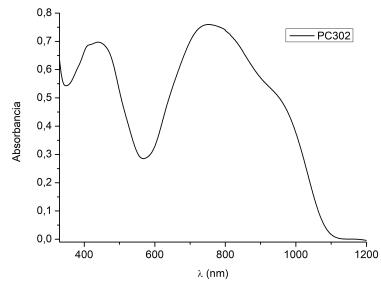


Figura 27: Espectros de absorción de una película con cromóforo 302 de espesor  $1,57\mu\text{m}$ .