

Trabajo de Fin de Grado
ESTUDIO DE MEZCLAS POLÍMERO -
CROMÓFORO CON ORIENTACIÓN POLAR
PARA DISPOSITIVOS ELECTROÓPTICOS

AUTORÍA: CARMEN SEOANE HERCE
DIRECCIÓN: BELÉN VILLACAMPA NAVERAC

CURSO 2022 - 2023

Gracias al grupo Sistemas pi-funcionales fotoactivos por facilitarme el acceso a los laboratorios del Departamento de Materia Condensada y del Departamento de Química Orgánica. Gracias al Departamento de Física Aplicada por el acceso al perfilómetro.

Gracias a Belén por su paciencia y dedicación infinitas. No concibo mejor profesora que ella.

Gracias papá, mamá, María, Isma, hacéis que la vida sea maravillosa.

Y gracias a Choiva. Por mucho que los perros no hablen, te he contado este trabajo tantas veces que creo que te lo sabes de memoria.

Índice

1. Introducción	1
1.a. Resumen	1
1.b. Foco de estudio: Materiales poliméricos con propiedades electroópticas	1
1.b.1. Polímeros con respuesta óptica no lineal de segundo orden	1
1.b.2. Caracterización de los polímeros electroópticos	2
2. Materiales y técnicas de preparación y caracterización	3
2.a. Materiales utilizados en el estudio	3
2.b. Preparación de muestras	4
3. Caracterización de muestras	4
3.a. Espectroscopía de absorción (UV-Vis)	4
3.b. Medida del índice de refracción por análisis de modos guiados	5
3.c. Perfilometría de contacto	7
4. Orientación polar mediante campo eléctrico	7
4.a. Método Corona	9
4.b. Orientación por electrodos	9
5. Resultados y discusión	10
5.a. Concentración de cromóforo	10
5.a.1. Espectro de absorción de las muestras polímero-cromóforo	11
5.a.2. Índice de refracción de las mezclas polímero-cromóforo	11
5.b. Condiciones de formación de las películas delgadas	14
5.b.1. Películas delgadas destinadas a orientación molecular por el método corona	15
5.b.2. Películas delgadas destinadas a orientación molecular por electrodos . .	15
5.c. Orientación polar de las moléculas	17
5.c.1. Resultados de orientación por el método corona	17
5.c.2. Resultados de orientación por electrodos	21
6. Conclusiones	25
Bibliografía	26

1. Introducción

1.a. Resumen

Este trabajo recoge una caracterización óptica detallada de películas delgadas de polímeros en los que se dispersan cromóforos con propiedades ópticas no lineales. El polímero utilizado es el polimetilmetacrilato (PMMA) en dos variantes distintas según su peso molecular. El cromóforo que se ha incorporado (en distinta concentración) a la matriz polimérica es el “Disperse Red 1”. Las muestras se someten a una orientación polar, necesaria para que presenten propiedades no lineales de segundo orden a nivel macroscópico. Para ello, se utilizan dos métodos de orientación con campo eléctrico, uno basado en el efecto Corona y otro mediante electrodos. Se trabaja en todo momento con películas delgadas de espesores entre 1 y $2\mu\text{m}$.

Se detallan en este estudio las condiciones óptimas de preparación de muestras, el procedimiento de caracterización de las películas y los resultados obtenidos tanto antes como tras forzar la orientación polar, discutiendo en qué medida cambian las propiedades después de este proceso.

1.b. Foco de estudio: Materiales poliméricos con propiedades electroópticas

Los materiales con respuesta óptica no lineal han sido muy estudiados debido a sus aplicaciones en dispositivos ópticos y electroópticos, como dobladores de frecuencia, moduladores, sensores o interruptores ópticos, por enumerar algunos de los ejemplos más conocidos. Entre los materiales orgánicos de interés para aplicaciones basadas en sus propiedades no lineales destacan los polímeros, debido a su rápida respuesta y a la versatilidad de sus estructuras que permiten alcanzar no linealidades muy elevadas. [1, 2]

Pese a los interesantes resultados obtenidos utilizando ese tipo de materiales [3], su caracterización óptica lineal y no lineal antes de su integración en los dispositivos finales presenta dificultades [4]. Eso se traduce en importantes discrepancias, por ejemplo, en los valores de los coeficientes electroópticos y no lineales recogidos en la literatura, dependiendo de las condiciones de preparación de las muestras y de la técnica utilizada para determinarlos. [5]

1.b.1. Polímeros con respuesta óptica no lineal de segundo orden

Una de las configuraciones más habituales de los polímeros electroópticos se basa en películas delgadas de una matriz polimérica transparente, típicamente inerte, en la que se dispersa una cierta cantidad de un compuesto orgánico (cromóforo) con una elevada respuesta no lineal. Como cromóforos no lineales han sido muy estudiados los basados en una estructura [grupo dador-puente π conjugado-grupo aceptor] (D- π -A), como la del esquema 1.1a, con momentos dipolares elevados e intensa absorción de luz en la zona del visible o del infrarrojo cercano del espectro.

No obstante, para que la actividad a nivel molecular se manifieste a escala macroscópica en forma de respuesta no lineal de segundo orden, es necesario evitar la centrosimetría intrínseca de las películas: habitualmente se preparan a partir de disoluciones líquidas de forma que tras la evaporación del disolvente la distribución de las moléculas es esencialmente isotrópica. Una forma muy extendida de inducir la anisotropía en este tipo de polímeros se basa en la aplicación de un campo eléctrico, que fuerza la orientación de los dipolos moleculares en la dirección del campo, como se ilustra en la figura 1.1b. [6, 7]

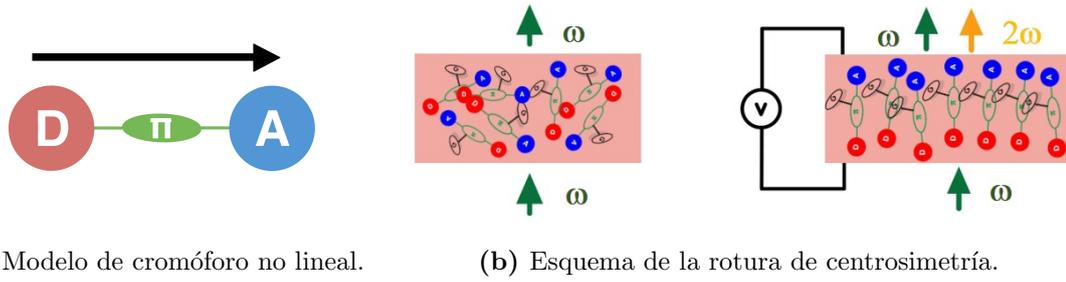


Figura 1.1: Estructura idealizada de un cromóforo no lineal típico D- π -A e ilustración del efecto de orientación polar.

1.b.2. Caracterización de los polímeros electroópticos

La polarización de un medio material en presencia de campo puede escribirse como:

$$\vec{P} = \epsilon_0(\chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)}\vec{E}^2 + \chi^{(3)}\vec{E}^3 + \dots) \quad (1.1)$$

donde $\chi^{(n)}$ representa al correspondiente tensor de susceptibilidad de orden n. La caracterización de un material no lineal tiene como objetivo determinar un conjunto de parámetros relacionados con las componentes de los tensores de orden $n > 1$ (principalmente $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$). En concreto, es habitual caracterizar la respuesta no lineal experimental mediante los coeficientes d_{ijk} y los coeficientes electroópticos r_{ijk} :

$$d_{ijk} = \frac{\chi_{ijk}^{(2)}}{2}; r_{ijk} = -\frac{2\chi_{ijk}^{(2)}}{n_i^4} \quad (1.2)$$

En el caso de un polímero orientado, cuya simetría es típicamente $C_{\infty v}$, el número de coeficientes independientes es muy reducido. Las técnicas que se utilizan habitualmente para obtenerlos son la medida de la intensidad de segundo armónico generada por el polímero orientado, que proporciona d_{33} y d_{31} , y la medida de la modulación de la intensidad transmitida al aplicar un voltaje $V(t)$, que permite calcular r_{33} .

La medida de generación de segundo armónico se suele realizar en modo transmisión sobre películas depositadas en un sustrato conductor transparente, pero la obtención del coeficiente electroóptico requiere que las películas se encuentren confinadas entre dos electrodos. En cualquier caso, para el análisis de los resultados de esas medidas es necesario contar con una adecuada caracterización de las películas estudiadas. Además del espesor, es necesario cuantificar la absorción y conocer el índice de refracción de las películas poliméricas con los cromóforos dispersos. Teniendo en cuenta su simetría uniaxial $C_{\infty v}$ tras los procesos de orientación, hay que conocer el índice para dos polarizaciones de la luz, paralela (n_e) y perpendicular (n_o) al eje óptico.

En este contexto, este trabajo recoge el análisis de las propiedades ópticas de una serie de películas poliméricas con distinto contenido de cromóforo al ser sometidas a diferentes tratamientos. En particular, se estudian los efectos de la orientación mediante campo eléctrico en películas con superficie libre y en dispositivos en los que el polímero está confinado entre dos electrodos ("tipo sándwich").

2. Materiales y técnicas de preparación y caracterización

En esta sección se describen las características de los materiales utilizados, incidiendo en las diferencias entre las dos variantes de polímero, así como algunas propiedades del cromóforo disperso. Además, se detalla el procedimiento a seguir para la preparación de películas delgadas.

2.a. Materiales utilizados en el estudio

Se usarán como matrices poliméricas dos tipos de polimetilmetacrilato (PMMA) que se distinguen por su peso molecular. Se seguirá de aquí en adelante una notación PMMA-A para aquel que presenta peso molecular 75000 g/mol (Polysciences) y se denotará como PMMA-B al de peso molecular 350000 g/mol (Sigma Aldrich). Las variantes presentan distinta temperatura de transición vítrea, mientras que la del PMMA-A es $T_G = 115^\circ\text{C}$, la del PMMA-B es $T_G = 105^\circ\text{C}$. Por su relevancia para la preparación de las películas, se hace notar que, para una misma concentración, la viscosidad de las disoluciones del PMMA-B es mucho más alta que la del PMMA-A. Una característica importante del polímero, sobre todo para el estudio de la orientación por campo, es la rigidez dieléctrica ($30\text{V}/\mu\text{m}$).

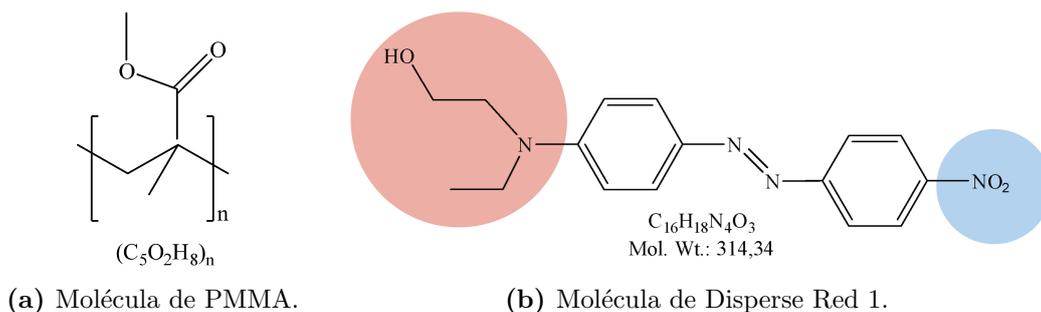


Figura 2.1: Estructura molecular del polímero y cromóforo utilizados.

El cromóforo con el que se mezclará es el “Disperse Red 1” ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$). Es una molécula de tipo azobenceno habitualmente usada como referencia en la caracterización de materiales orgánicos no lineales. Su solubilidad y estabilidad son buenas y tiene un momento dipolar de unos 9 Debyes ($8,6\text{D}$). Esto es lo que permite que las muestras puedan experimentar una orientación polar mediante campo.

El disolvente volátil usado para el depósito de películas delgadas de material sobre el sustrato elegido en cada caso es el triclorometano¹ (CHCl_3).

En este trabajo se utilizan tres tipos de sustratos: vidrio común, cuarzo y vidrio con ITO. El vidrio común se usa para optimizar las condiciones y conseguir el espesor y la rugosidad en la superficie deseados. El cuarzo (SiO_2) tiene un índice de refracción inferior y permite caracterizar muestras más delgadas y de menor índice. Por último, para las muestras finales se utilizó vidrio con una capa de ITO (Indium Tin Oxide) en la superficie donde se formará la película delgada. El ITO es un óxido transparente y conductor que servirá como electrodo en el proceso de orientación.

Para fijar los cables a los electrodos, se utiliza un adhesivo epoxi bi-componente conductor. Este pegamento es manejable durante varias horas antes del curado, que debe hacerse

¹Comúnmente denominado cloroformo.

como mínimo a 80°C durante 3 horas.

Por último, para fijar los vidrios durante la preparación de los dispositivos tipo sándwich se utiliza un adhesivo de dos componentes (Araldit) de pegado rápido.

2.b. Preparación de muestras

El proceso de preparación de muestras exige optimizar una serie de parámetros para conseguir películas delgadas de calidad suficiente.

Se comienza con la limpieza de los sustratos para conseguir una superficie libre de impurezas y que facilite la adhesión. Este tratamiento consiste en sucesivos baños de ultrasonidos: el primero con agua destilada y detergente, el segundo únicamente con agua destilada y el tercero con etanol (C_2H_6O). Como último paso, para eliminar cualquier rastro de materia orgánica, los sustratos se someten a un flujo de ozono en un fotorreactor (UV Ozone Cleaner).

Como se detallará más adelante, las concentraciones de las disoluciones en cloroformo de las mezclas polímero-cromóforo serán los primeros parámetros a optimizar. El depósito de la disolución sobre el sustrato se realiza por rotación forzada (*Spin Coating*). El equipo hace rotar el sustrato respecto a un eje perpendicular a la superficie del mismo a gran velocidad, de forma que la muestra se distribuye sobre el vidrio dando lugar a un espesor y una superficie uniformes.

3. Caracterización de muestras

Se explican a continuación las tres técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de películas delgadas en este trabajo. Mediante el uso de procedimientos distintos se pretende conseguir una caracterización más completa y fiable de las propiedades relevantes para aplicaciones electroópticas.

3.a. Espectroscopía de absorción (UV-Vis)

La primera técnica que se va a detallar es la espectroscopía de absorción en el rango ultravioleta-visible. El equipo en el que se han realizado estas medidas es un espectrofotómetro “UV-Vis-NIR VARIAN Cary-5000”. Este instrumento basa su funcionamiento en la medida de la intensidad de luz que absorbe una determinada muestra (una sustancia química en disolución, una película delgada, un cristal...) en función de la longitud de onda.

El equipo tiene dos fuentes de luz: un lámpara halógena (para el visible) y una de deuterio (UV). Ambas emiten esencialmente en un continuo de longitudes de onda. A continuación, unas redes de difracción permiten monocromatizar la luz antes de llegar a la muestra. El haz monocromatizado se divide en dos haces que recorren distintos caminos ópticos. Esto se debe a que las medidas son tomadas por comparación, es decir, se compara la intensidad del haz que atraviesa “el vacío”, o haz de referencia, con la del haz que atraviesa la muestra de interés. Al final de ambos recorridos, se encuentra un fotomultiplicador que actúa como detector en el rango UV-Vis.

La intensidad de luz, en su camino al atravesar un medio, tiene una dependencia exponencial con el coeficiente de absorción α (Ecuación 3.1). En este trabajo, las medidas se expresan en términos de absorbancia o densidad óptica (Ecuación 3.2), que se define como el

logaritmo decimal del cociente entre la intensidad del haz incidente I_0 y la intensidad del haz tras atravesar el material I_t .

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (3.1)$$

$$DO = \log_{10} \frac{I_0}{I_t} \quad (3.2)$$

En la práctica, I_0 se determina a partir de la intensidad del haz de referencia.

Uno de los parámetros que se puede estimar a partir del espectro de absorción es el espesor de las películas. Este cálculo se hace indirectamente a través del análisis de las interferencias “en lámina delgada” que se producen cuando el haz de medida incidente experimenta reflexiones múltiples en las intercaras aire/polímero y polímero/vidrio. Para ello, se ajusta la posición de los mínimos de densidad óptica, que serán los máximos en transmisión, a la relación (3.3).

$$2 \cdot n \cdot d \cdot \cos(\theta_r) = N \cdot \lambda \quad (3.3)$$

donde n es el índice de refracción del medio (en este caso la película); d , su espesor; θ_r , el ángulo de incidencia; N , el número de interferencia y λ , la longitud de onda. Si se reorganiza la ecuación anterior, considerando que el ángulo de incidencia es 0° y que el número de interferencia se puede escribir como $N = N' + N^0$, se tiene que

$$N' = 2 \cdot \left(\frac{n \cdot d}{\lambda} \right) - N^0 \quad (3.4)$$

donde N' es un número de interferencia cualquiera y N^0 el orden interferencial del primer mínimo analizado. Si se realiza un ajuste de varios mínimos de densidad óptica consecutivos con el inverso de la longitud de onda en la que se encuentran, se puede obtener el espesor de la película delgada.

3.b. Medida del índice de refracción por análisis de modos guiados

Para analizar la anisotropía óptica de las muestras, en concreto para determinar la birrefringencia, el equipo *MetriCon 2020* permite calcular los índices de refracción para distinta polarización de la luz y distinta longitud de onda. Los cálculos que realiza se basan en la distribución angular de los modos guiados por las películas.[8]

Se coloca la muestra en contacto con un prisma de índice de refracción elevado. Para lograr el acoplamiento necesario, se ajusta la dirección del haz incidente y se varía la presión que ejerce el prisma sobre la muestra.

Un haz de luz láser incide en una de las caras del prisma, se refleja en la cara que está en contacto con la muestra y a la salida se recoge en un fotodetector. El equipo permite que todo el sistema (muestra, prisma y detector) rote, de manera que el haz incide con un ángulo variable y controlado. Para determinadas posiciones angulares, la luz deja de ser reflejada y se inyecta en la película, donde comienza a ser guiada (guía de ondas plana). En estas posiciones, el detector deja de recibir luz y se recoge un mínimo en la señal.

En concreto en este trabajo, se realizan medidas con haces de tres longitudes de onda distintas: 632.8 nm , 780 nm y 1306 nm .

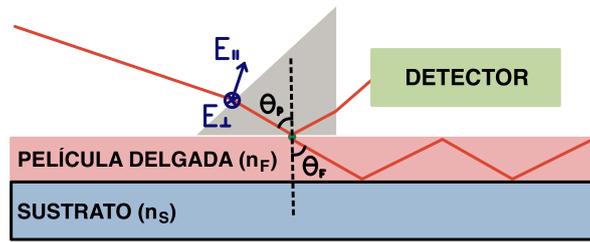


Figura 3.1: Esquema gráfico del funcionamiento del equipo *Metricon 2020*.

Con la distribución angular de los modos guiados que se detectan, conocidos el índice del sustrato y la longitud de onda del haz incidente, es el propio equipo el que determina el producto del índice de refracción por el espesor. Si el número de modos es superior a uno, los dos parámetros quedan determinados simultáneamente.

Tal y como se ha explicado, las muestras de polímero con una orientación molecular por campo eléctrico tienen un único eje de simetría que es perpendicular al plano del sustrato y además son isotrópicas en ese plano. Por lo tanto, la medida en el modo de transmisión transversal eléctrico, TE, en el que la luz incidente está polarizada en una dirección paralela al plano de la película, proporciona n_o (índice ordinario); mientras que la medida del transversal magnético, TM, con polarización en la dirección perpendicular, permite obtener n_e (extraordinario). La figura 3.2 recoge la definición gráfica de las direcciones de polarización sobre los ejes de la película.

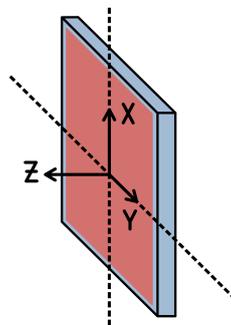


Figura 3.2: Direcciones de polarización sobre los ejes de la película. Tal y como se definen los ejes de coordenadas en la imagen, el eje óptico de la muestra se corresponde con el eje Z. El índice ordinario (n_o o n_{TE}) se mide con la dirección de polarización de la luz paralela al plano XY y el índice extraordinario (n_e o n_{TM}) corresponde a la polarización paralela al eje Z.

A continuación se presenta, a modo de ejemplo, una gráfica típica de una medida de modos guiados para las dos polarizaciones explicadas arriba. El láser utilizado es de $632,8 \text{ nm}$.

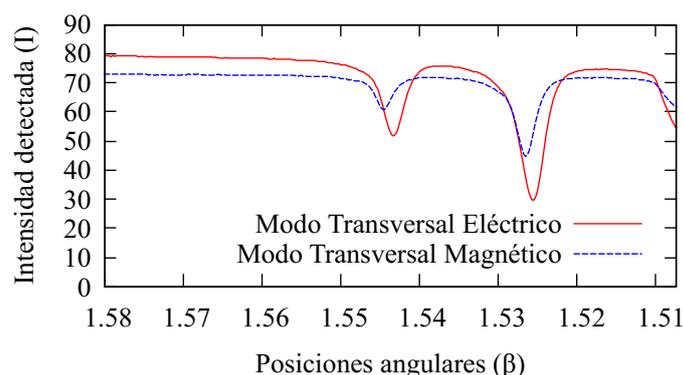


Figura 3.3: Se muestran los modos transversales eléctricos y los transversales magnéticos. Puede observarse que los mínimos aparecen para posiciones angulares ligeramente distintas, lo que corresponde a un índice de refracción magnético ligeramente superior al eléctrico.

3.c. Perfilometría de contacto

El estudio requiere que las muestras tengan un espesor lo más homogéneo posible y una superficie lisa. Ambos parámetros se pueden caracterizar mediante la técnica de perfilometría de contacto en el equipo *Dektak XT*. El montaje consiste en un mecanismo que termina en una punta de diamante de $2,5\mu\text{m}$ de diámetro que se coloca en contacto con la superficie de la película. El sistema desplaza la muestra en el plano horizontal, a lo largo de una dirección, con un recorrido que puede alcanzar hasta varios centímetros. Un sensor detecta las variaciones de posición de la aguja (en dirección vertical) conforme va recorriendo la superficie de la película, reflejando las características de su topografía. Los datos se recogen y se procesan por un ordenador y el resultado final es una representación del perfil de la superficie.

Para medir el espesor, se estudia una región de frontera donde el recorrido de la aguja comprenda una zona sin película y una zona con película. La diferencia en altura entre las dos zonas será precisamente este parámetro.

Para caracterizar la calidad de la superficie, se analizan dos parámetros: la rugosidad y la ondulación². En general, la superficie de las muestras presenta inhomogeneidades (en vertical) que corresponden a diferentes escalas de longitud. Mientras que la rugosidad se refiere a las desviaciones de longitud de onda pequeña en relación al recorrido realizado sobre la muestra, la ondulación mide las desviaciones en una escala más grande.

Para analizar los datos, se toma un cierto valor de longitud como referencia para filtrar y limitar lo que se considerará rugosidad en relación a la ondulación. En el análisis de los perfiles, el equipo también permite añadir un filtro corto que puede ser útil para eliminar posibles frecuencias ajenas a la muestra (ruido de fondo).

4. Orientación polar mediante campo eléctrico

Como previamente se ha mencionado, las moléculas del cromóforo utilizado tienen un momento dipolar relativamente elevado. Esto permite orientarlas y conseguir una dirección preferente al someterlas a los efectos de un campo eléctrico. En esta sección se detallan dos

²Típicamente se utilizan las letras R y W para citarlas, correspondientes a “Roughness” y “Waviness”.

métodos distintos para llevar a cabo este proceso.

Para permitir el movimiento, y por consiguiente la orientación de las moléculas dispersas en el polímero, se calientan las películas hasta cerca de la T_G característica. El perfil de temperatura seguido consta de una rampa de calentamiento a $10^\circ C$ por minuto hasta alcanzar $95^\circ C$, donde la temperatura se mantiene estacionaria durante una hora. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar el sistema libremente. En la figura 4.1 se muestra la evolución de la temperatura medida mediante un termopar.

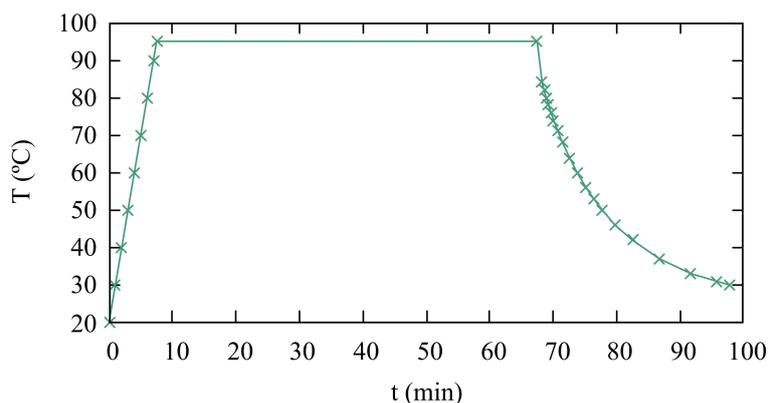


Figura 4.1: Perfil de temperatura aplicado a las películas delgadas en los procesos de orientación polar mediante campo.

Con el objetivo de asegurar que los efectos que se observen tras el proceso de orientación se deban únicamente al campo eléctrico, se somete una muestra de control a un tratamiento térmico paralelo, para separar los efectos asociados a la temperatura.

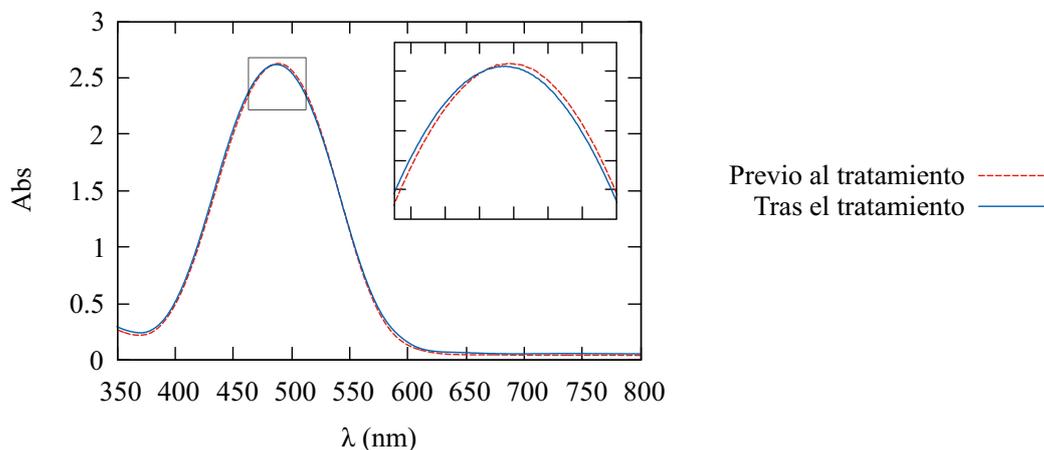


Figura 4.2: Espectro de absorción medido antes y después del tratamiento térmico (sin campo) realizado a una muestra de control de PMMA-A con una concentración del 15 % de cromóforo.

En la Figura 4.2 se muestra el espectro de absorción de la muestra de control antes y después del tratamiento térmico. Como se observa, el espectro se mantiene prácticamente invariable, aunque el pico de absorción sufre un leve desplazamiento hacia bajas longitudes de onda. Esto puede deberse a que se haya inducido una cierta agregación entre los cromóforos. La

agregación se asocia a interacciones entre los anillos aromáticos (a través de los orbitales π) de las moléculas de azo-bencenos, que constituyen su estructura central y que tienden a apilarse [9]. Este proceso se ve favorecido al aumentar la temperatura cerca de la T_G del polímero. No obstante, a la vista de ese espectro, se descarta que exista una agregación significativa en el proceso descrito.

4.a. Método Corona

El método corona consiste en una orientación polar por depósito de iones directamente sobre la superficie de las películas. Como el vidrio sobre el que se deposita la muestra tiene una capa de ITO, que es conductora, se crea una diferencia de potencial entre la superficie y el sustrato, que se conecta a tierra. Los iones se generan mediante una aguja metálica conectada a 5000V. La punta de la aguja se coloca a una distancia de un centímetro respecto a la superficie de la muestra. El aire en torno a la punta se ioniza y las cargas generadas “bombardean” la película, quedando por tanto con una capa de carga positiva en su superficie.

En todo momento se controla la intensidad de corriente del sistema con un amperímetro. Si se detecta un aumento significativo de corriente, suele indicar que la película se ha perforado notablemente. El método corona es agresivo intrínsecamente, y la superficie se deteriora como consecuencia del bombardeo de cargas.

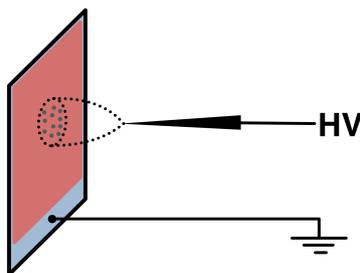


Figura 4.3: Esquema gráfico de la orientación polar de las moléculas de polímero mediante el método Corona.

La principal desventaja de este sistema es la dificultad para controlar el campo que realmente se está aplicando durante la orientación, ya que influyen demasiados factores como, por ejemplo, las condiciones atmosféricas en las que se realiza. Por otra parte, la orientación solo resulta efectiva en una zona reducida de la muestra. Además, las cargas depositadas sobre la superficie de la película pueden permanecer un tiempo ligadas, lo que interfiere en las medidas para caracterizar sus propiedades ópticas.

4.b. Orientación por electrodos

El método de orientación polar por electrodos se basa en confinar la película delgada entre dos conductores que se someten a una diferencia de potencial. En la mayoría de aplicaciones de los dispositivos electroópticos basados en polímeros se requiere una configuración de este tipo. Tradicionalmente, esto suele hacerse depositando una película delgada sobre un sustrato conductor que actuará como uno de los electrodos. El otro es un recubrimiento metálico, usualmente de oro, directamente sobre la superficie de la película. El matiz que se pierde construyendo los dispositivos de esta forma -y que es fundamental para este trabajo- es que al

realizar el depósito metálico se deja de tener un sistema transparente. Con este tipo de dispositivos solo se puede medir en modo reflexión, lo que dificulta la realización de algunas medidas, como las de generación de segundo armónico, para las que es mucho más conveniente controlar la respuesta en modo de transmisión.

Para solventar este problema se plantea una modificación en la preparación de los dispositivos, de modo que el segundo electrodo sea un sustrato de vidrio con la capa conductora de ITO hacia la película, previamente depositada en otro sustrato. Se aplica una diferencia de potencial a los electrodos mediante un par de cables unidos al ITO con el adhesivo epoxi conductor.

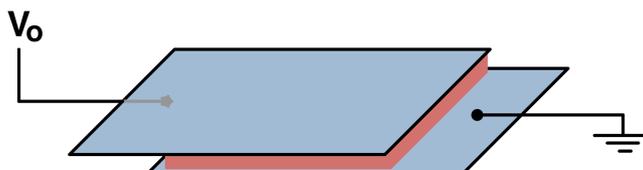


Figura 4.4: Esquema gráfico de la orientación polar de las moléculas de polímero mediante el método por electrodos.

Al igual que en el método corona, en todo momento se controla la intensidad de corriente con un amperímetro. En este caso, no solo es importante para detectar si la película se perfora en el transcurso del proceso de orientación, también servirá como indicador en el caso de que el dispositivo tenga una zona en la que las capas de ITO positiva y negativa están en contacto sin haber polímero en medio.

Para que la orientación por electrodos sea efectiva, las muestras deben ser de gran calidad. El desnivel en el espesor o la rugosidad de la superficie hacen que haya una capa de aire entre el vidrio que se coloca como “tapa” y la película. Este *gap* de aire hace que el campo al que se someten realmente las muestras sea menor de lo requerido. Además, las interferencias que aparecen debido a las reflexiones adicionales en las intercaras polímero/aire y aire/vidrio, pueden enmascarar algunas de las medidas ópticas.

5. Resultados y discusión

El primer paso para tener películas delgadas de calidad con una respuesta no lineal potencialmente alta es determinar cuál es la máxima carga de cromóforo que acepta el polímero sin que se produzcan efectos no deseados. Le sigue el proceso de orientación, donde se estudia si las muestras creadas son capaces de orientarse mediante la aplicación de campo eléctrico. Por último, se realiza una nueva caracterización para comprobar cómo de efectivo ha sido el tratamiento.

Con este orden, en esta sección se recogen las pruebas realizadas para justificar la concentración de cromóforo, la optimización de las condiciones de formación de las películas delgadas y los resultados obtenidos en el proceso de orientación molecular.

5.a. Concentración de cromóforo

Durante el estudio se analizan mezclas polímero-cromóforo con concentraciones de Dispersed Red 1 entre el 5% y el 20% en masa. Cuanto mayor sea la concentración de cromóforo

disperso, mayor será la respuesta no lineal que se obtiene. Sin embargo, es importante conocer hasta qué punto las propiedades ópticas de las muestras escalan sin que se den fenómenos no deseados como la agregación molecular.

5.a.1. Espectro de absorción de las muestras polímero-cromóforo

La comprobación del escalado de los espectros de absorción para distintas concentraciones es una manera de caracterizar la máxima carga de cromóforo que acepta el polímero. El máximo de densidad óptica debe ser proporcional a la concentración de Dispersed Red 1 y al espesor de la muestra. Se presentan a continuación los espectros de películas con distintas concentraciones.

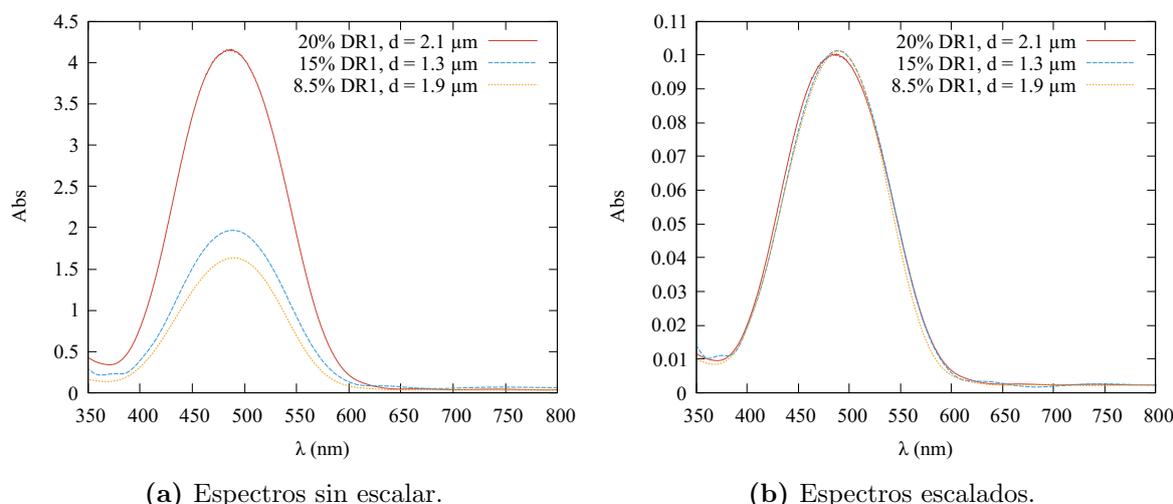


Figura 5.1: Comparativa de los espectros de absorción de muestras con distintas concentraciones de Dispersed Red 1. (a) Espectros de absorción medidos. (b) Espectros de absorción tras dividir entre la concentración del cromóforo y el espesor de la muestra.

En la Subfigura 5.1a se recogen los espectros de absorción medidos, mientras que en la Subfigura 5.1b, se muestran los resultados tras dividir entre la concentración del cromóforo y el espesor de la muestra. Puede decirse que los espectros escalados son bastante coincidentes. No obstante, si se observa la Figura 5.1b con detenimiento, se aprecia que el espectro correspondiente a la concentración del 20% de Disperse Red 1 se desplaza ligeramente hacia el azul (menores longitudes de onda). La justificación de este efecto es que las moléculas de cromóforo se agregan, (por ejemplo, dos moléculas colocándose enfrentadas, con orientación antiparalela) de forma similar a lo comentado en la Sección 4 (ver Figura 4.2). En este caso no es necesario someter la muestra a un tratamiento térmico para observarlo. Al aumentar la concentración de cromóforo, la densidad de moléculas es mayor y tienden a colocarse de esta forma por su geometría. [9]

5.a.2. Índice de refracción de las mezclas polímero-cromóforo

Los índices de refracción determinados para distinta polarización proporcionan una medida directa de la anisotropía óptica del polímero. Como se indica en la Sección 3.b, el Metricon[®] permite realizar medidas a tres longitudes de onda distintas. Con esos tres puntos experimentales, se puede hacer una estimación de la relación de dispersión del índice frente a la longitud

de onda mediante un ajuste a la ecuación de Sellmeier (5.1).

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - B} \quad (5.1)$$

De esta forma, los índices de refracción medidos a $632,8nm$, $780nm$ y $1306nm$ permiten el ajuste mediante los parámetros A y B para obtener una estimación del valor de los índices en otras longitudes de onda. Pensando en las aplicaciones electroópticas, la longitud de onda de $1550nm$ es de gran interés debido a su uso en telecomunicaciones; por otra parte, para las medidas de generación de segundo armónico, se utilizan longitudes de onda más largas (una de las mas habituales es $1907nm$.)³ Eso se justifica porque tanto la longitud de onda de medida (fundamental), como la de segundo armónico deben estar lejos de la banda de absorción de los cromóforos; aquellos que presentan una respuesta no lineal alta típicamente tienen sus espectros desplazados hacia el rojo o infrarrojo cercano (absorben en $700nm - 900nm$).

Se presenta a continuación una estimación de la relación de dispersión de los índices frente a la longitud de onda para diferentes concentraciones de cromóforo. Se realiza el ajuste en la aproximación de Sellmeier (5.1) del índice promedio calculado como se indica a continuación:

$$n = \sqrt{\frac{n_o^2 + n_o^2 + n_e^2}{3}} \quad (5.2)$$

El resultado obtenido se recoge en la Figura 5.2.

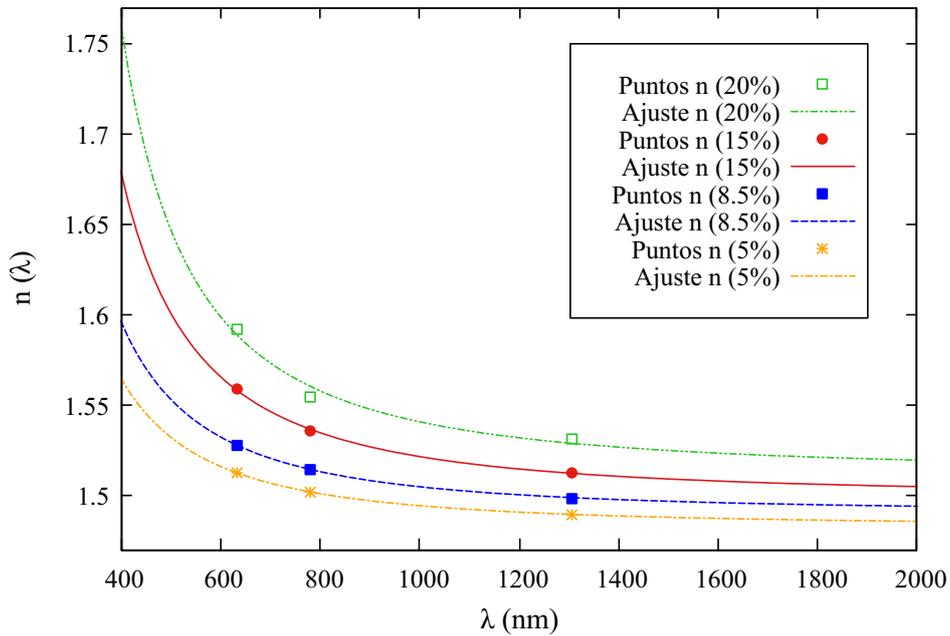
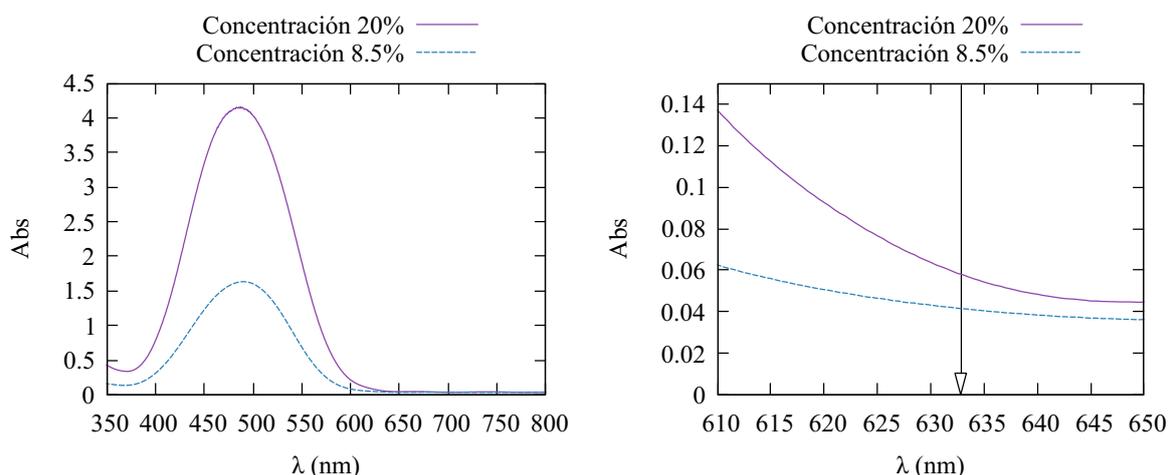


Figura 5.2: Valores experimentales del índice de refracción promedio y su correspondiente ajuste a la relación de dispersión de Sellmeier (5.1) para distintas concentraciones de cromóforo. Con el conjunto de todas las medidas realizadas, se estima una incertidumbre de un $\pm 0,005$ en los índices de refracción.

³Típicamente se utiliza un láser de Nd:YAG, emitiendo a 1064 nm , para excitar una “Raman Shifter” de H_2 generándose luz de 1907 nm .

Gracias a este ajuste, es posible extrapolar los valores del índice correspondientes a las longitudes de onda (más largas) de interés. Puede mencionarse que el ajuste para las películas del 20% no es tan bueno como para el resto de concentraciones. Esto se debe a que, para esa concentración de cromóforo, las películas presentan una absorción que empieza a ser significativa, sobre todo en 633 nm (figura 5.3). El efecto que se observa es un ensanchamiento de los modos guiados por lo que el error asociado al resultado de los índices de refracción que proporciona el equipo es sensiblemente más grande.



(a) Espectro de absorción en rango de estudio de 800 a 350 nm. (b) Rango reducido para observar el efecto real de la absorción del cromóforo.

Figura 5.3: Comparativa de los espectros de absorción de dos concentraciones de cromóforo distintas (8,5 % y 20 %). Se puede observar que la diferencia de absorción en la Subfigura (b) es notable para la longitud de onda de 632,8 nm con la que se mide en el Metricon®.

En la figura 5.4 se representan los índices promedio de las películas, medidos para las tres longitudes de onda, frente a la concentración.

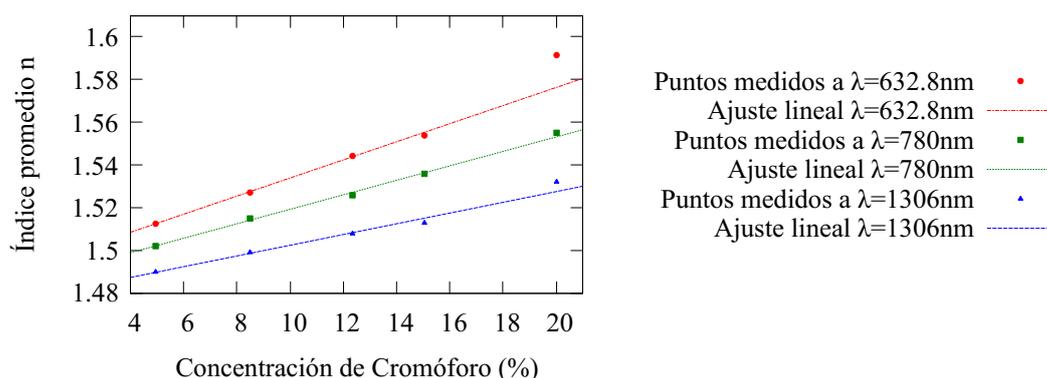


Figura 5.4: Tendencia de los valores del índice promedio frente a la concentración. De nuevo se asume un error de un $\pm 0,005$ en la medida experimental de los índices de refracción

Se observa en la Figura 5.4 que el punto medido a 632,8 nm para una muestra con concentración al 20 % se aleja de la tendencia lineal. Esto complementa la justificación de la

Figura 5.2. El índice de refracción tiene una contribución no resonante y una resonante, referida a la cercanía de la banda de absorción.

$$n(\nu) = n_0 + \delta n(\nu) \quad (5.3)$$

$$\delta n(\nu) \propto \frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2} \quad (5.4)$$

Cuando la longitud de onda de medida se aproxima una zona en la que la absorción es relevante (la frecuencia ν se aproxima a ν_0) el índice de refracción aumenta en mayor medida. [10]

Tras este proceso de caracterización, se decide que la concentración con la que se va a trabajar es del 15 % en masa de Disperse Red 1, ya que se han observado indicios leves de agregación para concentraciones más altas y la incertidumbre de las medidas se acentúa. En cambio, el 15 % permite trabajar dentro de unos buenos límites.

5.b. Condiciones de formación de las películas delgadas

En esta sección se detalla el trabajo de optimización de condiciones para conseguir películas delgadas con la mejor calidad posible. Esta calidad se resume en muestras de espesor controlado, homogéneo, y cuya superficie sea lo más lisa posible.

Para optimizar las condiciones de formación se trabaja con los dos tipos de PMMA en paralelo. El PMMA-B, al tener un peso molecular mucho más alto, forma disoluciones muy viscosas, lo cual dificulta que los sustratos queden totalmente cubiertos. En el caso del PMMA-A, se observa que la superficie tiene un aspecto muy bueno, sin embargo, se detecta la formación de un reborde por acumulación de disolución en las aristas del sustrato. Se trabajan ambos problemas por separado, optimizando las condiciones para cada polímero y focalizando en el método de orientación polar al que se las someterá, ya que cada uno tiene unos requerimientos distintos.

En cuanto a la concentración de polímero en la disolución de CHCl_3 , se realizan pruebas en un rango entre 60 y 100 mg/ml para ambos polímeros. Los resultados mostrados a continuación corresponden a las siguientes condiciones del “Spin Coater”: la primera etapa con velocidad estacionaria 800 rpm durante 20 s y la segunda con 1200 rpm durante 50 s .

PMMA-A		PMMA-B	
Concentración	Espesor	Concentración	Espesor
65 mg/ml	$0,7 \pm 0,1 \mu\text{m}$	70 mg/ml	$2,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$
80 mg/ml	$1,6 \pm 0,1 \mu\text{m}$	90 mg/ml	$3,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$
90 mg/ml	$2,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$		

Tabla 5.1: Espesores de las muestras en función de la concentración de las disoluciones de polímero en CHCl_3 . Se han determinado a partir de espectroscopía de absorción y por el método de modos guiados.

A la vista de los resultados, la concentración se fija en 90 mg/ml para el PMMA-A y 70 mg/ml para el PMMA-B.

Una vez establecida la concentración, se hacen variaciones en las condiciones del “Spin Coater”. Además de cambiar la velocidad de giro estacionaria, la aceleración con la que la alcanza y la duración de cada etapa, la configuración permite depositar la disolución sobre el sustrato de dos modos: estático (previo a empezar a girar) y dinámico (se deposita la disolución cuando el sustrato ya está girando). A continuación se detallan las condiciones finales óptimas para cada método de orientación.

5.b.1. Películas delgadas destinadas a orientación molecular por el método corona

El método corona presenta una cierta tolerancia en cuanto a la calidad de las películas, sobre todo en muestras preparadas para medidas de generación de segundo armónico, donde el haz de medida está muy focalizado. Para este estudio se requiere obtener muestras de $2\ \mu\text{m}$ de espesor aproximadamente, de forma que no satura la banda en el espectro de absorción. Además, ese espesor garantiza que haya al menos dos modos guiados, lo que permite obtener el valor del índice y del espesor. Las condiciones especificadas anteriormente, depositando $150\ \mu\text{L}$ de disolución sobre el sustrato en modo estático, dan lugar a películas adecuadas.

5.b.2. Películas delgadas destinadas a orientación molecular por electrodos

El método de orientación polar por electrodos requiere más detenimiento a la hora de preparar las muestras. Como se ha mencionado previamente, las películas deben tener una superficie de gran calidad para evitar que se cree una capa de aire entre el polímero y el sustrato que se coloca sobre la película para completar el sándwich. Con el objetivo de reducir esta capa de aire, se prueban varias estrategias para cada polímero.

Comenzando por el PMMA-A, el principal problema que plantea es el reborde por acumulación de disolución en el límite de la zona recubierta. La altura de esa acumulación se ha medido por perfilometría, como se muestra en la Figura 5.5.

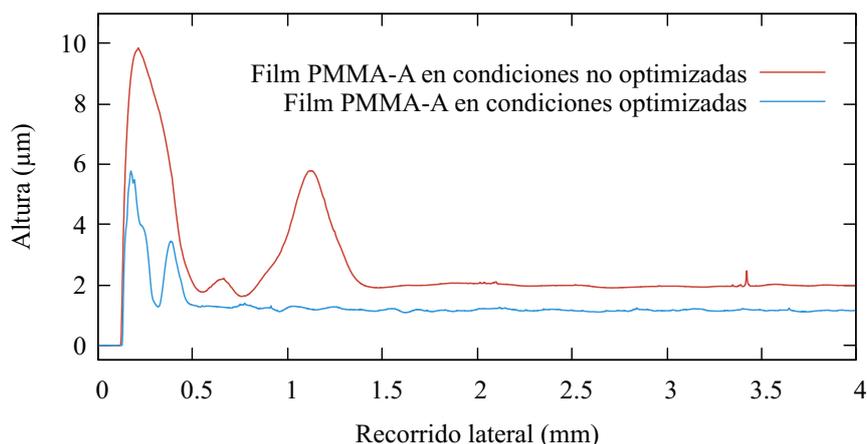


Figura 5.5: Datos medidos por perfilometría de contacto explorando una región de frontera entre la película delgada y el sustrato que no se ha cubierto.

El perfil representado en trazo rojo corresponde a una muestra en las condiciones iniciales (primera etapa a 800rpm durante 20s y segunda a 1200rpm , 50s). Con un espesor en los bordes

de $10\ \mu\text{m}$ o superior, es previsible que la capa de aire resultante al formar el dispositivo sea demasiado grande como para que el campo efectivo en la película oriente las moléculas.

Para intentar minimizar este *gap* de aire se van introduciendo modificaciones sucesivas hasta mejorar las características de las películas. Por una parte, se modifican las condiciones del *spin coater*, aumentando la velocidad, para reducir el efecto del borde. A la hora de construir los dispositivos, se pasa de cubrir la película con un sustrato limpio, a usar dos sustratos con películas más delgadas y enfrentrarlas, intentando sacar ventaja de que el polímero presenta cierta elasticidad. Por otro lado, se cortan los sustratos de manera que uno de ellos sea algo más estrecho que el otro, para que no se sumen los posibles efectos de acumulación de material cerca de los bordes.

Pensando en esta disposición, se reajustan las condiciones en el *spin coater* para que, con la misma concentración de polímero, se obtengan películas con espesores inferiores a $1,5\ \mu\text{m}$. Para ello se hace un depósito en dinámico y se aumenta notablemente la velocidad de giro en la primera etapa. Para los depósitos de PMMA-A, se establece la velocidad estacionaria a $3600\ \text{rpm}$, obteniéndose espesores muy reproducibles de $1,3\ \mu\text{m}$.

Con todos estos parámetros fijados, se observa una reducción notable del efecto de acumulación en los bordes de la película, como se muestra en la Figura 5.5 (no alcanza $6\ \mu\text{m}$ de espesor).

Otra mejora que se implementa es el biselado de las aristas de los sustratos mediante un pulido manual. Esta modificación resuelve la discontinuidad brusca que hace que el material se acumule en esa zona. Con los bordes biselados, se facilita una vía de escape de la disolución sobrante y la acumulación se elimina prácticamente por completo.



(a) Película sobre sustrato biselado.



(b) Dispositivo final.

Figura 5.6: Imágenes tomadas en el proceso de preparación de muestras destinadas a formar dispositivos tipo sándwich para la orientación polar por electrodos.

En cuanto al PMMA-B, el principal problema que ofrece es su superficie. Al depositar una disolución altamente viscosa, el polímero presenta una superficie que a ojo desnudo parece menos “espejada” que la del PMMA-A. Sin embargo, no presenta acumulación en las aristas. Para mejorar la rugosidad en la superficie, también se aumenta notablemente la velocidad de giro en la primera etapa, fijándola en $4000\ \text{rpm}$. El espesor que se obtiene en estas condiciones es de $1,4\ \mu\text{m}$.

<i>Espesor (PMMA-A)</i>	$1,30 \pm 0,05 \mu m$
<i>Espesor (PMMA-B)</i>	$1,40 \pm 0,05 \mu m$

Tabla 5.2: Resultados del espesor de las películas delgadas destinadas a formar los dispositivos tipo “sándwich” con las condiciones de sustratos biselados y películas enfrentadas.

Si hacemos un análisis de la rugosidad y la ondulación determinadas mediante perfilometría, se observa que para ambos tipos de PMMA los resultados mejoran al aumentar la velocidad de giro. En la Tabla 5.3 se recogen las medidas de ambos parámetros. El filtro con el que se mide es de $0,8 mm$ en un recorrido de $4 mm$. Los valores de R_a y R_q son dos formas distintas de cuantificar la rugosidad y lo mismo ocurre para W_a y W_q respecto a la ondulación. El subíndice “a” significa que se determinan a partir de la suma aritmética del valor absoluto de las desviaciones, mientras que los que llevan el subíndice “q” se calculan a partir de la suma cuadrática.

$$X_a = \frac{\sum_i |x_i - x_0|}{n} \quad (5.5)$$

$$X_q = \frac{\sqrt{\sum_i |x_i - x_0|^2}}{n} \quad (5.6)$$

En la Tabla 5.3 se presentan las medidas para cuatro muestras distintas. Se denota A_{SO} a una película del polímero A sin optimizar; A_O , una película del polímero A optimizada; B_{SO} , una muestra del polímero B sin optimizar y B_O una muestra del polímero B optimizada.

	Muestra A_{SO}	Muestra A_O	Muestra B_{SO}	Muestra B_O
$R_a (nm)$	14 – 20	12 – 16	45 – 55	45 – 55
$R_q (nm)$	20 – 26	15 – 20	55 – 65	55 – 65
$W_a (nm)$	10 – 25	10 – 20	35 – 50	15 – 35
$W_q (nm)$	10 – 25	10 – 20	40 – 65	20 – 40

Tabla 5.3: Resultados de rugosidad y ondulación para muestras de los dos tipos de polímero en las condiciones iniciales y finales

Se deduce de estos datos que la superficie de las muestras de PMMA-B ha mejorado notablemente al cambiar las condiciones de formación. Pese a ello, la superficie de las muestras de PMMA-A es claramente mejor.

5.c. Orientación polar de las moléculas

Tras la caracterización de las películas que ha permitido decidir las condiciones finales de preparación de las muestras, se las somete al proceso de orientación polar por campo. En esta sección se recogen los resultados obtenidos para los dos métodos utilizados.

5.c.1. Resultados de orientación por el método corona

Tanto las muestras de PMMA-A como de PMMA-B de algo más de $2\mu m$ de espesor, se someten a la orientación polar por el método corona. Para simplificar la notación, a las que se

presentan a modo de ejemplo se nombrarán como muestra A y muestra B, respectivamente.

El procedimiento para caracterizar la orientación será el mismo en ambos casos. Se mide la absorción de las películas seleccionadas en una posición determinada que será reproducible después del proceso. A continuación, se miden los índices de refracción ordinario y extraordinario en el Metricon[®]. La muestra se somete a la orientación por corona y se vuelve a medir en las mismas condiciones. Dada las características de este método de orientación, es posible que haya cargas que permanezcan durante un cierto tiempo sobre la superficie de las películas, hasta que progresivamente van desapareciendo. Para controlar los efectos de esta situación, así como de la relajación intrínseca de la orientación que puede tener lugar, se hace un seguimiento hasta siete días después.

Se presentan en la gráfica 5.7 la evolución del espectro de absorción antes, justo después y tras varios días del proceso de orientación para la muestra A. Como se puede observar, la mayor pérdida de orientación sucede en las primeras horas. En los días sucesivos, la velocidad de desorientación disminuye hasta que se alcanza un valor que se considera estacionario.

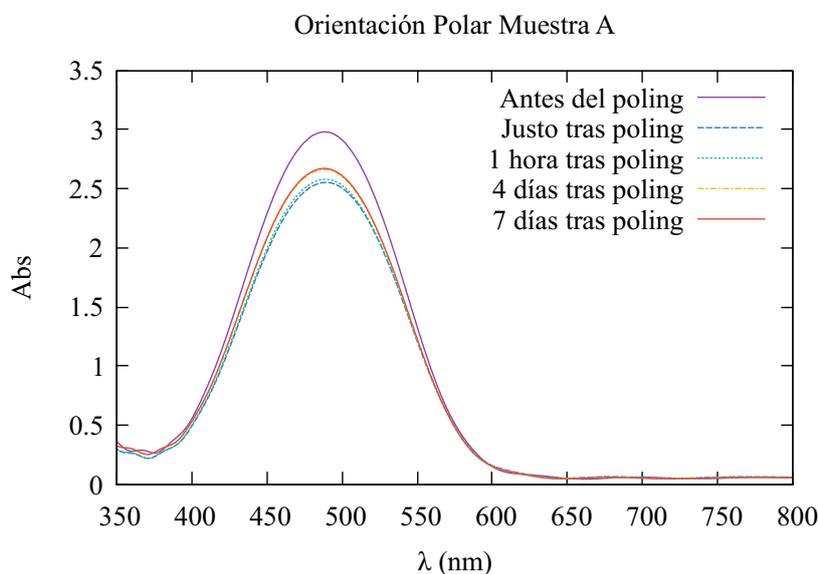


Figura 5.7: Espectro de absorción medido en varios tiempos durante el proceso de orientación polar por el método corona de la muestra A.

Para describir la magnitud de la orientación molecular puede usarse el parámetro de orden S definido a partir de la diferencia de densidad óptica en la banda de absorción según la relación (5.7).

$$S = \frac{Abs^0 - Abs'}{Abs^0} \quad (5.7)$$

donde Abs^0 es el máximo de densidad óptica antes de la orientación y Abs' , después. Se calcula este parámetro para el resultado del último día de seguimiento, ya que se considera que ese será el valor de densidad óptica estacionario tras la orientación. El resultado para la muestra A es el siguiente:

$$S(Muestra A) = \frac{2,99 - 2,67}{2,99} = 0,11 \pm 0,01 \quad (5.8)$$

Las medidas de los índices de refracción eléctrico (ordinario) y magnético (extraordinario) se recogen en la Tabla 5.4. Además, se incluye el índice de refracción promedio calculado según la relación (5.2). Este parámetro esencialmente no debe cambiar ya que la orientación de las moléculas hará que aumente el índice magnético y que disminuya el eléctrico.

Muestra A	n_{TE}	n_{TM}	\bar{n}
Antes del poling	1.560	1.562	1.561
Justo tras poling	1.555	1.575	1.562
4 días tras poling	1.558	1.571	1.562

Tabla 5.4: Medida de los índices de refracción eléctrico (n_{TE}) y magnético (n_{TM}) durante el proceso de orientación polar de la muestra A.

Puede observarse que, de acuerdo a lo esperado, el índice de refracción ordinario, n_{TE} en la tabla, disminuye debido a la disposición ligeramente fuera de plano que adquieren los cromóforos como consecuencia del proceso de orientación. Volviendo a la ecuación 5.3, se pone de manifiesto el efecto de la contribución resonante δn . A partir de los datos de la tabla se puede calcular la birrefringencia inducida en el medio, definida por la ecuación (5.9).

$$\Delta n = n_{TM} - n_{TE} = 0,013 \pm 0,002 \quad (5.9)$$

A continuación se presentan los resultados de un estudio análogo para la muestra B, comenzando por los espectros de absorción recogidos en la Figura 5.8.

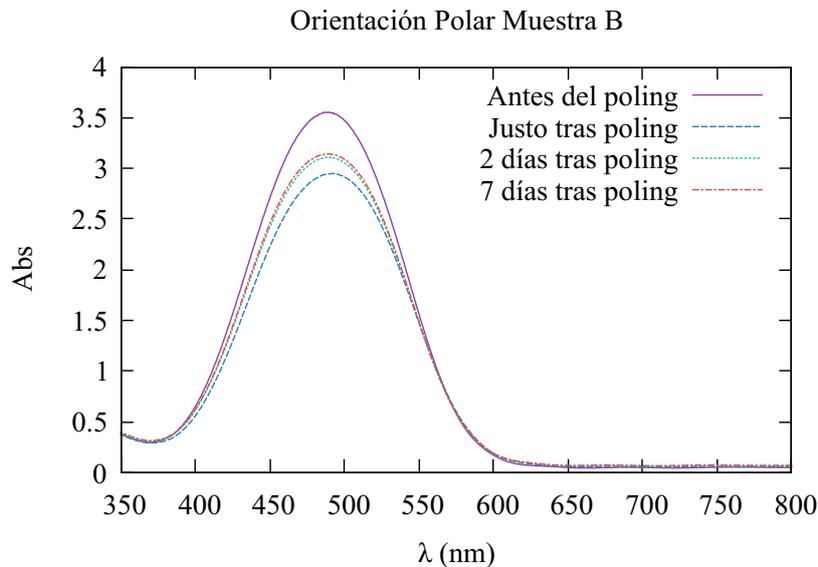


Figura 5.8: Espectro de absorción medido en varios tiempos durante el proceso de orientación polar por el método corona de la muestra B.

Si se realiza el cálculo del parámetro de orden, se obtiene:

$$S (Muestra B) = \frac{3,55 - 3,11}{3,55} = 0,12 \pm 0,01 \quad (5.10)$$

En la Tabla 5.5 se recoge la medida de los índices de refracción.

Muestra B	n_{TE}	n_{TM}	\bar{n}
Antes del poling	1.557	1.559	1.558
Justo tras poling	1.552	1.573	1.559
7 días tras poling	1.554	1.570	1.559

Tabla 5.5: Medida de los índices de refracción eléctrico (n_{TE}) y magnético (n_{TM}) durante el proceso de orientación polar de la Muestra B.

Por último, se calcula la birrefringencia.

$$\Delta n = n_{TM} - n_{TE} = 0,016 \pm 0,002 \quad (5.11)$$

El efecto de orientación que se consigue en la Muestra B es ligeramente mayor que el de la Muestra A. La explicación puede relacionarse con la temperatura de transición T_G , ligeramente mayor para el PMMA-A ($115^\circ C$) que para el PMMA-B ($105^\circ C$). Es necesario que el polímero esté a una temperatura cercana a T_G para que las moléculas puedan orientarse con mayor facilidad. Para el proceso de orientación de ambas muestras se ha utilizado la misma rampa de calentamiento, donde la temperatura alcanzaba un valor de $95^\circ C$, más próximo a la T_G del PMMA-B que a la del A.

Por otra parte, como ya se ha introducido antes, el método corona es agresivo con las películas, que se ven sometidas a un bombardeo de cargas. Esto hace que las muestras presenten daños en la superficie que pueden verse a simple vista (ver Figura 5.9). La observación al microscopio óptico revela el deterioro de esas zonas sin brillo a la vista, y la existencia de un círculo central que sufre menos los efectos y que permite estudiar la orientación (ver Figuras 5.10 para el PMMA-A y 5.11 para el PMMA-B).



Figura 5.9: Película de PMMA-A a simple vista tras ser sometida a la orientación polar por el método corona. Se distingue claramente la circunferencia correspondiente a la región donde se realiza el bombardeo de cargas.

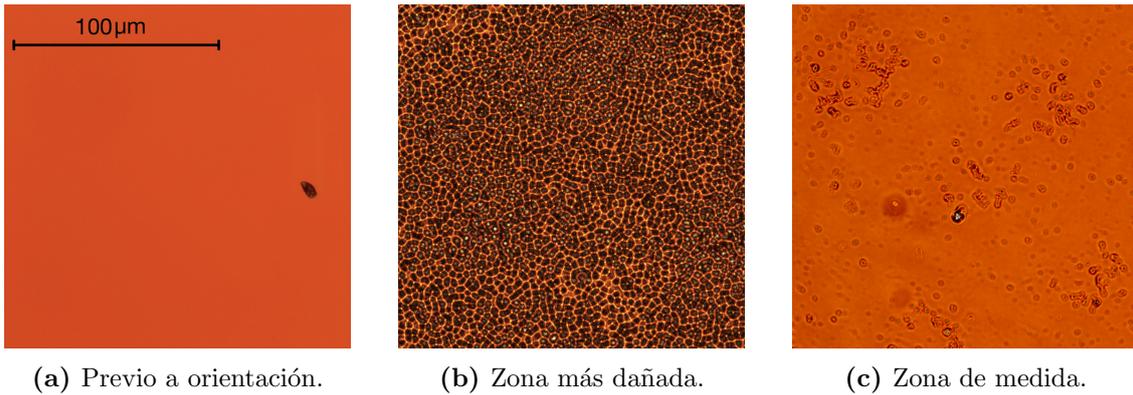


Figura 5.10: Imágenes tomadas en el microscopio óptico de una muestra de PMMA-A antes y después de someterla a la orientación por el método corona. En la Figura 5.10b se enfoca la zona alrededor de la región donde se realiza la orientación por el método corona. En la Figura 5.10c se focaliza en la zona central, donde se mide el espectro de absorción y los índices de refracción. Se muestra una escala con la medida de $100\mu m$ en la imagen. Como todas se capturan con 50 aumentos, es extrapolable al resto.

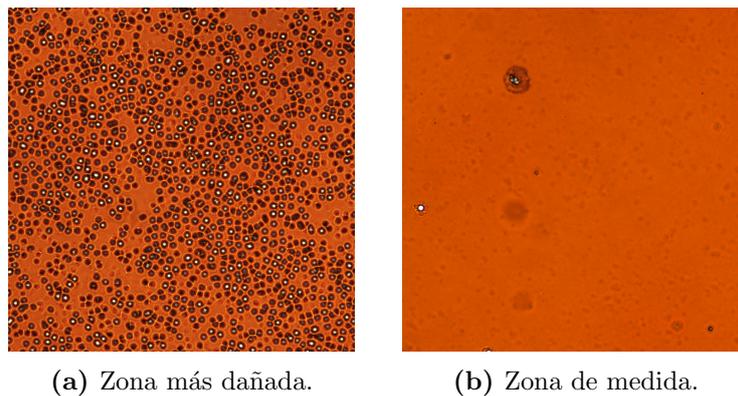


Figura 5.11: Imágenes tomadas en el microscopio óptico de una muestra de PMMA-B tras someterla a la orientación por el método corona. En la Figura 5.10b se enfoca la zona que limita la región más afectada en principio por la orientación. En la Figura 5.10c se focaliza en la zona central, donde se mide el espectro de absorción y los índices de refracción. Ambas imágenes se toman con 50 aumentos.

5.c.2. Resultados de orientación por electrodos

En el proceso de orientación polar por electrodos el estudio de la anisotropía inducida no se puede hacer de manera directa midiendo los índices por modos guiados ya que la película no queda al descubierto. La caracterización se hace únicamente a través del espectro de absorción.

En la Figura 5.12 se muestra el espectro de uno de los primeros sándwiches formado por un sustrato con una película de PMMA-A y un sustrato limpio. Se observa una doble modulación, fruto de la superposición de ondas de una periodicidad mayor (espesor más pequeño), correspondiente a la película delgada, y una periodicidad menor (espesor más grande), debido a la capa de aire.

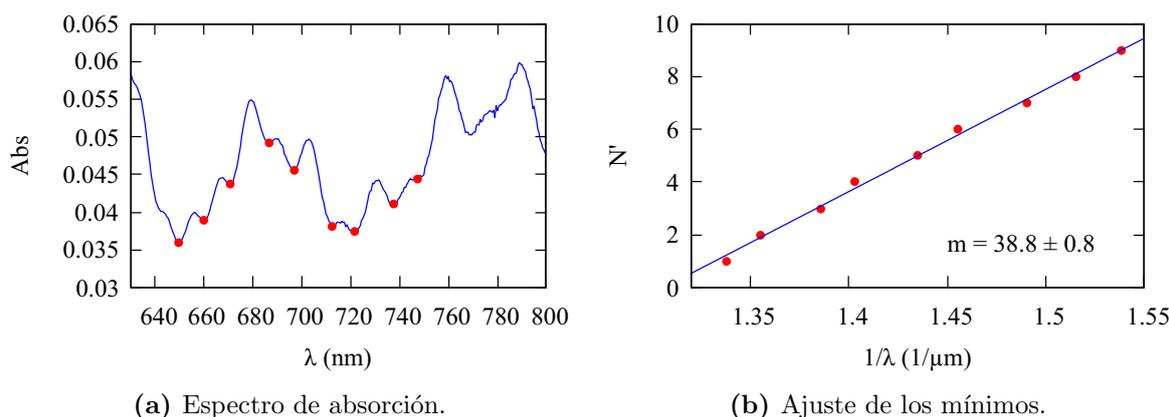


Figura 5.12: Espectro de absorción y ajuste de los mínimos de la muestra tipo sándwich de PMMA-A A1, formado por un sustrato con película y un vidrio sin recubrir.

Mediante un ajuste de los mínimos del espectro de absorción a la relación 3.3, se obtiene que el espesor de la capa de aire para esta muestra es de $(19 \pm 1)\mu m$. Si por el contrario se estudia la periodicidad más grande, se estima que el grosor de la película es de $(2,0 \pm 0,2)\mu m$. En general, estas condiciones no permiten reducir el gap por debajo de los $10\mu m$.

Se detecta un problema al no observar efectos claros de orientación polar tras aplicar un voltaje de hasta $200V$ a una temperatura de $95^{\circ}C$. Para estudiar si los resultados se ven favorecidos al aumentar la temperatura, se repite el proceso a $105^{\circ}C$ sobre una muestra de PMMA-A. No obstante, las únicas modificaciones detectadas en el espectro de absorción fueron atribuidas a agregación de los cromóforos.

La ausencia de efectos por orientación puede entenderse si se tiene en cuenta que, cuando la capa de aire es muy grande, el campo efectivo en la película será mucho más pequeño que si solo existiera polímero. La disminución de la capa de aire -mediante las estrategias mencionadas- da lugar a muestras potencialmente adecuadas para su orientación por este método. No obstante, en una primera prueba sobre una muestra en la configuración final (dos películas enfrentadas), la aplicación de un voltaje de $200 - 250V$ se tradujo en la perforación del polímero asociado a la ruptura dieléctrica (ver Figura 5.13).

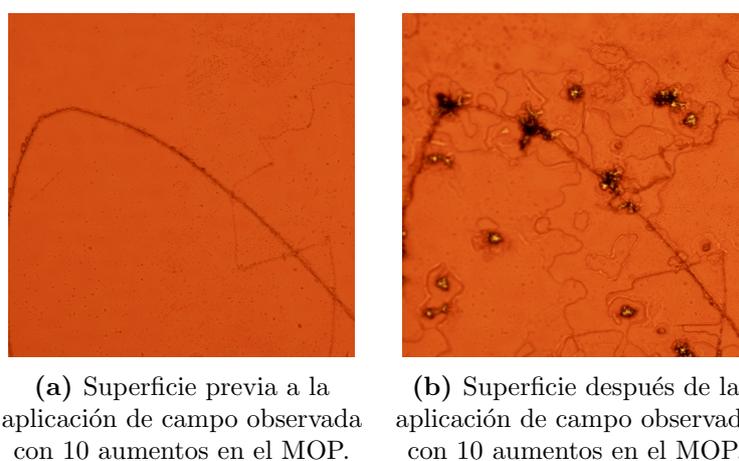


Figura 5.13: Misma zona de la muestra SB5DR1 que pone de manifiesto la ruptura dieléctrica que se ha producido en el polímero.

Como se indica en la Sección 2.a, la rigidez dieléctrica del PMMA es de $30V/\mu m$, valor que fue superado en el estudio de la muestra de la Figura 5.13. La perforación de la película invalida el proceso de orientación, lo cual no se presenta como un problema en el método corona. Esto se debe a que, cuando se utilizan electrodos, las cargas se distribuyen en la superficie conductora del sustrato. Si existe una pequeña imperfección en la capa de polímero, como una perforación, las cargas pueden desplazarse por el ITO hasta ese punto y atravesar la película para llegar al otro electrodo. Sin embargo, en el método corona las cargas se depositan directamente sobre la superficie de la muestra. Debido a su baja conductividad superficial, únicamente las cargas que caigan justo en el punto de la imperfección podrán atravesar la película. El resto de cargas contribuyen al potencial que orienta las moléculas.

Para evitar estos daños en lo sucesivo, hay que calcular el potencial que se va a aplicar en función de la capa de aire medida con el espectro de absorción. Así pues, el primer paso a realizar con las muestras finales, preparadas en las condiciones de la Sección 5.b.2, es estimar el *gap* de aire existente.

Sin embargo, en el esquema de dos películas delgadas enfrentadas con una capa de aire en medio, la modulación de la intensidad transmitida que se observa en el espectro de absorción será fruto de la superposición de al menos tres ondas: una por las reflexiones correspondientes de cada película delgada y otra correspondiente al *gap* de aire. Esto dificulta en gran medida la búsqueda de mínimos consecutivos correspondientes a la misma interferencia. Para estimar el espesor del aire, deberíamos poder distinguir cuál es la onda correspondiente a este medio.

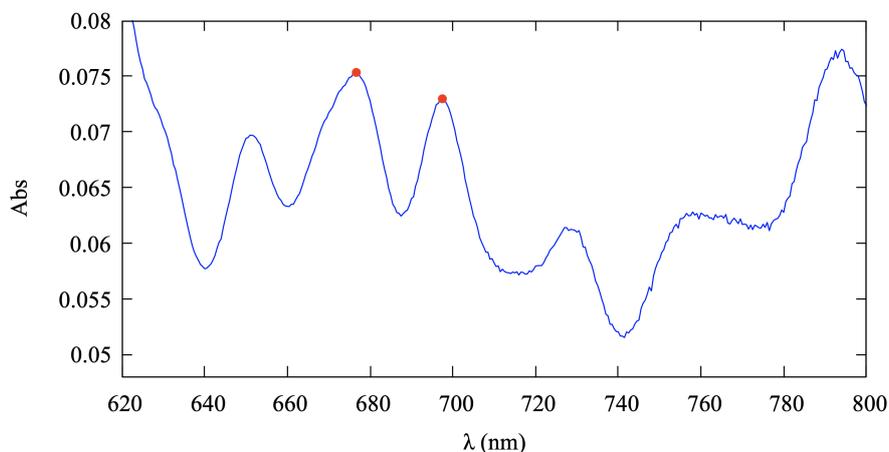


Figura 5.14: Espectro de absorción de un dispositivo tipo sándwich de PMMA-A (muestra A2) formado por dos sustratos con film enfrentados.

Para dar una estimación del grosor de la capa de aire, se presupone que este será el medio que tenga mayor espesor (recordar que las películas en estas condiciones tienen un espesor de $1,3 - 1,4\mu m$). Por lo tanto, le corresponderá la periodicidad más pequeña. Bajo esta hipótesis, se buscan los dos mínimos o máximos consecutivos más próximos entre sí y se realiza el ajuste con dos puntos. El error es muy grande, por lo que se elige el *gap* de aire más pequeño posible y se realizan los cálculos para el voltaje con este valor. De esta forma, puede ser que el dispositivo soportara más campo, pero seguro que no se produce la ruptura dieléctrica.

Para la muestra A2 de la Figura 5.14 mediante el ajuste de los dos puntos indicados, se estima un *gap* de aire que mínimo tiene $\sim 4\mu m$ de espesor. Por lo tanto, se aplicará una tensión

de $50 - 60V$ entre los electrodos y se deja durante tres horas a una temperatura de $95^{\circ}C$. Se aumenta notablemente el tiempo de exposición en este método frente al método corona, para compensar que el valor relativamente bajo del voltaje y que la temperatura tampoco se acerca demasiado a la T_G . Esto evita cualquier efecto de disminución de la densidad óptica que no se deba a la orientación, sino a una posible agregación molecular.

Si se toman imágenes de las muestras con el microscopio óptico antes y después del proceso en estas condiciones (ver Figura 5.15), se observa una clara mejoría respecto a las perforaciones que se observan en la Figura 5.13.

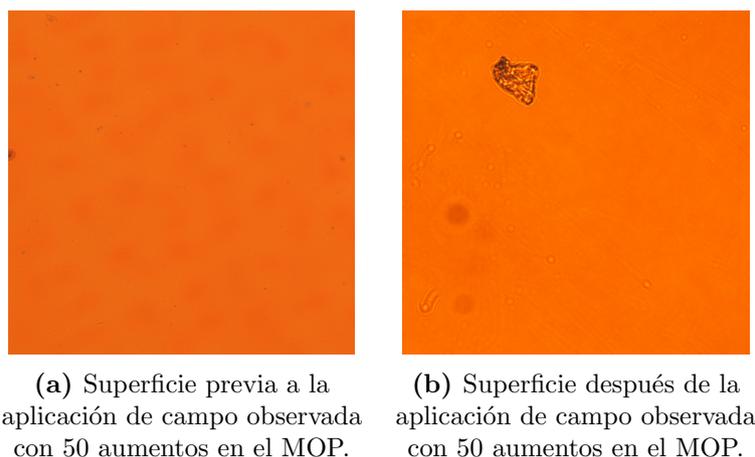


Figura 5.15: Imágenes tomadas en el microscopio óptico antes y después de la aplicación de campo en las condiciones finales establecidas.

En la Figura 5.16 se recoge el espectro de absorción de la muestra A2 previo y posterior al proceso de orientación.

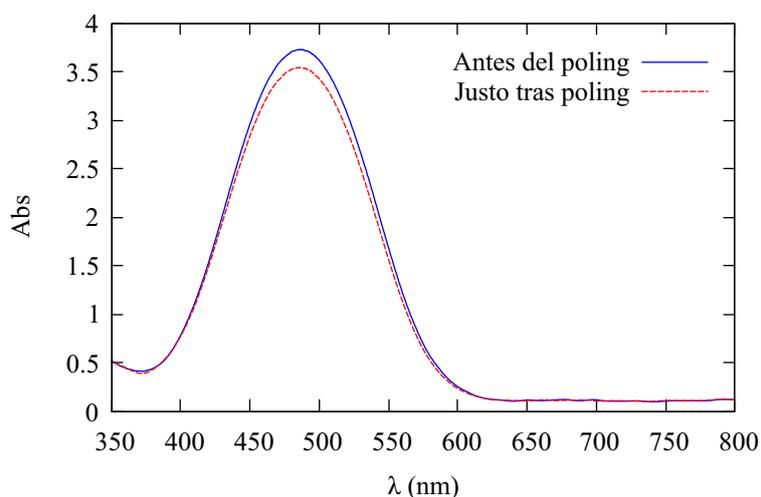


Figura 5.16: Espectro de absorción de la muestra A2 medido antes y después de someterla al proceso de orientación polar por electrodos.

Si se calcula el parámetro de orden para comprobar la efectividad de este método, se obtiene:

$$S (\text{Muestra A2}) = \frac{3,73 - 3,55}{3,73} = 0,05 \pm 0,01 \quad (5.12)$$

Pese a que es inferior al obtenido por el método corona, hay que tener en cuenta que se consigue sin un deterioro en las películas. Además, hay un cierto margen de mejora optimizando la temperatura para cada polímero y ajustando el voltaje.

6. Conclusiones

En primer lugar, se concluye que el método de “spin coating” permite conseguir muestras de calidad en un rango de concentración de cromóforo aceptable si se piensa en la posterior caracterización de la respuesta electroóptica. La calidad de la superficie se ha mejorado en términos de rugosidad y ondulación para ambos tipos de polímero, como se observa en la Tabla 5.3. Además, la modificación propuesta de biselar las aristas del sustrato, la capa de aire en los dispositivos tipo sándwich que inicialmente tenía un espesor de $20 - 25\mu m$, se ve notablemente reducida hasta espesores de $3 - 6\mu m$. Si se desea seguir la línea de disminución de la capa de aire hasta su práctica desaparición, se requiere realizar el proceso de preparación y montaje de los dispositivos en un entorno libre de contaminación. Esto evitaría que cualquier partícula que se pueda depositar entre las películas interfiera en la calidad del sándwich.

La comparación de los dos métodos de orientación polar pone de manifiesto que el método por electrodos es más controlable que el método corona, donde las películas sufren un deterioro inevitable (ver Figuras 5.10 y 5.11). Sin embargo, la orientación por electrodos es mucho más exigente en cuanto a la calidad de las muestras y el proceso para crearlas se vuelve laborioso (ver Figura 5.6). Si se compara la orientación que se obtiene en cada caso, se observa que, bajo las condiciones utilizadas en este trabajo, el método corona es más efectivo. No obstante, el daño de la superficie de las películas invalidaría su incorporación a un dispositivo electroóptico. Pese a que los valores de voltaje aplicado a los electrodos se eligen para garantizar que no se produjera daño en las películas, se constata que es posible inducir cierta orientación. Esto abre la vía a una continuación del estudio optimizando este parámetro.

Referencias

- [1] P. N. Prasad y D. J. Williams. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers, Capítulos 1, 2, 4 y 5*. Ed. Wiley, New York, 1991.
- [2] L. R. Dalton, P. Günter, M. Mojca Jazbinsek, O.-P. Kwon, y P. A. Sullivan. *Organic Electro-Optics and Photonics: Molecules, Polymers, and Crystals*. Cambridge University Press, 2015.
- [3] L. R. Dalton, P. A. Sullivan, y D. H. Bale. Electric field poled organic electro-optic materials: State of the art and future prospects. *Chemical Reviews*, 110(1):25–55, 2010.
- [4] C. Dirk y M. Kuzyk. *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials, Capítulos 3, 4 y 5*. CRC Press, 2018.
- [5] J. Wu, Z. Li, J. Luo, y A. K. Jen. High-performance organic second- and third-order nonlinear optical materials for ultrafast information processing. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(43):15009–15026, 2020.
- [6] J. M. Cabrera, F. J. López, y F. Agulló López. *Óptica Electromagnética. Volumen I: Fundamentos*. Addison-Wesley / Universidad Autónoma de Madrid, 1998.
- [7] J. M. Cabrera, F. J. López, y F. Agulló López. *Óptica Electromagnética. Volumen II: Materiales y Aplicaciones*. Addison-Wesley / Universidad Autónoma de Madrid, 2000.
- [8] R. Ulrich y R. Torge. Measurement of thin film parameters with a prism coupler. *Appl Opt*, 12(12):2901–2908, 1973.
- [9] F. Würthner, S. Yao, T. Debaerdemaeker, y R. Wortmann. Dimerization of merocyanine dyes. structural and energetic characterization of dipolar dye aggregates and implications for nonlinear optical materials. *Journal of the American Chemical Society*, 124(32):9431–9447, 2002.
- [10] R. H. Page, M. C. Jurich, B. Reck, A. Sen, R. J. Twieg, J. D. Swalen, G. C. Bjorklund, y C. G. Willson. Electrochromic and optical waveguide studies of corona-poled electro-optic polymer films. *Journal of the Optical Society of America*, 7(7):1239–1250, 1990.