



**INAOE**

**“Caracterización de materiales orgánicos  
conductores para grabado holográfico”**

por

**María de la Paz Hernández Garay**

Tesis sometida como requisito parcial

para obtener el grado de

**DOCTORADO EN CIENCIAS EN LA  
ESPECIALIDAD DE OPTICA**

en el

**Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica**

Septiembre 2008

Tonantzintla, Puebla

Supervisada por:

**Dr. Arturo Olivares Pérez**

Investigador Titular del INAOE

© INAOE 2008

Derechos reservados

El autor otorga al INAOE el permiso de reproducir y  
distribuir copias de esta tesis en su totalidad o en partes



## RESUMEN

Este trabajo de tesis, refleja los resultados de investigación realizados en la propuesta del desarrollo de un material compuesto, basado en el PVA (**P**oly**V**inyl **A**lcohol) mezclado con algunos cloruros metálicos. Una vez que se obtiene el desarrollo óptimo del material éste es utilizado como medio para grabado holográfico.

En este trabajo de investigación se describe en forma general los principales requisitos que deben cumplir los medios holográficos. Se describe y analiza la importancia que tiene cada uno de los procesos de preparación de las diferentes soluciones acuosas hasta obtener las películas fotosensibles.

Se realiza el proceso de grabado holográfico por interferencia, generando rejillas holográficas de volumen, obteniendo a su vez la eficiencia de difracción absoluta de cada una de ellas. La eficiencia de difracción absoluta que se obtiene es un parámetro suficiente para determinar el desempeño del material como un medio holográfico.

Se realiza el estudio y la caracterización eléctrica de las películas por la inclusión de glicerol. Se analiza el desempeño de este nuevo tipo de películas como medio para grabado holográfico por medio de la eficiencia de difracción.

Considerando el potencial en modulación que tiene este nuevo tipo de películas, se realiza el análisis de éstas al aplicarles una diferencia de potencial, en donde se observan evidencias muy notorias en el cambio de su eficiencia de difracción.

Finalmente, se resume los mejores resultados ( en eficiencia de difracción (%)) obtenidos para cada caso, tanto como materiales para grabado holográfico y como materiales orgánicos (con características eléctricas) para grabado holográfico.

---

## **ABSTRACT**

This thesis is the result of research realized in the development of a compound material, based on the PVA (PolyVinyl Alcohol) mixed with some metallic chlorides. With the ideal development of these materials, we used these as holographic register material.

In this work we described and analyze the importance of each processes since the preparation of the different solutions up to obtaining the photosensitive films.

We realized the process of holographic register by interference, generating holographic volume gratings. We obtained the absolute diffraction of each one of them. This is a sufficient parameter to determine the quality and performance of the material as a holographic medium.

We realized the study and electrical characterization of the films with the glycerol. We analyzed the performance of these new films as holographic register materials with their diffraction efficiency.

We consider the potential in modulation that has this new films, the analysis is realized applied a potential difference to them. Where we observed changes of diffraction efficiency of each different films.

Finally, the best results are summarized (in efficiency of diffraction (%)) obtained for every case, so much as materials for register holographic and as organic materials (with electrical characteristics) with holographic register.

---

## DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

A dios por permitirme realizar gran parte de mis sueños y metas, siendo éste uno de ellos.

A mis padres Judith G. Garay N. y Alejandro Hernández L. así como a mis hermanos Elsa, Ale y Diego por todo su amor y creer siempre en mí.

A mis amigos y compañeros del INAOE por brindarme su comprensión y ayuda.

Al Dr. Arturo Olivares así como cada uno de los miembros del laboratorio de Holografía y Materiales del INAOE, por su apoyo y ayuda para el desarrollo de este trabajo de investigación.

A cada uno de los sinodales por aceptar ser parte del jurado, muy especialmente a la Dra. María Luisa Calvo P., por toda su confianza y creer en todo momento en mi.

Al pueblo de México, que por medio de la beca CONACyT me ha permitido desarrollarme profesionalmente.

Finalmente, con un profundo agradecimiento y amor a María (mi osi, T.A. M.), por tomarme siempre de la mano y caminar juntas, porque este logro no es sólo mío si no de las dos, porque es el comienzo de una nueva etapa y porque esa lucecita que siempre nos ha iluminado nos ilumine toda la vida.

---

# INDICE

PREFACIO.....	vi
REVISIÓN HISTORICA.....	viii
Referencias.....	xiii

## CAPITULO 1

### INTRODUCCIÓN

#### MEDIOS PARA REGISTRO HOLOGRÁFICO

1.1	Requisitos generales para un medio holográfico.....	1
1.1.1	Espesor del material.....	1
1.1.2	Sensibilidad.....	2
1.1.3	Calidad óptica.....	3
1.2	Materiales para registro holográfico .....	3
1.3	Características generales del PolyVinyl Alcohol (PVA).....	7
1.3.1	Historia del alcohol polivinílico.....	7
1.3.2	Producción de alcohol polivinílico.....	8
1.3.3	Hidrólisis (saponificación).....	9
1.3.4	Alcohol polivinílico modificado por adición de grupos reactivos.....	11
1.3.5	Reacciones químicas y estereoquímica del alcohol polivinílico.....	12
1.3.6	Química de crosslinking y formación de gel.....	13
1.3.7	Física de geles y soluciones acuosas de PVA.....	14
1.3.8	Radiación y foto crosslinking.....	15
1.3.9	Derivados foto sensitivos.....	16
1.3.10	Espectrofotometría Ultravioleta y Visible en soluciones de PVA.....	17
1.3.11	Espectro Ultravioleta del PVA.....	18
1.4	Medios orgánicos metálicos y su uso para grabado holográfico.....	19
1.4.1	Hierro como agente sensibilizador.....	20

---

1.4.2	Coloides dicromatados.....	22
1.4.3	Oxidación de alcoholes por dicromato.....	22
1.4.4	Foto oxidación del PVA por dicromato.....	24
1.4.5	Reacción de la foto-sensibilización del PVA dicromatado.....	26
1.4.6	Características generales de los cloruros metálicos.....	27
1.4.6.1	Cloruro Férrico ( $\text{FeCl}_3$ ).....	29
1.4.6.2	Cloruro de Cobre ( $\text{CuCl}_2$ ).....	31
1.4.6.3	Cloruro de Níquel ( $\text{NiCl}_2$ ).....	32
1.4.6.4	Cloruro de Zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ).....	33
1.4.6.5	Cloruro de Cobalto ( $\text{CoCl}_2$ ).....	34
	Referencias.....	35

## **CAPITULO 2**

### **PROCESO DE PREPARACIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS**

2.1	Elección del material.....	50
2.1.1	Alcohol polivinílico.....	50
2.1.2	Cloruros metálicos.....	55
2.2	Propiedades químicas generales de los elementos químicos utilizados para la preparación de las soluciones acuosas.....	56
2.3	Preparación de las soluciones acuosas y sus características físicas y químicas.....	57
2.4	pH de los diferentes cloruros metálicos al 10% del solvente ( $\text{H}_2\text{O}$ ).....	60
2.5	pH de las soluciones PVA + $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + Cloruro metálico + glicerol.....	62
	Referencias.....	68

**CAPITULO 3****PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS FOTOSENSIBLES Y GRABADO HOLOGRÁFICO**

3.1	Introducción.....	73
3.2	Películas fotosensibles formadas por PVA + FeCl <sub>3</sub> para grabado holográfico .....	83
3.2.1	Grabado holográfico con películas de PVA+FeCl <sub>3</sub> .....	87
3.2.2	Grabado holográfico con películas de PVA+FeCl <sub>3</sub> variando el ángulo $\theta$ entre los haces de interferencia (MTF).....	89
3.3	Películas fotosensibles formadas con PVA + CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O para grabado holográfico.....	92
3.3.1	Grabado holográfico con películas de PVA+ CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> .....	95
3.3.2	Grabado holográfico con películas de PVA+ CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O variando el ángulo $\theta$ entre los haces de interferencia (MTF).....	97
3.4	Películas fotosensibles formadas con PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> y PVA + K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para grabado holográfico.....	99
3.5	Grabado holográfico con películas de PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> y PVA + K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	102
3.6	Influencia del glicerol en las películas fotosensibles formadas con PVA + FeCl <sub>3</sub> para grabado holográfico.....	107
3.7	Influencia del glicerol en las películas fotosensibles formadas con PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> y PVA + PVA + K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para grabado holográfico.....	111
	Referencias.....	115

**CAPITULO 4****CONDUCTIVIDAD EN LAS PELICULAS PARA REGISTRO HOLOGRÁFICO**

4.1	Resistividad de Superficie (SR).....	118
-----	--------------------------------------	-----

---

4.1.1	Resistividad de Superficie de las películas formadas por PVA + FeCl <sub>3</sub> + glicerol .....	120
4.1.2	Resistividad de Superficie de las películas formadas con PVA + CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O + glicerol.....	121
4.1.3	Resistividad de Superficie de las películas formadas con PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + glicerol y PVA + K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + glicerol.....	122
4.1.4	Resistividad de Superficie de las películas formadas con PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + SM + glicerol.....	124
4.2	Resistividad de Volumen (VR).....	128
4.2.1	Resistividad de Volumen de las películas formadas con PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + CoCl <sub>2</sub> + glicerol.....	130
4.2.2	Resistividad de Volumen de las películas formadas con PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + CuCl <sub>2</sub> + glicerol.....	131
4.2.3	Resistividad de Volumen de las películas formadas con PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + FeCl <sub>3</sub> + glicerol.....	131
4.2.4	Resistividad de Volumen de las películas formadas con PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + NiCl <sub>2</sub> + glicerol.....	132
4.2.5	Resistividad de Volumen de las películas formadas con PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + ZnCl <sub>2</sub> + glicerol.....	132
4.3	Grabado holográfico de películas formadas con PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + SM + glicerol.....	133
4.4	Grabado holográfico de películas formadas con PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + SM + glicerol con voltaje aplicado.....	135
4.5	Grabado holográfico de películas formadas con PVA + FeCl <sub>3</sub> + glicerol con y sin voltaje aplicado.....	140
4.6	Grabado holográfico de películas formadas con PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + glicerol con y sin voltaje aplicado.....	141
4.7	Grabado holográfico de películas formadas con PVA + K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + glicerol con y sin voltaje aplicado.....	141
	Conclusiones del capítulo 4 .....	142



**CAPITULO 5****RESUMEN, ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES**

5.1	Introducción.....	144
5.2	Análisis de los resultados obtenidos con las películas fotosensibles formadas por PVA + FeCl <sub>3</sub> , PVA + CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O, PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> y PVA + K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sin y con glicerol para grabado holográfico .....	147
5.2.1	Como solución acuosa.....	147
5.2.2	Como película para grabado holográfico.....	150
5.2.3	Como película conductora para grabado holográfico con voltaje aplicado.....	154
5.3	<b>CONCLUSIONES</b> .....	162

<b>APENDICE A</b> .....	164
-------------------------	-----

**INTRODUCCIÓN A LA HOLOGRAFÍA DE VOLUMEN Y REJILLAS DE VOLUMEN**

<b>APENDICE B</b> .....	170
-------------------------	-----

**DEFINICIONES BASICAS DE HOLOGRAMAS DE TRANSMISION**

<b>APENDICE C</b> .....	183
-------------------------	-----

**LEY DE BRAGG**

<b>Índice de figuras</b> .....	196
--------------------------------	-----

<b>Índice de tablas</b> .....	206
-------------------------------	-----

## PREFACIO

Este trabajo de tesis, refleja los resultados de investigación realizados en la propuesta del desarrollo de un material compuesto, basado en el PVA (**P**oly**V**inyl **A**lcohol) dopado con algunos cloruros metálicos. Una vez que se obtiene el desarrollo óptimo del material éste es utilizado como medio para grabado holográfico.

En el capítulo 1, se da una descripción general de los principales requisitos que deben cumplir los medios holográficos. Las películas fotosensibles que proponemos como medio de grabado holográfico están basadas en el polímero PVA.

Es muy importante tener una noción general del material con el que se estará interactuando experimentalmente. Conocer sus orígenes, desde su producción hasta las diferentes reacciones químicas o algunos cambios en su estructura por la inclusión de algunos agentes externos.

Se describe las modificaciones del PVA al adicionarle grupos reactivos en su estructura, la química del crosslinking y la formación de geles. Además de algunos mecanismos físicos del PVA, lo cual nos permite tener una visión más amplia del comportamiento de éste polímero cuando es sometido a algún tipo de radiación. Esta información nos ayudará a entender algunos de los procesos y reacciones que se tendrá en el material y que serán vistos con mayor detalle en los siguientes capítulos.

Se da una descripción de lo que es una oxidación y foto-oxidación dentro de un sistema como el PVA. Siguiendo esta idea general, se describe a los haluros metálicos previamente seleccionados, los cuales serán utilizados como agentes sensibilizadores para la generación de materiales que tengan la capacidad de grabado holográfico.

Un parámetro muy importante en las soluciones acuosas es su estabilidad en el tiempo. La estabilidad de las soluciones está determinada por su valor de

pH. Éste parámetro nos proporcionará la pauta para continuar con la manipulación de éstas y por lo tanto seguir con el proceso de preparación de las películas fotosensibles para el grabado holográfico.

En el capítulo 3, se da la descripción del proceso de preparación de las películas para el grabado holográfico, obteniendo las idóneas y realizar el grabado holográfico. Se describe el proceso de grabado y las condiciones bajo las cuales se realiza. Se muestran también los resultados y el comportamiento del pH de cada solución, las variaciones de índice de refracción en función a las concentraciones, los espesores que se obtienen para cada caso y como resultado final las eficiencias de difracción obtenidas para cada prueba.

La inclusión del glicerol en las soluciones acuosas para la preparación de las películas, hace que éstas tengan características diferentes y una de ellas es su conductividad la cual no se puede despreciar. En el capítulo 4, se muestran los resultados obtenidos de la caracterización eléctrica (Resistividad de Superficie y Resistividad de Volumen) de las películas como medios conductores. Posteriormente se utilizan estas películas conductoras como medios para grabado holográfico, en las que en algunos casos se les aplica una diferencia de potencial cuando se está realizando el grabado holográfico presentando los resultados obtenidos en cada caso.

Finalmente, en el capítulo 5 se da un resumen de los resultados obtenidos en todos los procesos experimentales, para cada caso y tipo de solución, se presenta el análisis de estos resultados y las conclusiones generales del trabajo de investigación.

## REVISIÓN HISTÓRICA

La investigación en la tecnología y particularmente en la óptica está en continuo avance y crecimiento. La necesidad de almacenar cada vez más información, exige nuevos sistemas de almacenamiento. Como parte de estas necesidades y desarrollo tecnológico, puede verse a la holografía como un sistema de almacenamiento óptico muy poderoso. La holografía, como otras ciencias, están en continuo crecimiento experimental, siempre se busca obtener buenos resultados usando menos recursos y que los procesos resulten lo menos costoso posible.

El desarrollo de la holografía se vio incrementado con la llegada del láser en los años 1960's. Aunque la holografía ya se conocía desde 13 años antes, por los trabajos de Dennis Gabor, quien inventó la técnica de reconstrucción del frente de onda, usando los principios de difracción [1]. En aquella época se veían pocas posibilidades para la holografía, debido a las grandes limitaciones que se tenían con las lámparas de mercurio, dado que la longitud de coherencia de esta fuente es del orden de milímetros [2].

La holografía construye el holograma mediante la intersección de un rayo láser incidiendo sobre el objeto y que recoge los datos codificados y otro rayo de referencia. La interferencia de estos dos rayos, registra la imagen en el medio o soporte que se está utilizando para la grabación (película, película de alta sensibilidad, cubo de cristal, disco, etc.) y la imagen se reconstruye con el rayo de referencia interfiriendo el láser que reproduce la frecuencia de incidencia en la imagen original previamente grabada. Se registran los datos relativos a la intensidad, la amplitud y la longitud de onda sobre un material fotosensible de elevado contraste.

En la holografía hay varios aspectos que se deben tomar muy en cuenta, tales como, la longitud de onda con que se graba, el método de grabado, el material fotosensible para el grabado holográfico, etc.; todos estos aspectos generan diferentes tipos y clases de hologramas.

Si nos detuviéramos en el material sobre el que se realiza la grabación tendríamos: Hologramas de absorción u hologramas de fase [2].

Así pues, la característica única y determinante de la holografía, es el grabado tanto de la fase y la amplitud del frente de onda de un objeto en un medio. Este medio o material graba la información de fase en variaciones de intensidad. En holografía esto se logra usando iluminación coherente e introduciendo un haz de referencia y un haz objeto derivados ambos de la misma fuente, el material de almacenamiento graba el patrón de interferencia producida por el haz de referencia y el haz objeto [3].

En holografía se ha buscado siempre mejores procesos de grabado así como nuevos materiales fotosensibles para ser utilizados como medios de almacenamiento holográfico, tratando de encontrar los materiales de grabado libres de defectos para evitar ruido de dispersión o de difusión en la reconstrucción de la imagen [4].

Entonces, el medio de grabado o almacenamiento del holograma corresponde a una sub-área de la holografía, con el objetivo de obtener mejores materiales de registro, ello coadyuva a tener resultados y avances tecnológicos en la holografía y la óptica en general.

Por otro lado, la holografía de volumen ha contribuido considerablemente en el interés del almacenamiento de datos durante los últimos 35 años. Como ya se ha mencionado, el principio general de la holografía fue descrito por Gabor a principios de los años 50's [1]. En los años sesentas, la técnica innovadora de Leith y Upatnieks donde usaron un haz de referencia fuera de eje, contribuyeron grandemente a la investigación y desarrollo de la holografía [5].

El primero en relacionar la holografía al almacenamiento de datos fue Van Heerden de la compañía de Polaroid [4]. Unos años después fue demostrado por los laboratorios Bell el grabado holográfico de volumen en cristales fotorrefractivos, específicamente en el  $\text{LiNbO}_3$  [6].

Durante finales de los sesenta y los setenta del siglo pasado, los científicos investigaron extensivamente las memorias holográficas fotorrefractivas y el grabado no volátil [7-9]. De estos esfuerzos resultaron contribuciones significativas para el entendimiento del efecto fotorrefractivo, que es y ha sido uno de los fenómenos más investigados en la holografía [10].

Los materiales orgánicos han sido muy estudiados como una alternativa a los cristales foto-refractivos, para y como medio de grabado holográfico, principalmente durante los últimos 10 años [11]. Sólo unos cuantos tipos de medios poliméricos ópticos han sido desarrollados con gran ventaja en eficiencia y costo. Cada tipo de medio holográfico, consiste de materiales híbridos, los cuales tienen una respuesta sensitiva en tiempo real [12-14].

Existen una gran variedad de materiales los cuales han sido estudiados para su utilización como material de registro en holografía, de estos podemos mencionar algunos como los cristales foto-refractivos, la gelatina dicromatada (DCG) [15-18], la gelatina sensibilizada con haluros de plata, las fotorresinas, los fototermoplásticos (PTP, por sus siglas en inglés), los fotopolímeros, etc. [3].

En la siguiente tabla se muestran algunas características ópticas importantes de los diferentes materiales que se han estudiado para su uso en holografía.

MATERIAL	Volumen/ Superficie	Sensibilidad		Densidad de almacenamiento Líneas/mm	Tiempo de respuesta	Dn	Espesor (mm)	Encogi miento óptico %	Estabilidad	
		Rango espectral nm	S cm/J						Rescribible	Rango de Temperatura ° C
<b>ORGANICOS</b>										
Anillo catiónico Foto polimerización	V	514, 532, 650-670	0.5- 6.7x10 <sup>3</sup>			0.01	100-500	0.1	No	
CL con Azobenzeno y polímeros amorfos/fotoisomerización	S/V	488, 514, 532, 633		> 6000		0.3	2-10		Si	< 100
CL con Azobenzeno y polímeros amorfos/relieves superficie de	S/V	257-532	10 <sup>2</sup>	> 3000	10 <sup>3</sup> s	0.1	3-5		Si	
Fotocromicos	S/V	visible	3x10 <sup>2</sup>	> 1600	Ms		100			
Nemáticos dopados con dye CL/reorientación de superficie	S	440-514	3x10 <sup>3</sup>	> 1000	Ms	0.1	10-20		No	
PDLC PIPS/TIPS/ Fotorrefracción	S/V	360-532 770-870		> 1000			20-100		No PIPS/TIPS PR	
PALC/ transición de fase fotoquímica	S/V	< 550	10 <sup>4</sup>	> 1000	100ms	0.15	0.2-1.2		si	<48-95
Bacterio-rodopsina en matriz de gelatina	V/S	520-640	4.7x10 <sup>6</sup>	> 1000	1-100ms	2x10 <sup>-3</sup>	30-40		>10 <sup>6</sup>	-20 / 40
Gelatina dicromatada	V	< 700	10 <sup>4</sup>	> 5000		0.022	15-35		No	
Otros fotopolímeros	V/S	< 550	10 <sup>3</sup>	> 5000	10s-2min	0.012	5-500		No	
Películas de sol-gel	V	< 550	6.3x10 <sup>2</sup>	> 2000	s	0.011	100-1500		no	
Fotopolímeros basados en Acrilamida	V	510-540 590-690	8x10 <sup>3</sup>	> 3000	0.1-0.2 s	6x10 <sup>-3</sup>	65-150	2	no	
<b>INORGANICOS</b>										
Haluros de plata	V/S	< 800	1100	>7000		0.005	7-8		no	
LiNbO <sub>3</sub>	V	350-650 800-1000	0.02- 0.1 0.02-40	> 2000	0.5-20 s	2x10 <sup>-3</sup>	> 10'000		Si	
LiTaO <sub>3</sub>	V	300-550		> 2000	0.1- 20 s	10 <sup>-3</sup>	> 10'000		Si	
Knbo <sub>3</sub>	V	400 – 900	30- 3000	> 2000	1 ms – 1 s	10 <sup>-4</sup>	> 10'000		Si	
Sn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	V	550-1100	1000- 5000	> 2000	0.5 – 500 ms	3x10 <sup>-4</sup>	> 10'000		si	
Bi <sub>2</sub> TeO <sub>5</sub>	V	450-550	0.5	> 2000	ms	3x10 <sup>-4</sup>				< 100

Tabla 1.- Resumen de algunos materiales como medios de registro holográfico con sus principales parámetros [19].

La primera fotografía se produjo en una sustancia fotopolimerizable y fue Joseph Niepce que en sus experimentos llevados a cabo entre 1822 y 1827, utilizó cambios fotoinducidos en un polímero natural, asfalto de Siria, para fotografiado en piedra, cobre y peltre [20]. En 1945, Gates consiguió grabar imágenes en relieve utilizando una composición fotopolimerizable de monómeros líquidos tales como el metilmetacrilato [21-24]. A finales de los cincuenta se introdujo bajo el nombre Dycril el primer foto polímero comercial

para aplicaciones de imprenta. Close y sus colaboradores de Huges Aircraft fueron los primeros en utilizar, en 1969, un sistema fotopolimerizable para el registro de hologramas de volumen [25]. Desde entonces, varios grupos de investigadores desarrollaron un gran número de sistemas fotopolimerizables de los cuales se comercializaron la serie HRF de du pont de Nemours y el DMP -128 de Polaroid [20]. Varios e interesantes sistemas fotopolimerizables fueron desarrollados por Fimia et al [26-28]. Además de los sistemas de almacenamiento de datos, los foto polímeros se han utilizado con éxito en otras diversas aplicaciones, tales como hologramas de seguridad, dispositivos HUD (Head-Up Displays) en aviones y automóviles, filtros holográficos para protección ocular y de sistemas de visión artificial contra radiación láser y difusores [20].

Hay algunos hologramas que son grabados por la técnica de “contact copying” (copia de contacto) tomando como base algún polímero. Esta técnica se lleva a cabo usando un holograma generado por computadora, que nosotros denominamos master o mascarilla [29].

Así pues, la historia de la holografía y los campos de estudio que la rodean es muy extensa. En este trabajo de tesis se hace uso de algunas técnicas y tópicos bien conocidos dentro del área de la holografía. La idea fundamental y general del equipo de investigación es innovar en la generación de materiales para el registro holográfico, el estudio y la realización experimental que implica, así como el entendimiento y descripción de cada uno de los pasos experimentales que se llevan a cabo en el laboratorio bajo condiciones normales, hasta obtener un material foto-sensible y ser usando en el grabado holográfico. Tomando en cuenta siempre que el desarrollo de nuevos materiales para la réplica, grabado y/o almacenamiento de información holográfica está determinado principalmente por las características físicas y químicas de éste.



## Referencias

[1] HOLOGRAPHY, 1948-1971, Nobel Lecture by DENNIS GABOR, December 11, 1971 Imperial Colleges of Science and Technology, London.

[2] Arturo Olivares Pérez, "Principios básicos de holografía", Reporte técnico No. 26, INAOE, 1997.

[3] P. Hariharan, "Basics of Holography", University of Cambridge, 2002.

[4] Hans J. Coufal, Demetri Psaltis, Glenn T. Sincerbox, "Holographic data Storage", 2000.

[5] Leith, E. N & Upatnieks, J. , "Wavefront reconstruction with diffused illumination and three-dimensional object," JOSA, **54**, 1295-1301 (1964).

[6] L. Solymar and J. Cooke, "Volume holography and volume grating", Academic press, University of Oxford, 1981.

[7] A. A. Grabar, I. V. Kedyk, M. I. Gurzan, I. M. Stoika, A. A. Molnar, Yu. M. Vysochanskii, "Enhanced photorefractive properties of modified Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>", Opt. Commun. **188**, 187 (2001).

[8] S. G. Odoulov, A. N. Shumelyuk, U. Hellwig, R. A. Rupp, A. A. Grabar, I. M. Stoyka, "Photorefraction in tin hypthiodiphosphate in the near infrared", J. Opt. Soc. Am. B **13**, 2352 (1996).

[9] M. Jazbinsek, G. Montemezzani, P. Günter, A. A. Grabar, I. M. Stoika, Yu. M. Vysochanskii, "Fast near-infrared self-pumped phase conjugation with photorefractive Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>", J. Opt. Soc. Am. B, **20**, 1241 (2003).

- [10] Loukas Paraschis, "Volume holography recording utilizing photo-initiated polymerization for non-volatile digital data storage", Thesis, 2000.
- [11] María Luisa Calvo Padilla (coord.), "Óptica Avanzada", Ariel, España, 2002.
- [12] I. Földvári, C. Denz, G. Berger, Á. Péter, "Holographic performance of photorefractive  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  crystals", *Rad. Eff. & Def. Sol.* **157**, 1145 (2002).
- [13] I. Földvári, H. Lui, R. C. Powell, Á. Péter, "Investigation of photorefractive effect in  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ ", *J. Appl. Phys.* **71**, 5465 (1992).
- [14] I. Földvári, H. Lui, R. C. Powell, "Characteristics of the photorefractive effect in  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ ", *SPIE Proc.* **1626**, 9 (1992).
- [15 ] J. L. Salter and M. F. Loeffler, "Comparison of dichromated gelatin and Dupont HRF-700 photopolymer as media for holographic notch filters", *Proc. SPIE* **1555**:268-278 (July 1991).
- [16 ] R D Rallison, "Using Thick DCG, 30 to 100 microns", *Proc. SPIE* **1914**:pp 1993.
- [ 17] L D Dickson, R D Rallison et al, "Holographic polarization-separation elements", *Appl Opt.* **33**:5378-5385, 1994.
- [18] Hans I. Bjelkhagen, "Holographic Recording Materials", SPIE publications, 1996.
- [19] Notas resumen del Proyecto Europeo Sixth Framework Programme FP6. <http://moebius.physik.tu-berlin.de/lasergrp/ods>.
- [20] Hans J. Coufal, Demetri Psaltis, Glenn T. Sincerbox, "Holographic data storage", Springer, 2000.

- [21] H. Sherif, I. Naydenova, S. Martin, C. McGinn, and V. Toal "Characterisation of an acrylamide-based photopolymer for data storage utilizing holographic angular multiplexing", *J. Opt. A: Pure Appl. Opt* **7**, 255 (2005).
- [22] S. Martin, C.A. Feely, V. Toal, "Holographic Characteristics of an Acrylamide Based Recording Material", *Applied Optics* **36**, 5757 (1997).
- [23] S.Martin , P. Leclere, Y. Renotte, V. Toal and Y.Lion, "Characterisation of an acrylamide-based dry photopolymer holographic recording material", *Optical Engineering* **33**, 3942 (1995).
- [24] I. Naydenova, S. Martin, R. Jallapuram, R. Howard, V. Toal, "Investigations of the diffusion processes in self-processing acrylamide-based photopolymer system", *Applied Optics* **43**, 2900 (2004).
- [25] Eugene Hecht and Alfred Zajac, "Optics", Addison Wesley, USA, 1986.
- [26] S. Blaya, L. Carretero, R. F. Madrigal, A. Fimia, "Optimization of a photopolymerizable holographic recording material based on polyvinylalcohol using angular responses" *Opt. Mater.* **23**, 529 (2003).
- [27] L. Carretero, A. Murciano, S. Blaya, M. Ulibarrena and A. Fimia "Acrylamide-N,N'-methylenebisacrylamide silica glass holographic recording material", *Optics Express* **12**, 1780 (2004).
- [28] C. Neipp, J.T. Sheridan, S. Gallego, M. Ortuno, A. Marquez, I. Pascual, A. Beléndez "Effect of a depth attenuated refractive index profile in the angular responses of the efficiency of higher orders in volume gratings recorded in a PVA/acrylamide photopolymer", *Opt. Commun.* **233**, 311 (2004).

**[29]** Gurusamy Manivannan, et. al. “computer-generated holograms on a metal ion-doped polymer system: contact copying”, Applied Optics, Vol. **33**, No. 16, (1994).

# **CAPITULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

### **MEDIOS PARA REGISTRO HOLOGRAFICO**

Los materiales orgánicos han sido muy estudiados como una alternativa a los cristales foto-refractivos como medio de registro holográfico, principalmente durante los últimos 10 años [1.1-1.3].

De manera general, cualquier tipo de material que se utilice o pretenda utilizar como medio de almacenamiento holográfico debe cumplir ciertos requisitos, como a continuación se describen.

#### **1.1 Requisitos generales para un medio holográfico**

El material debe tener un espesor suficiente, alta capacidad de modulación del índice de refracción o de amplitud, alta foto- sensibilidad, calidad óptica con bajos niveles de scattering y pérdidas por absorción, estabilidad dimensional durante el grabado del holograma, buena estabilidad térmica y química, buscando siempre que el costo sea accesible [1.3,1.4].

##### **1.1.1 Espesor del material**

Típicamente los espesores están en decenas de micrómetros hasta del orden de decimas de milímetro, para tener difracción en el régimen de Bragg (consultar apéndice B y C). Los hologramas de volumen son muy sensibles al ángulo de Bragg (consultar apéndice B y C).

En muchos casos, los cambios del índice de refracción o del espesor del material pueden cambiar el camino óptico que separa las franjas holográficas o la inclinación de las mismas, lo cual puede alterar el patrón de interferencia de Bragg. Por esta razón es importante asegurar los procesos de registro ya sea ópticamente o mecánicamente con la finalidad de que algún cambio de este tipo no induzca cambios significativos de espesor ni del valor medio del índice de refracción en el material. Se debe buscar y mantener también, la estabilidad dimensional del material antes y en el proceso de grabado [1.4].

### 1.1.2 Sensibilidad

Cuanto mayor sea la sensibilidad del material, menos fotones se necesitan para registrar un holograma, lo cual obviamente reduce el tiempo de registro, o bien permite utilizar láseres más económicos de menor potencia. En la literatura se utilizan varias definiciones de la sensibilidad holográfica. Se observa que  $M\#$  es el número de hologramas de eficiencia  $\eta = 1(100\%)$  que pueden grabarse en un material con un espesor dado [1.4].

La sensibilidad ( $S_1$ ) se puede definir como la modulación del índice de refracción  $\Delta n$ , inducida por la energía de exposición  $E$  por unidad de área:

$$S_1 = \frac{\Delta n}{E} [cm^2 / J]. \quad (1.1)$$

Otra definición está dada en términos de la raíz cuadrada de la eficiencia de difracción ( $\eta^{1/2}$ ), ya que ésta última es frecuentemente utilizada en el contexto de memorias holográficas:

$$S_2 = \frac{\eta^{1/2}}{E} [cm^2 / J]. \quad (1.2)$$

Frecuentemente, en vez de  $S_1$  se suele utilizar su valor recíproco  $1/S_1$ : la energía  $E$  de exposición por unidad de área necesaria para producir cierto valor de  $\eta^{1/2}$  o  $\Delta n$  [en  $J/cm^2$ ]. Se observa que estas definiciones de

sensibilidad incluyen el volumen entero de material, lo cual cuando se desea hacer una comparación entre materiales es conveniente comparar diferentes medios incluyendo la influencia del espesor utilizado. Sin embargo, a veces puede ser útil calcular la sensibilidad por unidad de espesor del material ( $d$ ):

$$S_3 = \frac{\eta^{1/2}}{Ed} = \frac{S_2}{d} [cm/J]. \quad (1.3)$$

### 1.1.3 Calidad óptica

Las imperfecciones en la superficie en el volumen del medio holográfico pueden tener efectos negativos en el proceso del grabado holográfico. Estas imperfecciones pueden producir ruido o distorsión del haz al pasar por el material. Es muy importante asegurar una alta homogeneidad del material tanto a nivel microscópico (minimizando esparcimiento) como «macroscópico» (minimizando las distorsiones del haz).

La relevancia de los distintos tipos de imperfecciones varía de un material a otro, o entre distintas familias de materiales. En los materiales orgánicos, el esparcimiento suele ser el factor principal de limitación de la calidad óptica.

## 1.2 Materiales para registro holográfico

### Materiales fotográficos

Las placas y películas fotográficas de alta resolución fueron los primeros materiales usados para el grabado de hologramas. Estos materiales se utilizan aún por que son relativamente de alta sensibilidad [1.4-1.9].

## **Gelatina dicromatada**

Un holograma de volumen de fase puede ser grabado en una película de gelatina conteniendo una pequeña cantidad de dicromato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sabiendo que en la gelatina dicromatada (DCG- **DiChromated Gelatin**) el dicromato de amonio llega a fijarse localmente en las regiones donde hay exposición de luz debido a la formación de las redes o enlaces que existen entre los grupos carboxilos sobre las cadenas de gelatina, este efecto es el más conocido en este tipo de materiales y que demuestra que se obtiene una modulación local del índice refractivo [1.10-1.16].

## **Gelatina sensibilizada con haluros de plata**

Esta técnica se realiza combinando la alta sensibilización de materiales fotográficos con alta eficiencia de difracción, presentando bajo scattering y alta estabilidad cromática a la luz de la DCG.

En esta técnica, la emulsión fotográfica de exposición es revelada en un metol-hidroquinone y después blanqueada en una solución conteniendo  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (dicromato de amonio) [1.17, 1.21].

## **Fotorresinas**

En el fotorresist positivo como el Shipley AZ- 1350<sup>®</sup>, las áreas de exposición a la luz se vuelven solubles y es eliminado durante el revelado para producir una imagen de relieve.

Los hologramas grabados sobre fotorresist se pueden replicar usando un termoplástico pudiendo hacer muchas copias de elementos ópticos difractivos (EOD) [1.22, 1.24].



## Fotopolímeros

Existen materiales orgánicos que pueden ser activados por un foto-iniciador para producir cambios en el índice de refracción debido a la fotopolimerización cuando se exponen a la radiación [1.2]. Existen fotopolímeros comerciales que están sobre bases de poliéster y que se usan para producir hologramas de fase de volumen con una alta eficiencia de difracción.

Los materiales fotopolimerizables («fotopolímeros»), son de gran interés para la construcción de memorias holográficas tipo ROM (*Read-Only Memories*) y WORM (*Write-Once Read-Many*), ya que en ellos pueden formarse hologramas permanentes de fase con alta modulación del índice de refracción  $\Delta n$  (del orden de 0.01-0.1) [1.3]. En general tienen alta calidad óptica y a diferencia de los haluros de plata o gelatinas dicromatadas que no requieren complicados procesos de revelado, la variación de sus propiedades mediante diferentes composiciones es prácticamente ilimitada y además su costo es bajo [1.5].

## Fototermoplásticos

Un holograma puede ser grabado en un material que consiste en multi-capas sobre un sustrato llamado Mylar<sup>®</sup> con una película transparente de óxido de indio, un fotoconductor y un termoplástico. La película es inicialmente sensibilizada en la oscuridad aplicando una carga eléctrica uniforme a toda la superficie. En una sobre exposición y recarga se crea una variación espacialmente de campo electrostático. El termoplástico se calienta de tal manera que se llega a deformar por este campo y al enfriarse es cuando se fijan las variaciones en el espesor.

Los Foto-termoplásticos tienen una razonable alta sensibilidad siendo hologramas de fase con una buena eficiencia de difracción. Tienen la

ventaja de que pueden ser procesados rápidamente in situ, además si son producidos sobre sustratos de vidrio los hologramas pueden ser borrados calentando el sustrato y el material se puede re-usar [1.22,1.23].

### **Cristales fotorrefractivos**

Cuando un cristal fotorrefractivo se expone a una variación espacial de un patrón de luz, los electrones son liberados en las áreas iluminadas. Estos electrones emigran para quedarse en las regiones oscuras y son atrapados ahí. La variación espacial del campo eléctrico producida por este cambio espacial del patrón modula el índice refractivo por medio del efecto electro óptico produciendo una rejilla de fase. El patrón de carga espacial puede ser borrado uniformemente iluminando el cristal y después puede ser grabado nuevamente.

Los cristales fotorefractivos mas comunes usados para el grabado de hologramas se han hecho con  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO) dopados con Fe las cuales tienen alta sensibilidad. [1.25-1.27] Los mejores resultados son obtenidos con BSO en el cual se aplica un campo eléctrico para borrar o fijar las franjas de interferencia que forman el holograma.

Aunque existen una variedad muy amplia de materiales como medio holográfico, estos se pueden clasificar en dos tipos orgánicos e inorgánicos [1.28, 1.43], como se puede ver en la tabla 1.

## **1.3 Características generales del PolyVinyl Alcohol (PVA)**

### **Introducción**

La idea fundamental del grupo de holografía y materiales del INAOE es la generación de materiales fotosensibles para ser utilizados como materiales para grabado o almacenamiento holográfico.

Siempre se ha buscado la generación de estos materiales trabajando bajo condiciones normales de laboratorio (20°C – 30°C y 30%H – 40%H) utilizando materiales de acceso rápido y de relativo bajo costo. La idea fundamental es generar nuestro propio material holográfico, tratando de innovar con materiales sencillos de utilizar [1.44- 1.46]. Haciendo estudios físicos, químicos y ópticos de cada uno de los procesos hasta la obtención de un material adecuado para holografía.

Dentro de los materiales que se han utilizado en el laboratorio se tiene la experiencia de trabajar con el alcohol polivinílico (**PVA** por sus siglas en inglés, **PolyVinyl Alcohol**) [1.47, 1.48]. Este tipo de material se ha trabajado como matriz, formando con él películas delgadas desde 1µm hasta 60µm o más (dependiendo del proceso que se quiera realizar) para llevar a cabo el grabado, réplica y almacenamiento holográfico [1.49].

### **1.3.1 Historia del Alcohol Polivinílico**

El descubrimiento del alcohol polivinílico (PVA) data desde los primeros días de la química macromolecular. Las compañías involucradas en su producción y estudio fueron empresas alemanas (Hoechst AG) desde 1926 [1.50, 1.51].

El PVA ocupa un lugar especial dentro de la familia de polímeros sintéticos. El monómero, “vinyl alcohol” es teóricamente la forma enol del acetaldehído pero que no puede existir como un monómero en la práctica.

El PVA fue descubierto en 1915 por F. Klatte. La saponificación esteoquímica de acetato de polivinilo con sosa cáustica produjo PVA que fue el primero descrito en 1924 por W. O. Hermann y W. Haehnel [1.50]. Al mismo tiempo en 1912 se trabajaba con esteres de polivinil y sus derivados por la empresa AG y otras.

El estudio del PVA por W. O. Hermann y W. Haehnel indujo a H. Staudinger a realizar un trabajo extensivo sobre estos polímeros con un amplio interés científico y le permitió realizar una mayor contribución sobre la estructura de macromoléculas y los mecanismos de reacciones poliméricas análogas [1.52].

Un tesista de Staudinger, realizó trabajos que contribuyeron en gran medida a la teoría de la estructura de la valencia primaria de macromoléculas. Y se mencionó por primera vez la metanólisis del acetato polivinil para producir alcohol polivinílico; este principio de trans-esterificación es todavía usado en la producción del alcohol polivinílico. En los años siguientes la principal aplicación del alcohol polivinílico fue en la industria textil [1.50].

### **1.3.2 Producción de alcohol polivinílico**

Los alcoholes polivinílicos son polímeros de alcohol vinil, no existen en forma libre, todos los alcoholes polivinilos tienen que ser hechos por polimerización de acetato vinil, a diferencia del alcohol vinil que es estable. El acetato polivinil se produce entonces sometiéndolo a alcoholisis, las propiedades del alcohol polivinílico dependen principalmente de la masa molar y contenido de grupo acetil residual [1.51].

La polimerización se basa en el principio de polimerización de la cadena radical de un solvente orgánico (como se muestra en la figura 2.1),

usualmente metanol. Los radicales necesarios son proporcionados por iniciadores con peroxi - o azo - grupos como resultado de la descomposición en la reacción de la mezcla [1.53].

El metanol desarrolla ciertas funciones. Durante la polimerización actúa como una cadena agente de transferencia junto con el tipo y cantidad del iniciador. Habilita la masa molar para ajustarla a varios valores [1.54].

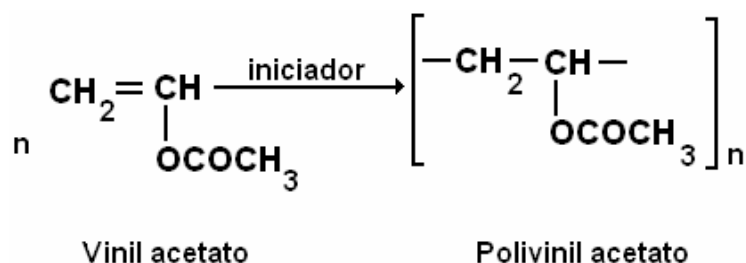


Figura 1.1 .- Proceso de polimerización del vinil acetato [1.51].

La evaporación en frío le sirve para remover el calor producido en la polimerización y finalmente es usado para la alcoholisis del acetato de polivinil.

Para la aplicación industrial [1.55] del proceso, es importante que una alta masa molar se pueda activar solamente con un relativo contenido de metanol y bajos niveles de acetato de vinilo. Lo que significa que algo del acetato de vinilo es recobrado en forma pura [1.51].

### 1.3.3 Hidrólisis (saponificación)

El acetato polivinil disuelto en metanol se convierte en alcohol polivinil por hidrólisis (alcoholisis), el catalizador es hidroxilo de sodio [1.51].

Variando la concentración del catalizador, la temperatura de reacción y el tiempo de reacción, es posible ajustar el grupo acetil residual contenido [1.56]. En química, el alcohol polivinil se distingue entre muy y parcialmente hidrolizado y parcialmente saponificado. La naturaleza de la distribución del

grupo acetil residual en el alcohol polivinil parcialmente hidrolizado está determinado por el tipo de catalizador,

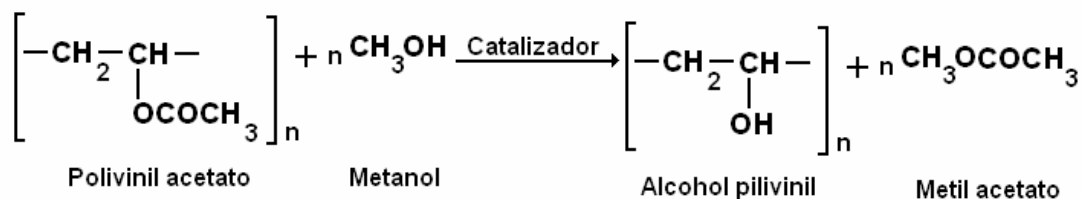


Figura 1.2.- Distribución del grupo acetil residual en el PVA, determinada por el tipo de catalizador [1.51].

Para entender la relación entre la estructura y propiedades del alcohol polivinil, es muy importante conocer la estructura de la cadena del polímero. La polimerización de vinil acetato, toma lugar principalmente en una secuencia, la secuencia puede ser seguida por un alcohol polivinil con una cadena estructurada de 1,3 glycol por lo tanto el alcohol polivinil tiene la siguiente formula estructural (idealizada).

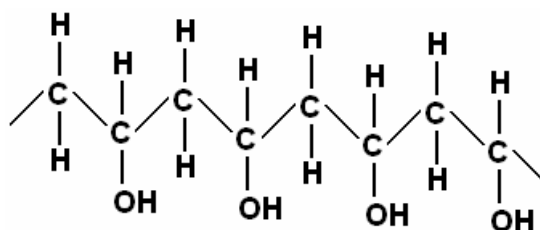


Figura 1.3.- Forma estructural idealizada del PVA [1.48].

Existen muchos artículos de investigación sobre la composición, estructura y propiedades del alcohol polivinílico puro, así como cambios en su estructura [1.57, 1.58].

En resumen, las propiedades básicas del alcohol polivinílico dependen de su grado de polimerización, grado de hidrólisis y la distribución del grado de

hidrólisis [1.59-1.68]. Los grados principales del alcohol polivinílico se pueden clasificar como:

- Muy hidrolizado (97.5-99.5% grado de hidrólisis)
- Parcialmente hidrolizado (87-89% de hidrólisis)
  - o El grupo parcialmente hidrolizado incluye subgrupos con 80% de hidrólisis junto con otros con un grado intermedio de hidrólisis entre 88%.

El término de grados de polimerización (d.p. grados de polimerización) está basado sobre la viscosidad en centipoise (cP) de una solución acuosa [1.50].

### **1.3.4 Alcohol polivinílico modificado por adición de grupos reactivos**

Grupos acetoacetiles.

El alcohol polivinílico puede prepararse conteniendo grupos acetoacetiles, en donde hay dos métodos reportados: la reacción del PVA con el diquetene y el intercambio de esteres con acetoacetato.

En estos procesos se han notado ciertas características que son importantes de mencionar y tomar en cuenta. Estas características han sido debido a la reactividad de los grupos acetoacetiles comparados con los grupos convencionales de PVA no modificados.

Se ha observado la formación de compuestos quelatos de grupos acetoacetiles con  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Fe}^+$  y  $\text{Al}^+$ . En la siguiente figura se muestra la formación de los complejos quelatos por el análisis del espectro UV-V de la mezcla.

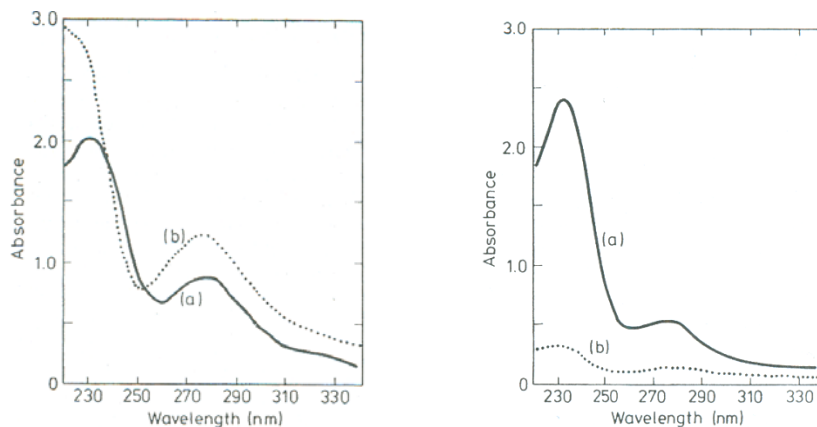


Figura 1.4 .- Espectro UV-V de complejos quelato.

Cuando se preparan películas o existe gelación en las soluciones acuosas se lleva a cabo la reacción de crosslinking de los grupos acetoacetiles con re-agentes tales como la formalina, glioxal, y los amino-resinas pre-condensadas de urea o melanina con formalina [1.50].

### 1.3.5 Reacciones químicas y estereoquímica del alcohol polivinílico

El polímero (PVA) puede tener crosslinking por cualquier tipo de agente difuncional que se condense con los grupos hidróxilos orgánicos [1.50, 1.51]. Los agentes más importantes para el crosslinking son probablemente los aldehídos:

- Monoaldehídos, Furfuraldehído
- Benzaldehído,  $C_6H_5 \cdot CHO$   
Cada una de las cuales forma acetonas.
- Dialdehídos:
- Las resinas que contienen aldehídos tales como melanina trimetilol y otras que producen reacciones de formaldehidos con aminas. Cada una de las cuales forman polímeros con



crosslinking con decrecimiento de solubilidad en el agua formando geles.

El crosslinking del PVA también puede obtenerse por tratamiento con otros compuestos orgánicos, como:

- Ácidos dicarboxílicos y ácidos cítricos.
- Polucroleínas
- Mono y di-isocianatos, formando sustitutos de carbamatos
- Di-vinil sulfato y otros esteres di-vinilos
- Glicidil y otros metacrilatos di-funcionales.

Y con compuestos orgánicos, incluyendo:

- Ácido bórico y boratos
- Ácidos germánicos y germatanos
- Sales de titanio y esteres
- Cromatos y vanadatos
- Sales Cúpricas y otras sales del grupo IB

### **1.3.6 Química de crosslinking y formación de gel**

Hay muchos sistemas de crosslinking involucrados en la formación de geles con PVA. Los geles de policrilamida tienen una longitud de correlación mucho más corta provocando crosslinking, comparándolos con geles de PVA, se encuentran los geles formados solamente arriba del 2% de crosslinking. La característica individual de los geles, incluyendo los de PVA, dependen del par solvente del polímero, el proceso de crosslinking, y de la naturaleza y frecuencia de los puentes entre ellos. La naturaleza del cambio potencial químico total con las variaciones en composición son independientes de las condiciones de preparación del gel, donde es muy notable la concentración del polímero inicial y el grado de crosslinking. Además de la naturaleza química del agente del crosslinking y los sistemas solventes empleados [1.50, 1.51].

Sin embargo con geles de PVA-agua hay una divergencia de las predicciones teóricas. En los geles preparados por un método similar utilizando una solución acuosa de PVA con una reducida distribución de tamaño molecular hay un proceso de crosslinking con glutaraldehído. Estos geles con cadenas lineales flexibles de crosslinking formadas con glutaraldehído en solución acuosa, difieren significativamente de las soluciones semi-diluidas con las cuales se preparan. Las soluciones muestran una baja relajación hidrodinámica la cual desaparece con el crosslinking del medio y las características de relajación es más rápida debido a las redes [1.50-1.55].

La razón de la fracción de volumen de las redes del polímero con crosslinking hace que el mismo polímero quede en equilibrio con el agua. Se cree que la densidad efectiva del crosslinking físico depende de la concentración inicial del PVA en la solución original. Existe una teoría que sugiere que hay una relación tentativa para la predicción de la capacidad de hinchamiento del polímero con crosslinking en agua y en dimetilsulfosido.

El incremento de la elasticidad en el hidrogel se da por el incremento de las cadenas de hidrógeno que interaccionan entre las moléculas de agua y la capa molecular del PVA en los puntos de crosslinking “cristalizados” y entre las moléculas de agua y las cadenas amorfas entre el crosslinking [1.54].

### **1.3.7 Física de geles y soluciones acuosas de PVA**

El proceso básico de la gelación física en soluciones poliméricas es la formación de intersecciones térmicamente irreversibles entre las moléculas. El PVA en agua es un sistema de gel físico (el cual ha sido estudiado en mucho detalle), su comportamiento es muy importante desde el proceso de extrusión acuosa por el cual se forman fibras de PVA [1.69]. El cambio de la densidad del polímero local desde una cadena lineal en la solución, puede incrementarse con las intercadenas de crosslinking. Usando técnicas de

scattering de neutrón a ángulos pequeños, es posible establecer la concentración por el cual las cadenas del polímero inician a entrelazarse. Esta prueba ayuda además a estudiar las transiciones sol-gel usando PVA muy hidrolizado. Las soluciones muy frías de PVA ( $-7^{\circ}\text{C}$ ) dan como resultado un gel blanco opaco que adquiere propiedades de polarización de la luz la cual puede ser empleada como una imagen fantasma de resonancia magnética [1.70].

### 1.3.8 Radiación y fotocrosslinking

El PVA puede tener fotocrosslinking si se expone a luz UV o al calor y si la solución tiene algún tipo de sensibilizadores [1.71].

El crosslinking ocurre principalmente durante la formación de puentes 1,2 glicol por la interacción de grupos C – OH entre las moléculas del polímero, además es posible también que reaccionen entre grupos CO y CO – OH. Una irradiación similar de soluciones acuosas de PVA produce hidrogeles las cuales pueden ser consideradas polímeros con crosslinking y con límites de crosslinking. El mínimo de gelación producido depende del grado de polimerización y la concentración del polímero. La degradación después de la irradiación ocurre en soluciones de sulfato etanol-dimetil, en algunos lugares donde se da el crosslinking de soluciones acuosas iniciadas por la transiente  $\text{H}^+$  y especies de  $\text{OH}^-$ .

La introducción de solventes como el glicerol y el etanol, baja el punto de fusión y el punto de transición al estado vitrio. En los geles con crosslinking tienen un poco de efecto sobre la dependencia de otras funciones como la temperatura [1.72].

Con radiación UV en el vacío, el PVA que contenga algún tipo de pigmento reactivo, da como resultado un crosslinking en el que se nota un incremento en el vacío y aumenta el punto de transición al estado vitrio. En condiciones ambientales, con una irradiación similar causa degradación foto-oxidativa.

Esta degradación foto-oxidativa es más baja con películas sobre pigmentadas; esto aparentemente, es debido a la presencia de grupos funcionales que contienen oxígeno [1.50].

### 1.3.9 Derivados fotosensitivos

Muchos sistemas típicos como las emulsiones fotográficas de haluros de plata o la gelatina han sido reemplazados por sales de poliacrilamida, copolímeros y PVA con algún surfactante. Algunas emulsiones de haluros de plata emplean gelatina parcialmente reemplazada por un copolímero de acrilamida mezclada con PVA [1.51].

Algunas reacciones de PVA con sustitutos de sales de estrilpiridina o sales de quinolinium producen fotorresist soluble en agua la cual muestra una alta fotosensibilidad.

Cuando el PVA se relaciona con grupos de 4-hidroxistiril-quinolinium puede ser insoluble con la luz visible a longitudes de onda de un laser de argón. El PVA tratado con sales de stirilpiridium y quinolinium las cuales incluyen grupos de formil producen un polímero con alta fotosensibilidad que es ciclodimerizado cuando se expone a radiaciones de UV [1.73, 1.74].

Las películas de PVA pueden adquirir habilidad de foto-crosslinking por la introducción de los fotosensibilizadores stirilpiridium y stirilquinolinium o grupos oxi stirilquinolinium.

La irradiación (de 350 a 488 nm) induce cierta gelación en la película.

La acción del crosslinking que se presenta en el PVA con una sal orgánica ( $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{2+}$ ) ha sido usada como un recubrimiento sobre placas de aluminio, bajo una capa foto-sensitiva generando cargas para formar un sistema foto-receptor electrofotográfico [1.50].

### 1.3.10 Espectrofotometría Ultravioleta y Visible en soluciones de PVA

Espectro electrónico de moléculas.

Se pueden observar algunas transiciones las cuales son prohibidas por las reglas de selección, las cuales son parcialmente relajadas por moléculas de soluto comparadas con moléculas aisladas en la fase gaseosa. Las transiciones prohibidas tienen comparativamente baja intensidad caracterizada por baja absorción molar [1.50].

Las bandas de absorción en soluciones con moléculas son anchas. La longitud de onda precisa y la absorción molar a los diferentes máximos, varía un tanto con el solvente en el espectro de absorción y en el espectro UV-V los cuales son muy usados para la caracterización cuantitativa [1.75].

En solventes no polares, las bandas de absorción pueden mostrar alguna estructura fina atribuida a las cargas de las energías vibracionales tomando lugar simultáneamente con la transición electrónica. Sin embargo, para estructuras no tan finas se ha observado que el PVA es solo soluble en solventes polares. La medida de la absorbancia proporciona un método sensitivo para el análisis cuantitativo para longitudes de onda de máxima absorción y absorción molar de una longitud de onda de algún material. Los solutos normalmente obedecen las leyes de Beer- Lambert proporcionando un ancho de banda limitada usando:

$$A = \lg(I_0/I) = \epsilon cl. \quad (1.3)$$

Donde  $A$  es la absorbancia (formalmente descrita como la densidad óptica o extinción). El espectrofotómetro usualmente proporciona directamente las lecturas de absorbancia en una escala por el porcentaje de transmisión ( $100 I/I_0$ ) que además es proporcionado, donde  $I$  es la intensidad de la luz

transmitida comparada con la intensidad transmitida por el solvente en una celda del mismo tamaño ( $I_o$ ) a la misma longitud de onda,  $l$  es la longitud que incide en la celda de la muestra,  $c$  es la concentración de la solución, y  $\epsilon$  es la absorción molar (formalmente el coeficiente de extinción molar) [1.50, 1.51].

Si el tamaño molecular del soluto no se conoce por la concentración y por el tamaño se tiene que usar otros parámetros en la absorción específica [1.47].

### 1.3.11 Espectro Ultravioleta del PVA

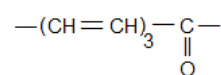
Como un compuesto  $-(CH_2 - CHOH)_n -$ , ostensiblemente teniendo cadenas simples, el PVA puede absorber no tan lejos del UV. Sin embargo muchas muestras tienen alguna absorción en el UV y algunas son amarillentas indicando que el fin de la banda de absorción se extiende al final del azul del espectro visible. Esto es porque la muestra tiene un ligero cambio de oxidación (durante el secado al aire) lo cual introduce grupos carbonilos dentro de la cadena principal promoviendo la de-hidratación de residuos de PVA con la formación de mono y di conjugados y estructuras trieno acetona [1.76].

En resumen, la presencia del acetaldehído durante la polimerización del acetato de vinilo, introduce grupos de acetona al final en el polímero.

Moroso, Cella y Peccatori [ 1.77], encontraron en muestras comerciales de PVA, que tienen absorción máxima a 230 y 280 nm lo cual se lo atribuyeron

al mono acetona 
$$-CH=CH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$$
 y grupos de diene acetona 
$$-(CH=CH)_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$$

respectivamente, y una carga atribuible a los grupos triene acetona



aunque la absorción menor de 230 nm aumentó para coincidir al final de la banda de absorción de los carbonilos ester de grupos de acetyl residual en las muestras.

La brominación (inclusión del Bromo en la solución de PVA) del doble enlace corta la absorción ultravioleta, reduciendo la banda de absorción. La brominación cuantitativa de PVA permite una absorción específica de estructuras monoene y diene acetona para ser calculadas a 681 y 2197  $(\%)^{-1}\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. El incremento de la absorción con la longitud de la cadena conjugada, pero la concentración de las estructuras conjugadas de acetona decrece cuando la longitud de las cadenas conjugadas se incrementa [1.47].

## **1.4 MEDIOS ORGANICOS METALICOS Y SU USO PARA GRABADO HOLOGRAFICO**

### **Introducción**

Las películas mezcladas con polímeros y metales de valencia, representan una nueva clase de materiales orgánicos con aplicaciones en la tecnología de procesamiento de datos ópticos [1.78]. Los parámetros ópticos de cada material son muy dependientes de la configuración electrónica dentro del compuesto. Para obtener materiales con propiedades ópticas es necesario entender y controlar los mecanismos electrónicos envueltos en el proceso [1.79].

Como se ha mencionado en el capítulo 1, existen una gran cantidad de materiales usados como medios de registro holográfico, en muchos de ellos están involucrados elementos que de alguna u otra manera sensibilizan al material matriz, como la gelatina, algún tipo de polímero, termopolímeros, etc.

Solo algunos medios como los cristales líquidos o los cristales fotorrefractivos se ven afectados o beneficiados cuando se aplica algún campo magnético, y se puede considerar de alguna manera como medios conductores por sus características eléctricas que presentan [1.80,1.86].

### 1.4.1 Hierro como agente sensibilizador

Con el PVA, se ha encontrado que como medio orgánico conductor es más usado como biomaterial, biosensor, sensor electroquímico, etc. [1.87].

Se ha observado que exponiendo las películas de Fe: PVA bajo luz UV presentan variaciones en la absorción óptica y el índice de refracción. Para bajas longitudes de onda, en la región de UV el coeficiente de absorción decrece con el tiempo de exposición, mientras que en la región visible los picos de absorción son constantes. El índice de refracción es directamente relacionado a la razón  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  la cual cambia significativamente para bajas exposiciones de energía. El mismo decrecimiento del coeficiente de absorción en el rango de UV ha sido experimentalmente observado. A pesar de este comportamiento similar, el proceso de transferencia electrónica relacionada es diferente, tomando en cuenta la matriz del polímero, al ion metal en el polímero dopado con Fe ( $Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$ ) y del ion metal a la matriz en el dopado con Sn ( $Sn^{+2} \rightarrow Sn^{+4}$ ). Hay una presencia simultánea de dos diferentes metales dopados con múltiples estados de valencia en la matriz polimérica como el caso de (Fe+Sn): PVA, este hecho implica un mecanismo complejo el cual envuelve estados electrónicos de ambos metales dopados [1.89].

En los polímeros dopados de Fe y Sn, se relacionan mecanismos electrónicos locales inducidos por la exposición de UV. El índice de refracción y el cambio del coeficiente de absorción están en función de la energía expuesta a través de un mecanismo electrón donador/aceptor. Los iones activos por las variaciones del coeficiente de absorción bajo la exposición de UV en la



mezcla dopada de ( $Fe+Sn$ ): PVA, es principalmente  $Sn^{+2}$  y la transferencia de electrones se lleva a cabo con el ión metal del polímero. Las variaciones del índice de refracción manifestado en el dopado simple de Fe: PVA es relacionado con las variaciones de los hierros de valencia que no están presentes en la mezcla del polímero dopado de acuerdo con la relación  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  y que es la relación de estabilidad [1.89].

En muchos casos, la conductividad eléctrica de las películas de los compuestos está linealmente relacionada a la humedad relativa sin histéresis en la medida. La conductividad de las películas está llena de partículas conductivas y se observa un crecimiento abrupto de 10-20%, este desarrollo (percolación) se atribuye a la coagulación de las partículas en las redes de conducción [1.90, 1.91].

Las moléculas de agua se detectan a través del PVA en el compuesto, y la conductividad de la película de compuesto cambia dependiendo del nivel de dopaje de PAn (poli anilina) y/o haluros metálicos por ejemplo, la cual se afecta por la concentración de moléculas de agua cambiando la conductividad del polímero. A una alta humedad las moléculas de agua son atrapadas por el PVA en el polímero por la gran afinidad que tiene con el agua [1.92]. En esta situación el nivel de dopaje de PAn es alto y la conducción del polímero también. Por otro lado, las moléculas de agua son removidas de PAn a baja humedad y simultáneamente los aniones dopantes son dopados en forma ácida (HA) a los polímeros conductivos, resultando en un decremento en la conductividad. Este proceso es reversible, y los cambios en conductividad entre ( $\sim 10^{-1} S \text{ cm.}^{-1}$ ) y el aislante con niveles ( $\sim 10^{-5} S \text{ cm.}^{-1}$ ) en respuesta a las variaciones entre el secado y estados de humedad. La excelente dependencia lineal de la conductividad sobre la humedad, refleja la incorporación reversible y la ejecución de moléculas de agua que ocurre en la película del compuesto y esto favorece la construcción de un sensor de humedad por ejemplo [1.93].

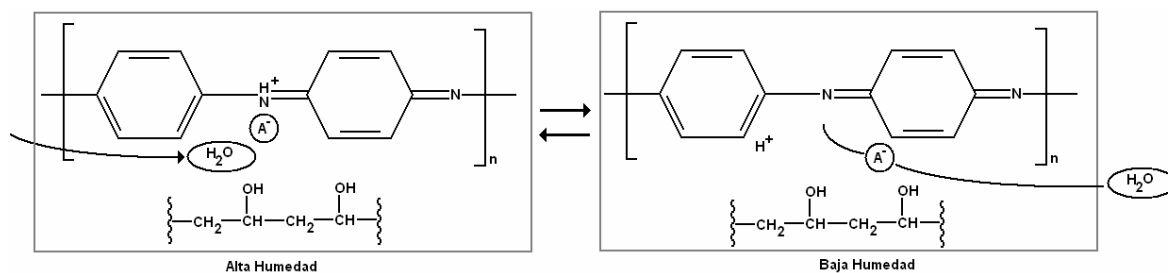


Figura 1.5.- Presencia de moléculas de H<sub>2</sub>O en un compuesto.

En el transcurso del desarrollo del trabajo de tesis se irá analizando con mayor profundidad la conductividad del material que proponemos como medio para registro holográfico.

### 1.4.2 Coloides dicromatados.

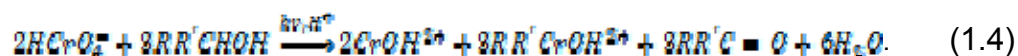
Las películas fotosensitivas son preparadas como soluciones acuosas con varios polímeros solubles en agua (coloides hidrofílicos) conteniendo alrededor de 8% de dicromato de amonio. Es muy recomendable aplicarlo en un sustrato usando un espiner para esparcir la solución acuosa sobre el sustrato, dicho mecanismo rotatorio puede alcanzar revoluciones considerables de tal forma que se controla el espesor de la película. El espesor de la película se controla por la velocidad de la rotación y por la viscosidad de la solución [1.94].

### 1.4.3 Oxidación de alcoholes por dicromato.

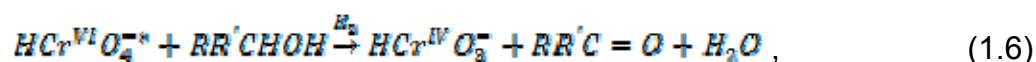
Estudios extensivos de la oxidación térmica de alcoholes en grandes soluciones ácidas de dicromato han sido revisadas por Wiberg [1.95]. La foto-oxidación de  $\text{Cr}^{+6}$  fue investigada por Boowen y Chamburn y por

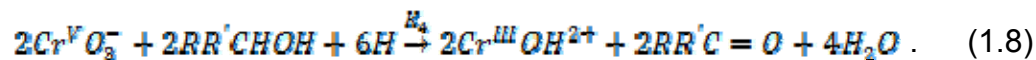
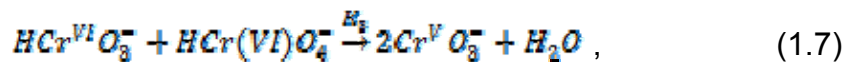
Klaning y Symons [1.96, 1.97]. Aunque estos estudios establecen que la oxidación térmica es debido a la formación de un ácido catalizado de un ester de ácido cromato, otros autores han mostrado que la formación de ester es despreciable en el rango de un pH usado para la foto-oxidación: los ester de cromato de alcoholes pueden ser extraídos de soluciones acuosas muy ácidas con benzeno pero no de soluciones con un pH > 2.

Sasaki, Honda y Kikuchi [1.97] estudiaron especies fotosensitivas como el ácido de ion cromato,  $HCrO_4^-$  que tiene una absorción máxima a 365 nm y 436 nm a lo largo de la radiación ultravioleta que es normalmente empleada para hacer puente alrededor de las foto-oxidaciones de dicromato, ellos encontraron que el producto cuántico a una longitud de onda grande fue el doble que las longitudes de onda cortas. La razón de la foto-reducción de alcoholes primarios en soluciones acuosas se incrementa con la longitud de cadenas alquil pero puede ser más grande con alcoholes terciarios. La presencia de moléculas de oxígeno retarda la foto-oxidación de la acetona de acuerdo con la ecuación de esteoquimetría:



. La ecuación (3.1) indica que el Cromo (VI) es reducido a Cromo (III) (hay un cambio de tres electrones). El mecanismo puede por lo tanto envolver pasos intermedios en el cual se cambian uno o dos electrones. A través de la concentración de Cromo (V) intermedio y Cromo (IV) que fueron también bajos para ser detectados a temperaturas medio ambiente, pudieron ser detectados tanto en el espectrofotómetro visible y por espectrometría de resonancia spin electrón en una matriz de hielo a una temperatura abajo de -80°C. Sasaki, Honda y Kikuchi propusieron el siguiente mecanismo [1.94]:





El cual reduce a la ecuación de la estequiometría de arriba y usando una aproximación de estado estable asumiendo que el Cr está en exceso. La solución es bufereada donde  $k_2$  es la razón determinante y que  $k_{-1} \gg K_2$  ( $RR'CHOH$ ) ( $H^+$ ) llega a la ecuación de la razón para la foto-reducción del ión de cromato ácido:

$$\frac{-d[HCrO_4^-]}{dt} = \frac{2k_2 I_0 \varepsilon [HCrO_4^-] [RR'CHOH] [H^+]}{k_{-1} + k_2 [RR'CHOH] [H^+]}, \quad (1.9)$$

Cuando  $\varepsilon [HCrO_4^-] l \ll 1$

donde:  $\varepsilon$  = es la absorbitividad y,

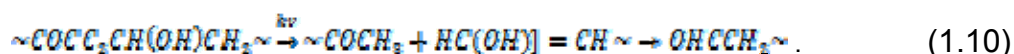
$l$  = longitud de la trayectoria [1.94].

#### 1.4.4 Foto oxidación del PVA por dicromato

La estequiometría de la foto oxidación no está bien definida cuando el sustrato es el PVA. Usando 2,4- diol pentano [ $CH_3CH(OH)CH_2CH(OH)CH_3$ ], en soluciones acuosas como un modelo de compuesto de tamaño molecular bajo para el PVA, se encontró por cromatografía de gas que en soluciones neutrales de pentano -2- ol-4 está constituido solamente el 14% del producto de foto oxidación el resto fueron productos derivados por la incisión de una cadena C – C: acetona, ácido acético y ácido malónico.

El efecto primario de la foto-oxidación por el dicromato en el PVA es introducido por los grupos alquenos dentro de la cadena principal del polímero. Estos promueven la deshidratación de residuos monómeros adjuntos para producir moenos conjugados y dienos alquenos principalmente si la película se calienta posteriormente. Sin embargo, a través de grupos

alquenos aislados tienen solamente un pico de absorción en la banda muy cerca del ultravioleta a 279 nm esta puede promover incisión fotoquímica en la cadena por el mecanismo de tipo II de Norrish, produciendo grupos aldehídos al final del grupo:



Aunque los grupos aldehídos podría producir más oxidación para formar grupos carboxilos, obteniendo un resultado negativo cuando las pruebas de exposición de películas son de PVA con dicromato y azul de metileno, aunque las películas de celulosa (las cuales siempre tienen un bajo contenido de grupos carboxilo) dan un resultado positivo bajo las mismas condiciones. Una de las bases de cambio en la absorción en el infrarrojo de los grupos alquenos es que están ligeramente oxidadas las películas de PVA. En la ausencia de dicromato de 1725 a 1715  $\text{cm}^{-1}$ , en películas foto oxidadas con dicromato, Sasaki, Honda y Kikuchi [1.97], postularon que la coordinación de grupos quetonas a iones de  $\text{Cr}^{\text{III}}$  fueron envueltos en el mecanismo de crosslinking de la película expuesta. Algunos autores concluyeron que los grupos carbonilos no están relacionados en el mecanismo de crosslinking, sobre las bases de la resonancia del espectro de resonancia del espín electrón de Cr III en el PVA foto-oxidado se encontró que es el mismo que el que se forma en la solución acuosa de la mezcla de PVA sobre oxidado y  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+3}$  el cual es similar al espectro e.s.r. de un complejo de 2,4- pentanediol con  $\text{Cr}^{\text{III}}$ . Para pruebas positivas, sin embargo es necesario mostrar que el espectro e.s.r. del  $\text{Cr}^{\text{III}}$  con la presencia de la ketona  $\beta$ -hidroxi fue diferente.

Leiga y Walder [1.98], investigaron el efecto usando una lámpara de alta intensidad de xenón, con irradiación continua a través de una lámpara de vapor de alta presión de mercurio. Encontraron que la lámpara de flash es de alrededor 200 veces más eficiente y probablemente por el efecto del

oxígeno, el cual retarda la razón de la foto-reducción de ion  $\text{HCrO}_4^-$ . Una alta concentración de intermedios activos se produce en películas delgadas por un flash de alta intensidad, algunos reaccionan con el oxígeno en la película permitiendo una alta proporción de efectos crosslinking que es lo que sucede cuando la razón de difusión del oxígeno dentro de la película es próximo a la razón de la producción del intermedio activo bajo irradiación menos intensa [3.16].

#### 1.4.5 Reacción de la foto-sensibilización del PVA dicromatado

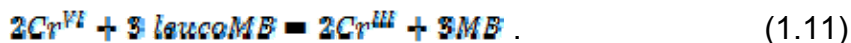
La gelatina dicromatada posee propiedades casi ideales para producir hologramas de fase, aunque originalmente las emulsiones fotográficas de haluros de plata fueron los únicos materiales habilitados sensibilizadores para 633 nm en la luz roja de láser helio-neón. Sin embargo se encontró que el sensibilizador puede absorber luz roja y transferir alguna de la energía absorbida a los ácidos de los iones de cromo (los cuales absorben solo en el violeta o cerca del violeta), para activar la reacción crosslinking.

Oster y Oster [1.99], mostraron que los coloides dicromatados pueden sensibilizarse con luz visible adicionando un dye fotorreducible y un secundario neutralizado o una amina terciaria.

Bloom and Burke [1.100], encontraron que si adicionaban de  $1.9 \times 10^{-2} \text{ mol /dm}^3$  de sal de sodio fluorescente a la solución neutral de PVA dicromatado se reduce la radiación de exposición a 488 nm de radiación requerido para insolubilizar la película de 400 a  $10 \text{ mJ/cm}^2$ .

Sasaki, Honda [1.97] y otros, investigaron la fotosensibilización de soluciones de dicromato y etanol o isopropanol de películas de gelatina dicromatada con azul de metileno para longitudes de onda más grandes de 700 nm, ellos encontraron que la adición de aminas (de las cuales el tetracetato diamine etileno de amonio fue el más efectivo) produce un efecto

sinérgico. Ellos concluyeron que la reacción de fotosensibilización envuelve la reacción del triple estado excitado de azul de metileno con cualquier agente reducido presente (alcoholes o aminas) para producir la reducción de tintes (azul de metileno leuco, leuco MB) el cual puede reducirse de ión ácido crómico a cromo (III) cuyo coloide de crosslinking está en el mismo camino como cuando se produjo por foto reducción directa:



La gelatina dicromatada sensibilizada puede ser usada para producir hologramas de fase usando laser de helio neón [1.101- 1.109].

#### 1.4.6 Características generales de los cloruros metálicos

Unas de las condiciones generales que tienen algunos grupos de investigación dedicados a encontrar materiales con capacidad de registro holográfico son y han sido:

- La sintetización o generación de materiales de fácil creación u obtención,
- La posibilidad de trabajar bajo condiciones ambientales de laboratorio,
- Alta capacidad de almacenamiento holográfico y,
- Relativo bajo costo, entre otras características.

Después de haber realizado una revisión bibliográfica sobre los diferentes trabajos que se han hecho para encontrar un material que cumpla con las características anteriores y tomando en cuenta la capacidad de producirlo y manipularlo en el laboratorio de holografía y materiales del INAOE, se llegó a la propuesta de generar nuestros propios materiales utilizando para ello, el PVA como el polímero base y cloruros metálicos como agentes sensibilizadores, entre otros materiales complementarios, para realizar registros holográficos.

En la bibliografía podemos encontrar trabajos relacionados con la composición de materiales para almacenamiento holográfico basados en el PVA, los primeros trabajos que se conocen son los realizados con PVA y dicromato [1.110].

De la tabla periódica de los elementos tenemos que los haluros que se emplearán como elementos sensibilizadores, ocupan el siguiente lugar en la tabla periódica de los elementos. Es importante tomar en cuenta el lugar que ocupa cada uno de las sales ya que su posición dentro de la tabla periódica nos indica parte de sus características químicas [1.111].

Periodo		Grupo VIII			Grupo Ib	Grupo IIb	
4 4s 3d 4p		26 <b>Fe</b>	27 <b>Co</b>	28 <b>Ni</b>	29 <b>Cu</b>	30 <b>Zn</b>	

Figura 1.6.- Posición que ocupan los haluros metálicos, en la tabla periódica de los elementos.

La configuración electrónica de los elementos que usamos es la que se muestra a continuación, en la tabla 3.3:

Elemento	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
<b>Fe</b>	2	2	6	2	6	6	2
<b>Co</b>	2	2	6	2	6	7	2
<b>Ni</b>	2	2	6	2	6	8	2
<b>Cu</b>	2	2	6	2	6	10	1
<b>Zn</b>	2	2	6	2	6	10	2

Tabla 1.1.- Configuración electrónica de los elementos a usar como sensibilizadores.



### 1.4.6.1 Cloruro Férrico ( $\text{FeCl}_3$ )

El hierro es el metal más abundante después del aluminio y ocupa el cuarto lugar en abundancia en la corteza terrestre.

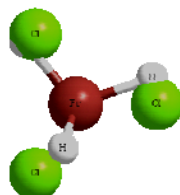
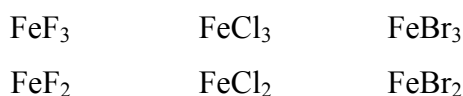


Figura 1.7.- Configuración tridimensional del Cloruro de Hierro ( $\text{FeCl}_3$ ).

*Halogenuros:*

Solamente se conocen los halogenuros de hierro (III) (ferroso) y el hierro (III) (férricos). Los compuestos anhídridos son :



pueden obtener los tres halogenuros férricos por halogenación directa del metal.

El hierro (III), se encuentra en sales de la mayoría de los aniones, excepto con los que sean compatibles debido a su carácter como agentes reductores. Una de las características más notables del hierro férrico en solución acuosa es su tendencia a hidrolizarse y/o formar complejos **[1.112]**.

La mayoría de los complejos son octaédricos, pero son también importantes los tetraédricos y los piramidales cuadrados. La mayor afinidad del hierro (III) con los ligantes es que se coordinan por el oxígeno, iones fosfato, polifosfatos y polioles, como el glicerol y los azúcares. El  $\text{FeCl}_3$  forma aductos tetraédricos simples, por ejemplo,  $\text{FeCl}_3$ .

El hierro (III) es isoelectrónico con el manganeso (II), pero es mucho menos lo que se conoce de los detalles de los espectros de  $\text{Fe(III)}$ , debido a la mayor tendencia del ion trivalente de tener bandas de transferencia de carga en la región cercana al ultravioleta, con fuertes espacios de baja energía en la

región visible que oscurece las débiles bandas d-d de espín prohibido. Sin embargo por lo que se conoce, las características espectrales de los iones de hierro (III) en ambientes octaédricos están de acuerdo con las probabilidades teóricas. Magnéticamente, el hierro (III), es de alto espín en casi todos sus complejos. En los complejos de alto espín los momentos magnéticos siempre están muy cerca del valor de 5.9 MB para espín único, debido a que el estado fundamental no tiene momento angular orbital y además no se dispone de ningún mecanismo efectivo para introducir algún acoplamiento con los estados excitados [1.112].

Los complejos pentacoordinados pueden ser de alto o de bajo espín, dependiendo de los ligantes; algunos de los complejos importantes de alto espín, se han encontrado en complejos dinucleares con puentes oxo.

El cloruro de fierro (III), generalmente llamado cloruro férrico, es muy higroscópica (una sustancia higroscópica, es una sustancia que absorbe el agua muy fácilmente a su alrededor) [1.113].

Cuando esta sal se disuelve en agua tiende a tomar un color entre amarillo - café dependiendo de la cantidad de agua que contenga y por tanto de su grado de acidez. En solución líquida es usado para eliminar el cobre en algunas placas para uso electrónico la reacción química que se genera en este proceso ocurre por la reacción redox:



El cloruro de fierro (III) es un ácido moderadamente fuerte, en base a la teoría de Lewis, y es además usado como un catalizador para la reacción de etileno con cloro. Es usado también en la industria para producir cloruro de vinilo que es el monómero utilizado para hacer el PVC [1.114].

Otra de sus aplicaciones en la industria es que es usado como una alternativa para el tratamiento de aguas, como sulfato de fierro (III), donde el

$\text{FeCl}_3$  es tratado con un ion hidróxido mas correctamente formulado como  $\text{FeO}(\text{OH})$ , es cual puede remover material suspendido.

### 1.4.6.2 Cloruro de Cobre ( $\text{CuCl}_2$ )

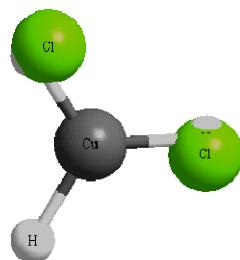


Figura 1.8.- Configuración tridimensional del Cloruro de Cobre ( $\text{CuCl}_2$ ).

El cobre está ampliamente distribuido en la naturaleza como metal, en sulfuros, arsenuros, cloruros, carbonatos, etc. Es un metal tenaz, suave y dúctil de color rojizo, siendo sus conductividades eléctrica y calorífica solamente inferiores a las de la plata. [1.111]

El cobre posee un solo electrón  $s$  por fuera de la capa completa de electrones  $4d$ , pero no se le puede clasificar en el grupo I, pues tiene muy poco en común con los metales alcalinos. La capa  $d$  llena es mucho menos eficaz que la de un gas noble para proteger al electrón  $s$  de la carga nuclear, por lo que la primera entalpía de ionización del  $\text{Cu}$  es más alta que la de los alcalinos. Como los electrones de la capa  $d$  también invierten en enlaces metálicos, el color de sublimación y el punto de fusión del cobre son también mucho más altos que los de los metales alcalinos.

La mayoría de las sales de  $\text{Cu II}$  se disuelven con facilidad en agua para dar el ion acuoso, que puede escribirse como  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  pero debe tenerse en mente que dos de las moléculas de agua están más lejos del átomo metálico que las otras cuatro. La adición de ligantes a dichas soluciones acuosas lleva a la formación de complejos por desplazamiento sucesivos de las moléculas de agua [1.114].

Los compuestos de cobre enlazan una serie extremadamente variable de reacciones, incluyendo a menudo las que incluyen oxígeno, heterogéneas, homogéneamente, en la fase gaseosa, en solventes orgánicos y en soluciones acuosas, El cobre tiene también un importante papel biológico como catalizador [1.115].

### 1.4.6.3 Cloruro de Níquel (NiCl<sub>2</sub>)

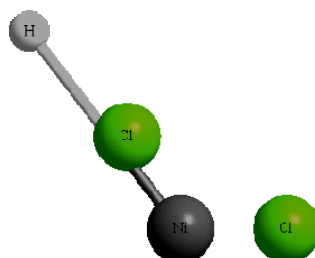


Figura 1.9.- Configuración tridimensional del Cloruro de Níquel (NiCl<sub>2</sub>).

El níquel se encuentra en la naturaleza principalmente en combinación con arsénico, antimonio y azufre. El níquel es de color blanco plata, con alta conductividad térmica y eléctrica. Es moderadamente electropositivo:



y se disuelve fácilmente en ácidos minerales diluidos. Como sucede en el hierro, no se disuelve en ácido nítrico concentrado, ya que este reactivo produce un estado pasivo. El níquel (II) forma un gran número de complejos que incluyen los números de coordinación 4,5,6 y todos los tipos estructurales más importantes. Además, es característico de los complejos de Ni que existan a menudo entre estos tipos estructurales, complicados equilibrios que dependen generalmente de la temperatura y a veces de la concentración [1.111].

Magnéticamente, los complejos octaédricos de níquel (II) tienen un comportamiento relativamente sencillo. Tanto del simple diagrama de

desdoblamiento de orbitales  $d$  como el diagrama de niveles de energía, se podría suponer que todos deben tener dos electrones no apareados; los momentos magnéticos varían de 2.9 a 3.4 [MB], dependiendo de la magnitud de la contribución orbital.

El cloruro de níquel (II) es una sal orgánica que se utiliza como catalizador en reacciones químicas para producir, cloruro de aluminio. Es usado también para estañar. Este compuesto es soluble en agua a una razón de 254 gr/100 ml a 20° C y licuado. Esta sal es cancerígena, por lo que se debe tener cuidado al ser manipulada [1.116].

#### 1.4.6.4 Cloruro de Zinc ( $ZnCl_2$ )

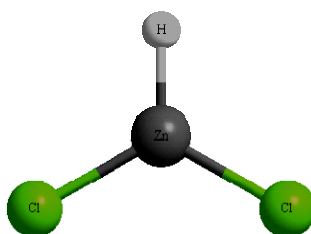


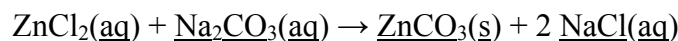
Figura 1.10.- Configuración tridimensional del Cloruro de Zinc ( $ZnCl_2$ ).

El zinc se presenta ampliamente en unos cuantos minerales, pero su principal fuente es la esfalerita. El zinc es un metal electropositivo y esencialmente iónico. Reacciona fácilmente con ácidos no oxidantes, liberando hidrogeno y dando los iones divalentes. Se disuelve también en bases fuertes debido a su capacidad de producir iones zincato, reacciona rápido con oxígeno cuando se calientan para dar los óxidos.

**El cloruro de Zinc ( $ZnCl_2$ ) es un compuesto incoloro o blanco de zinc que es extremadamente higroscópico. Se han reportado cuatro estructuras de cristales en forma pura (libre de agua), donde solo se puede formar la fase delta [1.83].**

Una solución acuosa concentrada de cloruro de zinc tiene propiedades muy interesantes, que tiene muchas aplicaciones en el proceso textil, en la metalurgia y síntesis química.

El cloruro de zinc es una sal iónica, con algún carácter covalente, con una alta solubilidad en solventes tales como el eter dietil. En solución acuosa tiene aproximadamente un pH de 4 y es una fuente usada de  $Zn^{+2}$  para la preparación de otras sales de zinc, por ejemplo el carbonato de zinc:



Uno de sus usos, es como un flujo para soldar, esto es debido a su habilidad para disolver óxidos metálicos [1.117].

#### 1.4.6.5 Cloruro de Cobalto ( $CoCl_2$ )

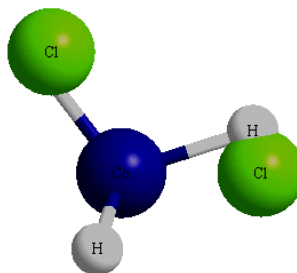


Figura 1.11.- Configuración tridimensional del Cloruro de Cobalto ( $CoCl_2$ ).

El Cobalto como elemento, siempre se encuentra asociado en la naturaleza con el níquel y generalmente también con el arsénico. El cobalto es un metal duro, de color blanco azulado, es ferromagnético con una temperatura de Curie de  $1121^\circ$ , se disuelve lentamente en ácidos diluidos, siendo el potencial  $Co^{+2}/Co$  de  $-0.27$  [V], aunque es relativamente poco reactivo. El cobalto (II) forma un extenso grupo de sales simples e hidratadas. Todas las sales hidratadas son de color rojo o rosado y contienen el ion  $[Co(H_2O)_6]^{+2}$  u otros iones octaédricamente coordinados [1.114].

El agua, a la temperatura ambiente, reduce rápidamente el  $Co^{3+}$ , y esta relativa inestabilidad del  $Co^{III}$  no complejoado, se evidencia por la escasez de

sales simples y compuestos binarios, mientras que el  $\text{Co}^{\text{II}}$  forma tales compuestos en abundancia.

El cobalto (II) forma numerosos complejos y son en su mayoría octaédricos tetraédricos, aunque también se conocen especies penta coordinadas y cuadradas. El Cloruro de Cobalto ( $\text{CoCl}_2$ ) es un compuesto químico formado por cloro y cobalto. Es azul cuando esta deshidratado y es magenta cuando esta hidratado, por esta razón es usado muchas veces como un indicador de agua. **[1.119]** El cobalto color magenta es probablemente el más conocido en los laboratorios.

El cloruro de Cobalto es soluble en agua, puede ser usado para preparar una gran variedad de sales de cobalto, como por ejemplo,  $\text{CoCl}_2(\text{aq}) + \text{K}_2\text{S}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CoS}(\text{s}) + 2 \text{KCl}(\text{aq})$ .

La oxidación más estable para el cobalto es +2, el  $\text{CoCl}_2$  es generalmente resistente a la oxidación, sin embargo en la presencia de amonio o aminas el cloruro de cobalto es fácilmente oxidado resultando aminas complejas **[1.114]**.

## Referencias

**[1.1]** Loukas Paraschis, "Volume holography recording utilizing photo-initiated polymerization for non-volatile digital data storage", Thesis, 2000.

**[1.2]** J.A. Jenney, "Holographic recording with photopolymers", JOSA, Vol. **60**, No. 9, (1970).

**[1.3]** Hans I. Bjelkhagen, Ph. D. "New recording materials for holography" De Montfort University, Centre for Modern Optics, Hawthorn Building, The Gateway, Notas, LEICESTER LE1 9BH.

- [1.4]** Calvo Padilla María Luisa (coord.), “Óptica Avanzada”, Ariel ciencia, España, 2000.
- [1.5]** T. Todorov, et al. “Photopolymers-Holographic investigations, mechanism of recording and applications”, *Optical and Quantum Electronics*, **16**, 471-476 (1984).
- [1.6]** L. Carretero, M. Ulibarrena, P. Acebal, S. Blaya, R. Madrigal, A. Fimia, “Multiplexed holographic gratings for fabricating 3D photonic crystals in BB640 photographic emulsions”, *Optics Express*, **12**, 2903 (2004).
- [1.7]** M. Ulibarrena, L. Carretero, R. Madrigal, S. Blaya, A. Fimia, “Multiple band holographic reflection gratings recorded in new ultra-fine grain emulsion BBVPan”, *Optics Express*, **11**, 3385 (2003).
- [1.8]** T. Petrova, P. Popov, E. Jordanova, S. Sainov, “Holographic emulsion for the near-infrared region”, *Opt. Mater.* **5**, 193 (1996).
- [1.9]** Cristian Neipp, Inmaculada Pascual, Augusto Beléndez, “Theoretical and experimental analysis of overmodulation effects in volumen holograms recorded on BB-640 emulsions”, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **3**, 504-513, (2001).
- [1.10]** B. Pinto-Iguanero, A. Olivares-Pérez, A.W. Méndez-Alvarado, I. Fuentes-Tapia, C.G. Treviño-Palacios, “Non-hydroscopic vanilla doped dichromated gelatin holographic material”, *Opt. Mater.* **22**, 397 (2003).
- [1.11]** Jianhua Zhu, Yixiao Zhang, Guangxing Dong, Yongkang Guo, Lurong Guo, “Single-layer panchromatic dichromated gelatin material for lippmann color holography”, *Opt. Commun.* **241**, 17 (2004).



**[1.12]** M. Mazakova, M. Pantcheva, P. Kandilarov, P. Sharlandjiev, "Dichromated gelatin for volume holography with high sensitivity Part I", *Opt. Quant. Elect.* **14**, 311 (1982).

**[1.13]** M. Mazakova, M. Pantcheva, P. Kandilarov, P. Sharlandjiev, "Dichromated gelatin for volume holography with high sensitivity Part II", *Opt. Quant. Elect.* **14**, 317 (1982).

**[1.14]** M. Mazakova, M. Pantcheva, P. Sharlandjiev, G. Spassov, "Electron donors and heat treatment: their effect on diffraction efficiency of DCG reflection holograms", *Appl. Opt.* **24**, 2156 (1985).

**[1.15]** M. Mazakova, M. Pantcheva, P. Sharlandjiev, G. Spassov, "DCG with high sensitivity in the visible", *SPIE* **1183**, 124 (1990).

**[1.16]** B. Markova, P. Markovsky, "Doubling of the spatial frequency during recording of holographic gratings of dye sensitized dichromated gelatin", *Opt. Quant. Elect.* **27**, 35 (1995).

**[1.17]** B. Markova, P. Markovsky, K. Zlatanova, "Dichromated gelatin sensitized for the red region with dyes of the triphenyl-methane and thiasine groups", *Journal of Information Recording Materials* **23**, 271 (1996).

**[1.18]** P. Sharlandjiev, B. Markova, "On fabrication of large format optoelectronic elements", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **5**, 39 (2003).

**[1.19]** P. Sharlandjiev, B. Markova, "Hologram formation in dichromated gelatin: an approach based on light scattering from nanoparticles of large format optoelectronic elements", *J. Mat. Sciences: Materials in electronics* **14**, 863 (2003).

[1.20] P. Hariharan, "Silver Halide Sensitized Gelatin Holograms: Mechanism of Hologram Formation", *Appl Opt.* **25**:2040-2 JI 1, 1986.

[1.21] W.R. Graver et al, "Phase Holograms Formed by Silver Halide Sensitized Gelatin Processing", *App Opt* **19**, 1529-36 My 1, 1980.

[1.22] Hans J. Coufal, Demetri Psaltis, Glenn T. Sincerbox, "Holographic data Storage", 2000.

[1.23 ] Gurusamy Manivannan, et. al. "computer-generated holograms on a metal ion-doped polymer system: contact copying", *Applied Optics*, Vol. **33**, No. 16, (1994).

[1.24] L. Goldenberg, O. Sakhno, J. Stumpe "Application of Norland adhesive for holographic recording", *Opt. Mater., Optical Materials* **27**,1379–1385, (2005).

[1.25] Y. Guo, Yi Liao, L. Cao, G. Liu, Q. He and G. Jin, "Improvement of photorefractive properties and holographic applications of lithium niobate crystal", *Optics Express* **12**, 5556 (2004).

[1.26] S.-F. Chen, Y. Liu, Y. Huang, M.-T. Chen, "A quantitative measurement for the photorefractive index modulation of reflection gratings in  $\text{LiNbO}_3$ ", *Opt. Commun.* 238, **57** (2004).

[1.27 ] M. Luennemann, U. Hartwig, K. Buse, "Improvements of sensitivity and refractive-index changes in photorefractive iron-doped lithium niobate crystals by application of extremely large external electric fields", *J. Opt. Soc. Am. B*, **20**, 1643 (2003).

[1.28] K. Okano, A. Shishido, O. Tsutsumi, T. Shiono, T. Ikeda, "Highly efficient holographic materials based on polymer liquid crystals", *Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials* **12**, 539 (2003).

[1.29] P. S. Ramanujam, M. Pedersen, S. Hvilsted, "Instant holography", *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3227 (1999).

[1.30] S. Hvilsted, F. Andruzzi, C.Kulinna, H.W.Siesler, P.S. Ramanujam, "Novel side-chain liquid crystalline polyester architecture for reversible optical storage", *Macromolecules* **28**, 2172 (1995).

[1.31] S. Yoneyama, T. Yamamoto, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, "High-performance material for holographic gratings by means of a photoresponsive polymer liquid crystal containing a tolane moiety with high birefringence", *Macromolecules*, **35**, 8751 (2002).

[1.32] P. S. Ramanujam, S. Hvilsted, F. Ujhelyi, P. Koppa, E. Lorincz, G. Erdei, G. Szarvas, "Physics and technology of optical storage in polymer thin films", *Synthetic metals*, **124**, 145 (2001).

[1.33] T. Yamamoto, M. Hasegawa, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, "Holographic gratings and holographic image storage via photochemical phase transitions of polymer azobenzene liquid-crystal films", *Journal of Material Chemistry* **10**, 337 (2000).

[1.34] H. J. Eichler, S. Orlic, R. Shulz, and J. Rubner "Holographic reflection gratings in azobenzene polymers", *Opt. Lett.* **26**, 581 (2001).

[1.35] Ts. Petrova, I. Mancheva, E. Nacheva, N. Tomova, V. Dragostinova, T. Todorov, L. Nikolova, "New azobenzene polymers for light-controlled optical elements", *J.of Mater.Sci.: Mater in Electr.* **4**, 823 (2003).

[1.36] I. Zebger, M. Ruthoh, U. Hoffmann, J. Stump, H. W. Seister, S. Hvilsted, "Photoorientation of a Liquid Crystalline Polyester with Azobenzene Side Groups", *J.Phys.Chem. A.* **106**, 3454 (2002).

[1.37] Yaning He, Haopeng Wang, Xinlin Tuo, Wei Deng, Xiaogong Wang, "Synthesis, self-assembly and photoinduced surface-relief gratings of a polyacrylate-based Azo polyelectrolyte", *Opt. Mater.* **26**, 89 (2004).

[1.38] Jun Yang, Jiangying Zhang, Jian Liu, Pei Wang, Hui Ma, Hai Ming, Zengchang Li, Qijin Zhang "Holographic grating recording in azobenzene polymer films", *Opt. Mater.* **27**, 527 (2004).

[1.39] Daqun Li, Jianwen Yang, Ralph DeMasi, Xianjun Ke, Michael R. Wang, "Holographic data storage on azobenzene photopolymer film using nanosecond laser pulses", *Opt. Commun.* **235**, 275 (2004).

[1.40] N. C. R. Holme, L. Nikolova, S. Hvilsted, P. H. Rasmussen, R. H. Berg, "Optically induced surface relief in azobenzene polymers", *Appl. Phys. Lett.* **74**, 519, (1999).

[1.41] S. Martin, C.A. Feely, V. Toal, "Holographic Characteristics of an Acrylamide Based Recording Material", *Applied Optics* **36**, 5757 (1997).

[1.42] S.Martin , P. Leclere, Y. Renotte, V. Toal and Y.Lion, "Characterisation of an acrylamide-based dry photopolymer holographic recording material", *Optical Engineering* **33**, 3942 (1995).

[1.43] I. Naydenova, S. Martin, R. Jallapuram, R. Howard, V. Toal, "Investigations of the diffusion processes in self-processing acrylamide-based photopolymer system", *Applied Optics* **43**, 2900 (2004).

[1.44] E.L. Ponce-Lee, A. Olivares-Pérez, I. Fuentes Tapia, "Sugar (sucrose) holograms", *Optical Materials*, **26** (2004).

[1.45] J.C. Ibarra, M. Ortiz-Gutierrez, P. Alonso-Magaña, "Characterization of brocresol green and resin as holographic film", *Optical Materials*, **27**, 507-572, (2004).

[1.46] A. Olivares-Pérez, J.C. Ibarra-Torres, M. Ortiz-Gutiérrez, M. Pérez-Cortes, I. Fuentes-Tapia, "Rosin (colophony) holograms sensitized with ammonium dichromate", *Optical Materials*, **27**, 1825–1831, (2005).

[1.47] Hernández-Garay, M. P., Olivares-Pérez, A., Fuentes-Tapia, I., Ponce-Lee, E. L., "Study of the hydrolysis parameter to PVA in the holograms storage" , *Fifth Symposium Optics in Industry*, Proceedings of SPIE Vol. **6046** (SPIE, Bellingham, WA 2006).

[1.48] Hernández-Garay, M. P., Calixte, L., Olivares-Pérez, A., Fuentes-Tapia, I., Ponce-Lee, E. L., Ruiz-Limón, B., Toxqui-López, S., "Holograms using PVA doped with  $\text{CoCl}_2$  as conductor polymer" in *Practical Holography XX: Materials and Applications*, Proceedings of SPIE Vol. **6136** (SPIE, Bellingham, WA 2006).

[1.49] Hernández-Garay, M. P., Olivares-Pérez, A., Fuentes-Tapia, I., Ruiz-Limón, B., Ponce-Lee, L., Páez-Trujillo, G., "Electro-optical characteristics of holographic replication using a photopolymer and  $\text{ZnCl}_2$ " in *Practical Holography XXI: Materials and Applications*, Proceedings of SPIE Vol. **6488** (SPIE, Bellingham, WA 2007).

[1.50 ] C.A. Finch, "Polyvinyl Alcohol Developments", John Wiley and sons, New York, 1992.

- [1.51 ] Manual de fabricación, Polyvinyl Alcohol Mowiol ®.
- [1.52] H. Staudinger, K. Frey, W. Atarck, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60, 1782 (1927).
- [1.53] Robert Thornton Morrison and Robert Neilson Boyd, "Organic Chemistry", New York University, 1976.
- [1.54] K. Noro, Br. Polym. J. **2**, 128 (1970).
- [1.55] K. Toyoshima, "General properties of polyvinyl alcohol in relation to its applications", in polyvinyl Alcohol, Edited by C.A. Finch, John Wiley, London, 1973].
- [1.56] K. Fijii, T. Mochizuki, S. Imoto, J. Ukida, and M. Matsomoto, J. Polym. Sci., Part A, **2**, 2327 (1964).
- [1.57] Darbha Surysnarayana and Larry Kevan, "Motional Effects in Poly (vinyl alcohol) Chains by Analysis of Temperature-Dependent Alkyl Radical Electron Spin Resonance Spectra", J. Phys. Chem., **86**, 3834-3836, 1982.
- [1.58] Sylviane Lelievre and Jen J.A. Couture, "Dichromated polyvinyl alcohol films used as a novel polarization real time holographic recording material", Applied Optics, Vol. **29**, pp. 4384-4391, 1990.
- [1.58] F. Halle, Kolloid Ztschr. **69**, 324 (1934).
- [1.59] F. Halle und W Hofmann, Naturwissenschaften, **45**, 770 (1935).
- [1.60] C. W. Brunn, Nature **161**, 929 (1948).

- [1.61]** W. J. Priest, J. Polym. Sci. **6**, 699 (1950).
- [1.62]** L. Alexandru, M. Oprish and A. Chiocanel, Vysokomol Soedin **4**, 613 (1962).
- [1.63]** S. Imoto, Kogyo Kagaku Zasshi (Japan) **64**, 1671 (1961).
- [1.64]** N. Takahashi and K. Onozato, Kogyo Kagaku Zasshi (Japan) **65**, 2062 (1962).
- [1.65]** K. Tsuboi and T. Mochizuki, U. S. Pat. **3**, 427, 298 (1969).
- [1.66]** K. Tsuboi and T. Mochizuki, Polymer Letters **1**, **531** (1961).
- [1.67]** A. Packter und M. S. Nerurkar, Polymer Letters **7**, 761 (1969).
- [1.68]** S. Patachia, M. Rinja. L. Isac. "Somemethods for doping poly(vinyl alcohol) hydrogels [PVA-HG]", Rom. Journ. Phys. Vol. **51**, Nos. 1-2, p. 253-2.62, Bucharest, 2006.
- [1.69]** Wen-li Wu, M. shibayama, S. Roy, H. Kurokawa, L. D. Coyne, S. Momura, and R.S. Stein, Macromolecules, **23**, 2245 (1990).
- [1.70]** t. Kobobashi and T. Morihiro, eur. Pat. Appli. E.P. 376,241 (4.7.1990)(CA, 113, 192934).
- [1.71]** T. Tsunoda and T. Yamoaki, J. Appl. Polym. Sci., **8**, 1374, (1964).
- [1.72]** L.S. Gembitsky, V.N. Gubenkova, L. N. Berkotina, and V.V. Speranskii, Polym, Sci., USSR, **12**, 295 (1970).

**[1.73]** M.J. Fitzgerald (to Polaroid Corp.), US Publ. Pat. Appl. B US 320, 452 (28.1.1975) (CA, 83, 50697).

**[1.74]** K. Ichimura and S. Watanabe, J. Polym. Sci., Polym. Sci., Polym. Chem.. Ed., **20**, 1419-32 (1982) (CA, 97, 110497).

**[1.75]** C.N.R. Rao, "Ultraviolet and Visible Spectroscopy: Chemical Applications", 3<sup>rd</sup> ed., Butterworths, London, 1975.

**[1.76]** M. Matsumoto, K. Imai, and Y. Kazusa, J. Polym. Sci., **28**, 426 (1958).

**[1.77]** D. Moroso, A. Cella, and E. Peccatori, Chem. Ind. (Milan), **48**, 120 (1996).

**[1.78]** K.B. Wiberg "Oxidation by chromic acid and chromyl compounds", in Oxidation in Organic chemistry, edited by K.B. Wiberg, Academic Press, New York, 1965, Ch.2.

**[1.79]** Robert Thornton Morrison and Robert Neilson Boyd, "Organic Chemistry", New York University, 1976.

**[1.80]** L. Lucchetti, F. Simoni, "Fast optical recording in dye-doped liquid crystals" *Opt. Lett.* **24**, 1062 (1999).

**[1.81]** F. Simoni, O. Francescangeli, Y. Reznikov, S. Slussarenko, "Dye-doped liquid crystals as high-resolution recording media" *Opt. Lett.* **22**, 549 (1997).

**[1.82]** S. Slussarenko, O. Francescangeli, F. Simoni, Y. Reznikov, "High resolution polarization gratings in liquid crystals" *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3613 (1997).



**[1.83]** Steven Harbour, Tigran Galstian,, Ra.k S. Akopyan, Artur V. Galstyan, "Angular selectivity asymmetry of holograms recorded in near infrared sensitive liquid crystal photopolymerizable materials" *Opt. Commun.* **238**, 261 (2004).

**[1.84]** D. E. Lucchetta, L. Criante, F. Simoni, "Optical characterization of polymer dispersed liquid crystals for holographic recording" *J. Appl. Phys.* **93**, 9669 (2003).

**[1.85]** G. Cipparrone, A. Mazzulla, F. P. Nicoletta, L. Lucchetti, F. Simoni, "Holographic grating formation in dye doped polymer dispersed liquid crystals" *Opt. Commun.* **150**, 297 (1998).

**[1.86]** G. Cipparrone, A. Mazzulla, F. P. Nicoletta, L. Lucchetti, F. Simoni, "Optical storage in dye doped polymer dispersed liquid crystals" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **320**, 249 (1998).

**[1.87]** S. Patachia, M. Rinja, L. Isac, "Some methods for doping poly(vinyl alcohol) hydrogels [PVA-HG], Rom. Journ. Phys., Vol. **51**, Nos. 1–2, P. 253–262, Bucharest, 2006.

**[1.88]** M. C. Valsangiacom, M. Bulinsking I. Iova, G. Schinteie, C. Kuncser, G. Filoti, D. Bejan, "Optical and Electronic proprieties of mixed Fe-Sn doped PVA", Romanian Report in Physics, Volume **55**, Number 3, P. 283-286, 2003.

**[1.89]** Hernández-Garay, M. P., Olivares-Pérez, A., Fontanilla-Urdaneta, R. C., Fuentes-Tapia, I., "Electro-optical properties of volume holograms in organic conductive materials" , in *Organic Optoelectronics and Photonics III* Proceedings of SPIE Vol. **6999** (SPIE, Bellingham, WA 2008) .

**[1.90]** Hernández-Garay, M. P., Olivares-Pérez, A., Fontanilla-Urdaneta, R., Páez-Trujillo, G., Mejias-Brizuela, N., Fuentes-Tapia, I., "Optical properties of

composite organic conductive films by holographic storage" in *Practical Holography XXII: Materials and Applications*, Proceedings of SPIE Vol. **6912** (SPIE, Bellingham, WA 2008).

**[1.91]** K. Tsunemitsu and H. Kishimoto, in *Polyvinyl Alcohol – Properties and Applications*, 1<sup>st</sup> ed., edited by C.A. Finch, John Wiley, Chichester, 1973.

**[1.92]** Kotaro Ogura, Takayuki Saino, Masaharu Nakayama, Hiroshi Shiigi "The humidity dependence of the electrical conductivity of a soluble polyaniline-poly (vinyl alcohol) composite film" *J. Mater. Chem.*, 1997, **7** (12), 2363-2366.

**[1.93]** C.A. Finch, "Polyvinyl Alcohol Development", John Wiley and sons, New York, 1992.

**[1.94]** K.B. Wiberg "Oxidation by chromic acid and chromyl compounds", in *Oxydation in Organic Chemistry*, Academic Press, New York, 1965.

**[1.95]** U.K. Klaning and M.C.R. Symons, *J. chem.. Soc.*, **977** (1960).

**[1.96]** M. Sasaki, K. Honda, and S. Kikuchi, *Rep. Inst. Ind. Sci. Univ. Tokyo*, **27**, 1 (1978).

**[1.97]** A.G. Leiga and R.A. Walder, *Polym. Sci. Eng.*, **9**, 35(1969).

**[1.98]** G.K. Oster and G. Oster, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5543 (1959).

**[1.99]** A. Bloom and W.J. Burke, *Appl. Opt.*, **16**, 2614 (1977)].

**[1.100]** B. Pinto-Iguanero, A. Olivares-Pérez, A.W. Méndez-Alvarado, I. Fuentes-Tapia, C.G. Trevino-Palacios, "Non-hydroscopic vanilla doped dichromated gelatin holographic material" *Opt. Mater.* **22**, 397 (2003).

[1.101] Jianhua Zhu, Yixiao Zhang, Guangxing Dong, Yongkang Guo, Lurong Guo, "Single-layer panchromatic dichromated gelatin material for lippmann color holography" *Opt. Commun.* **241**, 17 (2004).

[1.102] M. Mazakova, M. Pantcheva, P. Kandilarov, P. Sharlandjiev, "Dichromated gelatin for volume holography with high sensitivity Part I" *Opt. Quant. Elect.* **14**, 311 (1982).

[1.103] M. Mazakova, M. Pantcheva, P. Sharlandjiev, G. Spassov, "Electron donors and heat treatment: their effect on diffraction efficiency of DCG reflection holograms" *Appl. Opt.* **24**, 2156 (1985).

[1.104] M. Mazakova, M. Pantcheva, P. Sharlandjiev, G. Spassov, "DCG with high sensitivity in the visible" *SPIE* **1183**, 124 (1990).

[1.105] B. Markova, P. Markovsky, "Doubling of the spatial frequency during recording of holographic gratings of dye sensitized dichromated gelatin" *Opt. Quant. Elect.* **27**,(1995).

[1.106] B. Markova, P. Markovsky, K. Zlatanova, "Dichromated gelatin sensitized for the red region with dyes of the triphenyl-methane and thiasine groups" *Journal of Information Recording Materials* **23**, 271 (1996).

[1.107] P. Sharlandjiev, B. Markova, "On fabrication of large format optoelectronic elements" *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **5**, 39 (2003).

[1.108] P. Sharlandjiev, B. Markova, "Hologram formation in dichromated gelatin: an approach based on light scattering from nanoparticles of large format optoelectronic elements" *J. Mat. Sciences: Materials in electronics* **14**, 863 (2003).

**[1.109]** Sylviane Lelievre and Jen J.A. Couture, “Dichromated polyvinyl alcohol films used as a novel polarization real time holographic recording material”, *Applied Optics*, Vol. **29**(29), pp. 4384-4391, 1990.

**[1.110]** F. Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, “Química Inorgánica Avanzada”, Limusa, 2001.

**[1.111]** V. Kuncser, et.al. “Micro-structure and magnetic properties of Fe–Cu nanocomposites for anisotropic permanent magnets”, *Journal of Alloys and Compounds*, **395**, 1–6 (2005).

**[1.112]** A. L. Marston and S. F. Busht, “Raman Spectral Investigation of the Complex Species of Ferric Chloride in Concentrated Aqueous Solution”, *Applied Spectroscopy*, Vol. **26**, Number 6, 1972.

**[1.113]** Fred Basolo, Ronald Johnson, “Química de los compuestos de coordinación”, Ed. Reverté, España 1962.

**[1.114]** B M Mykhalichko, O N Temkin, M G Mys'kiv, “Polynuclear complexes of copper(I) halides: coordination chemistry and catalytic transformations of alkynes”, *Russian Chemical Reviews* **69** (11), 957 – 984, (2000).

**[1.115]** Donald R. Sandstrom, “Ni<sup>2+</sup> coordination in aqueous NiCl<sub>2</sub> solutions: Study of the extended x-ray absorption fine structure”, *J. Chem. Phys.* **71**(6), 1979.

**[1.116]** D.E. Irish. et. al. “Raman Study of Zinc Chloride Solutions”, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. **39**, No. 12, 1963.

**[1.117]** Manual de fabricación, Polyvinyl Alcohol Mowiol ®.

**[1.118]** Lai-Sheng, et. al. "Electronic structure and chemical bonding of the first row transition metal dichlorides,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  and  $\text{ZnCl}_2$ : A high resolution photoelectron spectroscopic study", J. Chem, Phys. **93** (2), 1990.

## CAPITULO 2

### PROCESO DE PREPARACIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS

#### Introducción

Generalmente, cuando se inicia una línea de investigación es porque a priori hubo un interés por seguir esta línea o proponer algo nuevo para innovar y/o contribuir en ella.

Se ha realizado una revisión bibliográfica muy amplia acerca de los diferentes materiales utilizados para el registro holográfico. Mostrando mayor interés en los polímeros y particularmente en el PVA, básicamente por la facilidad de manipulación y por su accesibilidad **[2.1-2.7]**.

En la revisión bibliográfica fue posible encontrar trabajos de investigación en los que se ha utilizado y se sigue utilizando el PVA dopado con otros componentes para el grabado holográfico **[2.8-2.10]**. Se ha utilizado el PVA con el dicromato (aunque en muchas ocasiones no se especifica si es dicromato de amonio o de potasio), donde se han obtenido eficiencias de difracción bastante considerables **[2.11, 2.12]**. También se encuentran los trabajos realizados con PVA y diferentes pigmentos o dyes, **[2.13]** o los materiales de PVA mezclados con otros polímeros adicionándoles algún elemento sensibilizador como el dicromato o dyes **[2.13, 2.14]**. Son muy

conocidos también los trabajos realizados con el PVA y algún tipo de cristal líquido [2.15-2.20].

De esta revisión fue posible encontrar que, aunque se han realizado trabajos utilizando el PVA con el  $\text{FeCl}_3$  [2.11, 2.21] y/o el PVA con dicromato; no se han realizado trabajos tratando de aprovechar las características eléctricas y/o electrónicas que este tipo de materiales pueden ofrecer por la inclusión de sales metálicas.

Fue entonces que nosotros comenzamos a realizar estudios en torno a este tipo de materiales tan sencillos, de fácil accesibilidad y manipulación.

## **2.1 Elección del material**

Como se ha mencionado anteriormente, el polímero base para nuestras soluciones y películas para el grabado holográfico es el PVA. Y los elementos sensibilizadores en el material son cloruros metálicos. En algunos casos utilizamos también el dicromato de amonio y como elemento acomplejante al glicerol.

En los siguientes apartados de este capítulo, se irán describiendo poco a poco cada uno de estos elementos seleccionados así como el papel que desempeñan en la preparación del material para el registro holográfico.

### **2.1.1 Alcohol Polivinílico**

El PVA técnico (Meyer ®) que se utilizó para su preparación acuosa fue adquirido en la presentación de polvo granular. En forma general las propiedades básicas del alcohol polivinílico dependen del grado de polimerización, grado de hidrólisis y la distribución de éste [2.22]. El grado de polimerización se obtiene por la forma como se sintetizó el polímero a partir de sus monómeros [2.23]. En la industria, generalmente el alcohol polivinílico se usa en solución acuosa.

Para nuestros experimentos preparamos el PVA como solución acuosa para posteriormente preparar las películas y ser usadas en el grabado holográfico. La solubilidad del PVA en el agua, depende de su grado de polimerización y de su grado de hidrólisis (reacción química del agua con una sustancia). Los diferentes grupos hidroxilo son los causantes de que el PVA tenga una gran afinidad al agua, si existen fuertes enlaces de hidrógeno entre los intra e inter grupos hidroxilo se impide grandemente su solubilidad en agua. Por otro lado, los grupos de acetato residual en PVA parcialmente hidrolizado es esencialmente hidrofóbico y debilita los enlaces intra e intermoleculares de hidrógeno de los grupos hidroxilos colindantes. Por lo que la presencia de una adecuada cantidad de estos grupos acetato incrementa la solubilidad del PVA en el agua **[2.22]**.

Se ha demostrado que con un incremento en el número de grupos de acetato, aumenta el calor negativo de disolución (evolución de calor), la temperatura crítica de las separaciones fase es inferior y la solubilidad a altas temperaturas decrece gradualmente. El comportamiento de la solubilidad del alcohol polivinílico en agua es por lo tanto complejo **[2.22]**.

Tomando en cuenta lo anterior, nosotros realizamos la solución acuosa del PVA disolviéndolo en agua bi-destilada. El proceso se llevó a cabo en dos pasos, utilizando un agitador magnético, en solución en frío y con temperatura sin exceder los 40°C. La solución acuosa del PVA estuvo lista cuando ésta quedó muy bien disuelta sin grumos y con una viscosidad y densidad homogénea. Se realizaron varias pruebas respecto a la cantidad de PVA para ser disuelto en un cierto peso de H<sub>2</sub>O.

Las proporciones que se realizaron fueron de 1%, 5%, 6.7 % ~ 7% y 8% de PVA respecto al peso (grs.) del agua (peso/peso). Como el PVA es soluble en H<sub>2</sub>O, el hecho de variar la cantidad del PVA modifica la hidrólisis e hidratación de las soluciones y por tanto también varía su densidad y



viscosidad. En la siguiente tabla 2.1 se muestran la variación de la densidad de las diferentes soluciones acuosas variando las proporciones de PVA.

<b>Proporción de PVA en la solución acuosa [%]</b>	<b>Densidad [gr/ml]</b>
1	1.896
5	1.952
7	1.984
8	2.051

Tabla 2.1 .- Variación de la densidad del PVA en solución acuosa (bajo condiciones normales de laboratorio).

Cuando hay una mezcla con diferente cantidad de PVA, se lleva a cabo una reacción química entre los elementos en la solución acuosa. El PVA al ser disuelto en agua sus iones se combinan con los iones hidroxilo y OH<sup>-</sup> produciendo un desplazamiento del equilibrio de disociación del agua y como consecuencia se modifica el valor del pH de la solución. En la siguiente tabla 2.2 se muestra la modificación del pH de las diferentes soluciones respecto a las concentraciones de PVA **[2.24]**.

<b>Proporción de PVA en la solución acuosa [%]</b>	<b>pH promedio [u.a.]</b>
1	5.896
5	5.880
7	6.341
8	6.152

Tabla 2.2.- Valor de pH promedio de las diferentes soluciones acuosas con PVA respecto a la proporción de éste.

El pH del PVA va adquiriendo estabilidad en el tiempo, esta estabilidad en las soluciones nos permite determinar el momento en el que se puede iniciar la manipulación de las soluciones acuosas.

Si se varía el porcentaje de PVA en las soluciones, se cambia su pH y por tanto el índice de refracción de cada concentración, esto debido a la densidad que cada solución adquiere [2.22]. En la siguiente figura se muestra la variación de índice de refracción para cada caso al variar el porcentaje de PVA.

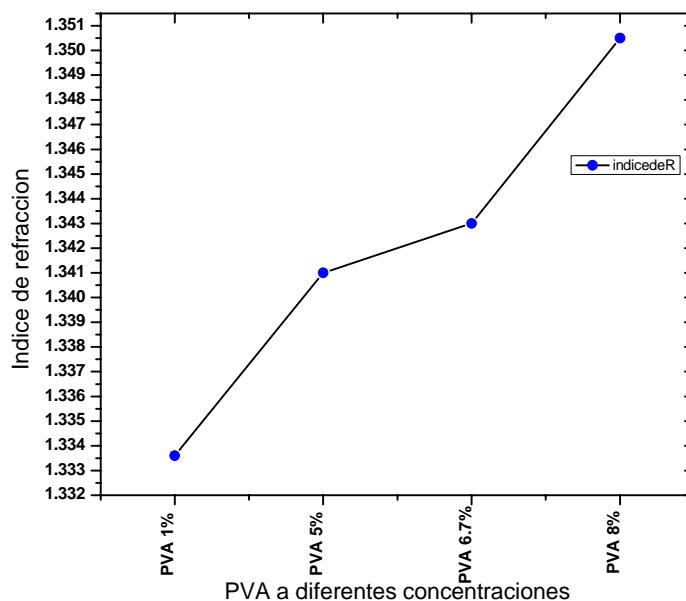


Figura 2.1.- Valores de índice de refracción por el cambio de concentración de PVA.

En la figura 4.1 se puede observar que a mayor concentración de PVA en la solución acuosa, va aumentando también el índice de refracción.

En química, el obtener el índice de refracción consiste en la medida del índice de un líquido con objeto de investigar su composición si se trata de una disolución o de su pureza si es un compuesto único [2.24]. Para realizar este ensayo se utiliza un refractómetro. Nosotros utilizamos un refractómetro de Abbe (RL Instruments ®, VISTA CIO, 0.0°-95.0° Brix, 1.3000-1.7000 nD)

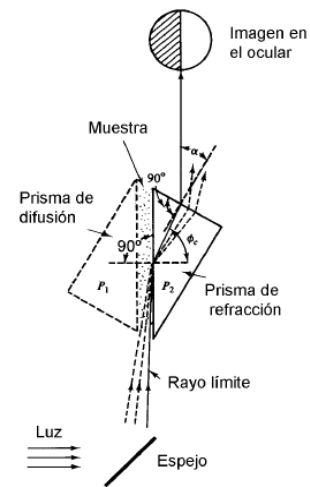
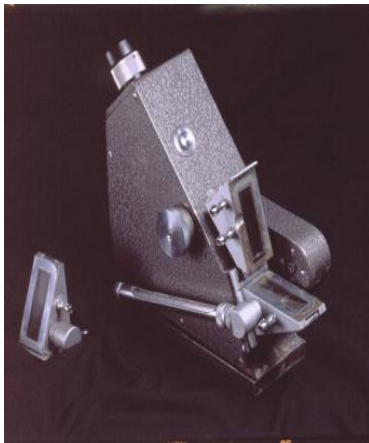


Figura 2.2.- Refractómetro de Abbe utilizado en el laboratorio para obtener los índices de refracción de los diferentes materiales que se utilizan.

La sustancia líquida a ensayar se coloca en forma de gota sobre la cara pulimentada y libre del prisma. Su mecanismo óptico se basa en las leyes de refracción. Todos los rayos que penetran desde la sustancia con una incidencia menor de  $90^\circ$  salen desviados a la izquierda del rayo emergente, el cual determina, por tanto, el límite de separación de dos zonas, clara y oscura respectivamente, observables en el campo de un ocular cuyo eje coincida con la línea de separación. El anteojo que contiene el referido ocular se desplaza sobre un limbo en el que se ha construido una escala que suministra directamente el valor de índice de refracción de la sustancia respecto al aire [2.24].

Después de realizar las pruebas de variación de concentración del PVA en las diferentes soluciones acuosas. Se llegó al acuerdo de trabajar con el porcentaje de 6.7% ~ 7% de PVA respecto al peso de  $H_2O$ , (peso/peso) se encontró que esta solución acuosa es muy fácil de manipular ya que tiene una densidad adecuada para la posterior elaboración de películas para el grabado holográfico.

### 2.1.2 Cloruros metálicos

Los siguientes elementos a seleccionar son los cloruros metálicos. Es importante mencionar que antes de seleccionarlos se realizaron revisiones bibliográficas al respecto [2.25- 2.31] además de realizar a la par pruebas de laboratorio. De esta manera pudimos seleccionar y elegir los cloruros metálicos con los mejores resultados obtenidos, así como su accesibilidad y disponibilidad.

Los cloruros metálicos que finalmente fueron seleccionados son:

Nombre de la sal	Composición química	Peso molecular (P.M.) y/o Masa molar ( $M_x$ )	Presentación	Marca (datos adicionales)
<b>Cloruro de Cobalto</b>	$\text{Co Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	P.M. ~ 237.96	cristales rosados	Meyer® Uso técnico
<b>Cloruro Cúprico dehidratado</b>	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	P.M ~ 170.48	cristales azules	Meyer® Uso técnico
<b>Cloruro Férrico</b>	$\text{FeCl}_3$	PM ~ 162.19	cristales amarillos	Meyer® Uso técnico
<b>Cloruro Niqueloso exahidratado</b>	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	P.M.~237.71	cristales verdes	J.T. Baker® Uso técnico
<b>Cloruro de Zinc</b>	$\text{Zn Cl}_2$	P.M. ~ 136.29	cristales blancos	Meyer® Uso técnico
<b>Dicromato de Amonio</b>	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	P.M.~ 252.06	cristales naranjas	Meyer® Uso técnico
<b>Dicromato de potasio</b>	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	P.M.~294.18	cristales naranjas	Meyer® Uso técnico

Tabla 2.3.- Características generales de los cloruros metálicos seleccionados.

## 2.2 Propiedades químicas generales de los elementos químicos utilizados para la preparación de las soluciones acuosas

En la siguiente tabla 2.4 se muestra en forma general, las propiedades químicas de cada elemento.

Elemento químico	Familia	Número atómico	Peso atómico	Valencia	Estructura electrónica
Hierro	VIIIB	26	55.847	2,3	[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>
Cobalto	VIIIB	27	58.9332	2,3	[Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>
Níquel	VIIIB	28	58.70	2,3	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Cobre	IB	29	63.546	2,1	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Zinc	IIB	30	65.38	2	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>
Cloro	VIIA	17	35.453	± 1,3,5,7	[Ne]3s <sup>2</sup> p <sup>5</sup>

Tabla 2.4.- Propiedades químicas generales de cada elemento involucrado.

Todos los cloruros metálicos tienen elementos de transición. Y una de las principales características de estos elementos de transición es la inclusión del orbital *d* en su configuración electrónica que está parcialmente lleno de electrones. Estos elementos pueden ser muy estables por sí mismos y buenos conductores tanto del calor como de la electricidad. Poseen una gran versatilidad de estados de oxidación, pueden alcanzar carga negativa o positiva muy alta como en algunos complejos de coordinación [2.32].

Debido a su estructura, los elementos de transición forman muchos iones y complejos coloreados, esta característica la podemos observar en cada una de las soluciones acuosas que preparamos. La coordinación que existe en las soluciones acuosas por ligandos determina el color de estas, debido a los

cambios en la energía de los orbitales  $d$  de los compuestos de transición [2.25].

Los colores pueden cambiar entre diferentes iones de un mismo elemento, el color de las soluciones acuosas es debido a los cambios en las energías de los orbitales  $d$  de los compuestos de transición. Los ligandos eliminan la degeneración de los orbitales y los divide en grupos de alta y baja energía. La diferencia de energía entre los orbitales determina la longitud de onda (nm) absorbida. Cuando un ion con ligandos absorbe luz, algunos electrones son promovidos a un orbital de mayor energía, si la luz absorbida es de diferente frecuencia, se pueden observar diferentes colores.

Podemos decir en general que los colores que adquieren nuestras soluciones acuosas son debido a tres factores principalmente:

- A la naturaleza del ion metálico, principalmente al número de electrones en los orbitales  $d$ .
- Al orden de los ligandos alrededor del ion metálico
- A la naturaleza de los ligandos rodeando al ion metálico. Si los ligandos son más fuertes, es mayor la diferencia de energía entre los grupos  $3d$ .

Para el caso de la solución acuosa que incluye el zinc que es incolora, esto es debido a que sus orbitales  $3d$  están completos y los electrones no son capaces de desplazarse al grupo superior.

### **2.3 Preparación de las soluciones acuosas y sus características físicas y químicas**

El proceso de la preparación de soluciones acuosa comienza desde la misma preparación de la solución base, es decir, el PVA en solución líquida.

Después de realizar varias pruebas se llegó al acuerdo de utilizar la solución acuosa de PVA al 7% (7% de PVA en sólido respecto a 100 grs. (peso/peso) de agua bi-destilada).

Cada una de los cloruros metálicos fueron preparados al 10% (10% del cloruro metálico en sólido respecto al peso (grs.) de agua bi-destilada). El número de moles de las diferentes soluciones, es el número total de moles de un soluto sin importar su estado químico en un litro de solución [2.24], donde:

$$\text{No. de moles de soluto} = (\text{masa molecular}) \times (\text{No. de litros de solución}). \quad (2.1)$$

En la siguiente tabla 2.5 se muestra el número de moles de cada solución así como su concentración molar:

Elemento	No. de moles del soluto por cada 10 mL de H <sub>2</sub> O	Concentración molar (C) por cada litro de solución
<b>CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	0.042 moles de CoCl <sub>2</sub>	4.2 M
<b>CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>	0.0586 moles de CuCl <sub>2</sub>	5.86 M
<b>FeCl<sub>3</sub></b>	0.0616 moles de FeCl <sub>3</sub>	6.165 M
<b>NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	0.0420 moles de NiCl <sub>2</sub>	4.206 M
<b>Zn Cl<sub>2</sub></b>	0.0733 moles de ZnCl <sub>2</sub>	7.337 M
<b>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	0.0396 moles de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3.967 M
<b>K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	0.0339 moles de K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3.39 M

Tabla 2.5.- Peso molecular y concentración molar de los diferentes elementos, para formar las soluciones acuosas finales.

Debido a que cada uno de los elementos que utilizamos para la preparación de las diferentes soluciones acuosas (PVA y/o cloruros metálicos) tienen un

peso molecular específico de acuerdo a sus características químicas, cada una de ellas tiene un comportamiento distinto en la solución acuosa. **[2.33]**

Todas las soluciones están disueltas en agua bi-destilada (por eso el uso del término acuosa (o)), el agua como disolvente es muy polar y forma puentes de hidrógeno muy fuertes. El pH nos determina la concentración de iones o cationes de hidrógeno presentes en una determinada solución acuosa. Dependiendo de la concentración de iones o cationes en cada solución se puede determinar si es un ácido o una base. De tal manera que cualquier compuesto químico que puede ceder protones es un ácido ya sea ácido fuerte o ácido débil. Un ácido fuerte (pH~1) es aquel que aporta iones  $H^+$  pero no los recoge y un ácido débil es aquel que aporta iones  $H^+$  al medio, pero también es capaz de aceptarlos, formando un equilibrio ácido-base. El equilibrio ácido-base se da cuando la concentración de las especies participantes en la solución acuosa no cambia, estando en equilibrio no se observan cambios físicos a medida que transcurre el tiempo. Siempre es necesario que exista una reacción química para que exista un equilibrio químico, sin una reacción no sería posible. Por otro lado, una solución base es aquella sustancia capaz de aceptar un protón ( $H^+$ ) **[2.24, 2.32]**.

De cada una de las soluciones que se van preparando, se debe tener en cuenta su estabilidad en el tiempo como solución acuosa. Las soluciones acuosas del PVA a diferentes concentraciones se estabilizan en un cierto periodo de tiempo, una vez de que se obtiene esa estabilidad, se puede usar la solución acuosa, para posteriormente formar una nueva solución mezclada con los diferentes cloruros metálicos. Cada uno de los cloruros metálicos que se utilizaron fueron disueltas en  $H_2O$  bi-destilada (por sus característica de ser cloruros metálicos, todas son solubles en agua) **[2.33-2.35]**.



En general, los cloruros metálicos son compuestos que llevan un átomo de cloro en estado de oxidación formal -1. Por lo tanto corresponden al estado de oxidación más bajo de este elemento, puesto que tiene completado la capa de valencia con ocho electrones.

## 2.4 pH de los diferentes cloruros metálicos al 10% del solvente (H<sub>2</sub>O)

Es importante ver cuál es el valor de pH de las diferentes soluciones acuosas con los diferentes cloruros metálicos y el solvente base (H<sub>2</sub>O).

En la siguiente figura 2.3 se puede observar cual es el comportamiento del pH de las diferentes soluciones de cloruros metálicos en H<sub>2</sub>O.

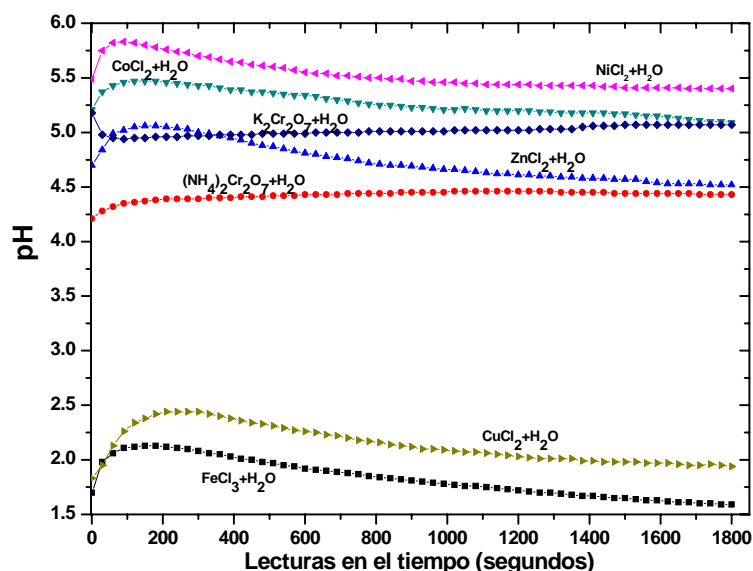


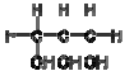
Figura 2.3.- Comportamiento del pH en el tiempo, de las diferentes soluciones acuosas (cloruros metálicos + H<sub>2</sub>O).

<b>Solución</b>	<b>pH promedio</b>
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	5.26
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	2.13
$\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.83
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	5.52
$\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	4.73
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$	4.42
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$	5.01

Tabla 2.6.- pH promedio, de las diferentes soluciones acuosas  
(cloruros metálicos +  $\text{H}_2\text{O}$ )

Se puede observar en la figura 2.3 que los valores más bajos de pH de los cloruros metálicos al 10% en  $\text{H}_2\text{O}$ , es el  $\text{FeCl}_3$  y el  $\text{CuCl}_2$ , esto nos indica que son muy ácidos y por tanto contienen mayor cantidad de cargas positivas. Este comportamiento es ya un indicativo de que estos dos cloruros metálicos tienen un comportamiento muy particular.

La solución acuosa del PVA al 7% y las diferentes soluciones acuosas de los cloruros metálicos son la base para la preparación posterior de las diferentes películas fotosensibles. Sin embargo se debe mencionar que, de las diferentes soluciones acuosas que ya se han formado, es decir, PVA (al 7%) y los cloruros metálicos (al 10%), se hará la generación de una nueva solución formada por PVA + cloruros metálicos + glicerol a excepción de las soluciones formadas por el PVA+ $\text{FeCl}_3$  y PVA+ $\text{CuCl}_2$ . Con estas dos soluciones acuosas se realizan pruebas de grabado holográfico antes de incluir el glicerol.

El glicerol, propanotriol o glicerina ( $C_3H_8O_3$ ) es un alcohol con tres grupos hidroxilos (-OH), la molécula se puede representar como . Aunque el glicerol es inerte en las soluciones acuosas, su inclusión en las soluciones nos permite aumentar las cargas negativas en la solución dada por la presencia de los grupos hidroxilo que posee [2.22].

### 2.5 pH de las soluciones PVA + $(NH_4)_2Cr_2O_7$ + Cloruro metálico + glicerol

Las soluciones que se prepararon en cada caso, ha sido como se muestra en la siguiente tabla. La determinación de la proporción o porcentaje de cada elemento en la solución acuosa final, fue determinado después de haber realizado varias pruebas, llegando finalmente al rango idóneo, como se muestra a continuación.

Solución acuosa de PVA (al 7%) [porción en (ml)]	Solución acuosa de $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (al 10%) [porción en (ml)]	Solución acuosa del cloruro metálico (al 10%) [porción en (ml)]	Glicerol ( $\mu$ L)	ID Identificación de la solución  DCA se refiere a Dicromato de Amonio. SM se refiere a Sal Metálica y cambiará dependiendo de la sal que se trate en casa caso. gly se refiere a glicerol
10	0.1	0.1	500 $\mu$ L	PVADCASMgly (10:0.1:0.1)
	0.2	0.2	500 $\mu$ L	PVADCASMgly (10:0.2:0.2)
	0.3	0.3	550 $\mu$ L	PVADCASMgly (10:0.3:0.3)
	0.4	0.4	550 $\mu$ L	PVADCASMgly (10:0.4:0.4)
	0.5	0.5	550 $\mu$ L	PVADCASMgly (10:0.5:0.5)

Tabla 2.7.- Ejemplo general de las proporciones de cada elemento para la preparación de las soluciones acuosas con SM general.

En las siguientes gráficas (2.4-2.9) se muestra el comportamiento en el tiempo del pH de cada una de las soluciones acuosas que se prepararon.

Todos los valores de pH comienzan en un punto determinado, cambiando su valor ya sea mayor o menor (dependiendo de la sal metálica que se trate) para que finalmente llegue a una estabilidad determinada.

**PVA + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + CoCl<sub>2</sub>+ glicerol**

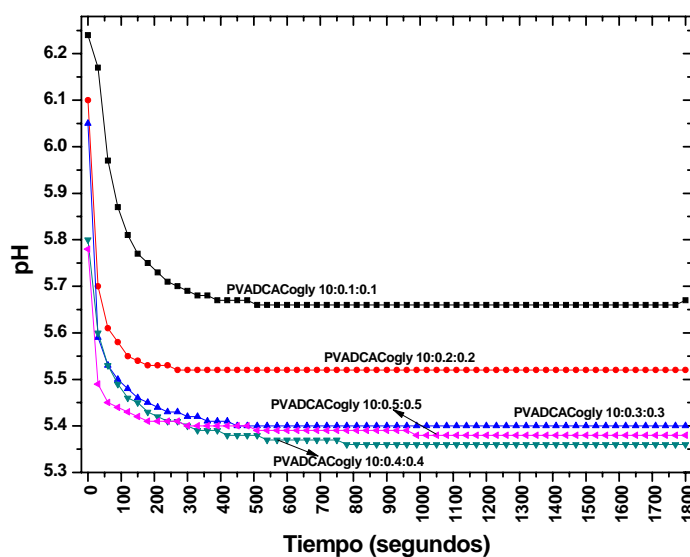


Figura 2.4.- Comportamiento del pH en el tiempo de la solución acuosa PVA + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + CoCl<sub>2</sub>+ glicerol

**PVA + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + CuCl<sub>2</sub>+ glicerol**

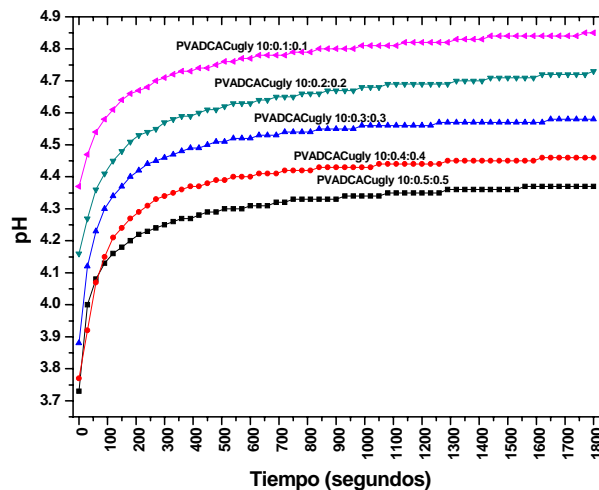


Figura 2.5 .- Comportamiento del pH en el tiempo de la solución acuosa PVA + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + CuCl<sub>2</sub>+ glicerol

**PVA + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + FeCl<sub>3</sub>+ glicerol**

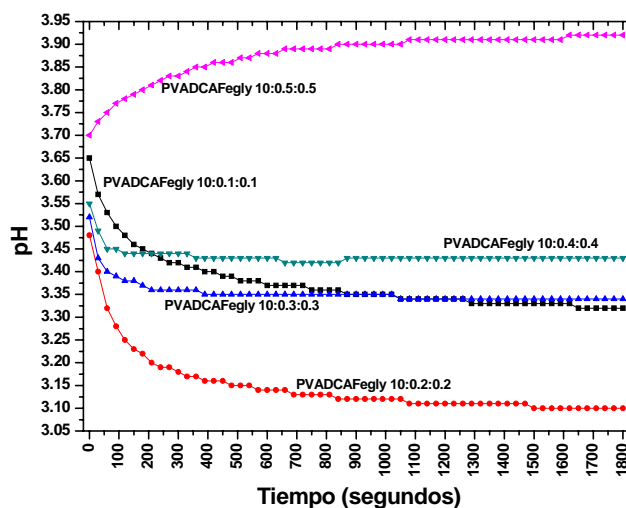


Figura 2.6 .- Comportamiento del pH en el tiempo de la solución acuosa PVA + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + FeCl<sub>3</sub>+ glicerol

**PVA + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + NiCl<sub>2</sub>+ glicerol**

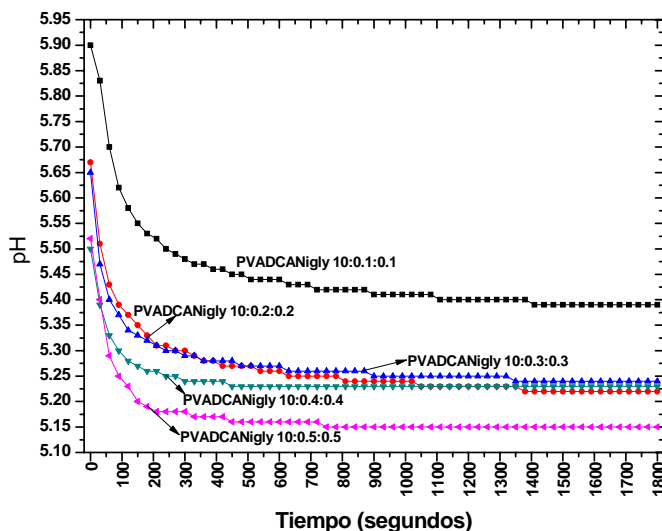


Figura 2.7.- Comportamiento del pH en el tiempo de la solución acuosa PVA + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + NiCl<sub>2</sub>+ glicerol

**PVA + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + ZnCl<sub>2</sub>+ glicerol**

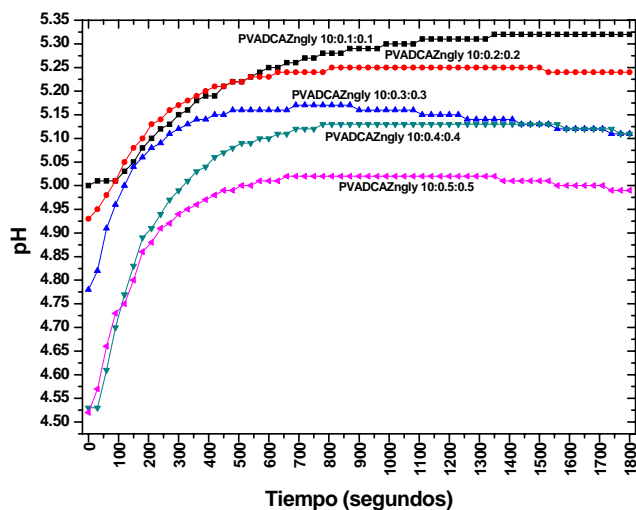


Figura 2.8 .- Comportamiento del pH en el tiempo de la solución acuosa PVA + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + ZnCl<sub>2</sub>+ glicerol

**PVA + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + glicerol**

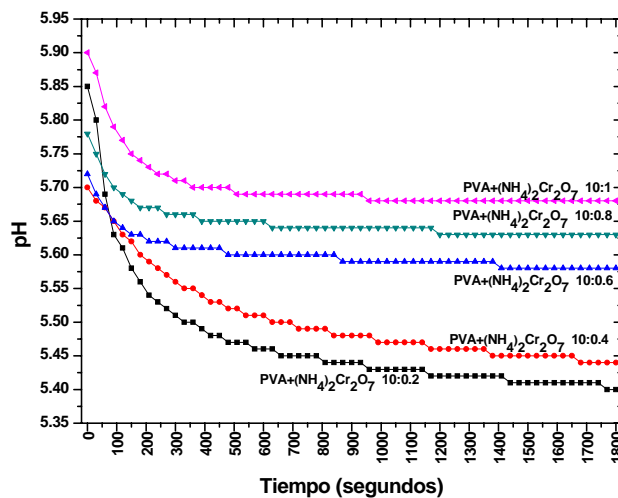


Figura 2.9 .- Comportamiento del pH en el tiempo de la solución acuosa PVA + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + glicerol

A manera de resumen, en la siguiente gráfica se muestra los valores promedio de pH respecto a su concentración para las diferentes soluciones acuosas.

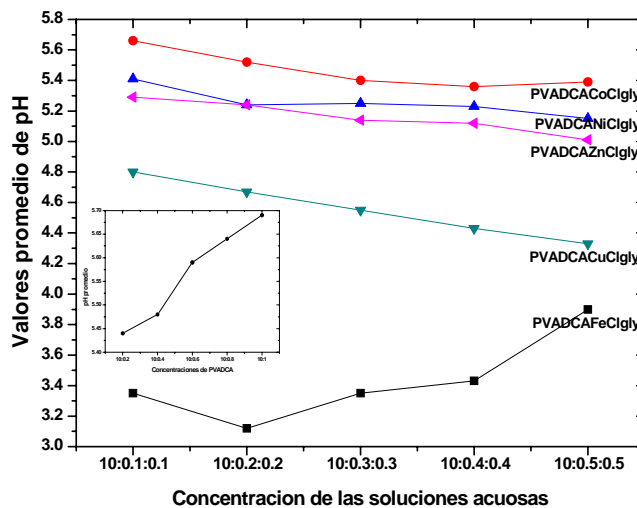


Figura 2.10.- Valores promedio del pH de cada una de las soluciones acuosas, respecto a su concentración de sal metálica.

¿Por qué es importante conocer la evolución del pH en las soluciones acuosas?

El PVA es soluble al agua, tanto como cada una de los cloruros metálicos con las que trabajamos. Desde el momento en que preparamos cada una de las diferentes soluciones acuosas estamos incluyendo  $H^+$  y  $OH^-$ , esto me permitirá determinar si la solución es más o menos ácida y por lo tanto más o menos electronegativa en función a la concentración del cloruro metálico que se incluya en cada solución. Todos los cloruros metálicos interaccionan con el agua de la misma manera debido a que son haluros. La diferencia que tiene una de otra solución es la energía de ionización de cada metal involucrado. La energía de ionización es la energía necesaria para desprender un electrón del último nivel de energía de un átomo, entonces, el metal involucrado en cada solución acuosa, tiende a ceder electrones formando cationes. En la siguiente tabla se muestra la energía de ionización de cada elemento

Elemento químico	Energía de ionización (eV)
Fe	7.9024
Co	7.8810
Ni	7.6398
Cu	7.7264
Zn	9.3942

Tabla 2.8.- Energía de ionización de cada elemento involucrado en las diferentes soluciones acuosas.

Las variaciones que se puedan encontrar en cada solución son debido a las reacciones químicas que pueden estar sucediendo dentro de estas. En las soluciones acuosas lo que está sucediendo es la reacción de ionización



entre todos los elementos involucrados **[2.32]**. Una vez de que se llevan a cabo estas reacciones químicas en la solución acuosa, se llega a una estabilidad de cada una de ellas manifestándose en sus valores de pH. Cuando existe esa estabilidad en las soluciones acuosas es que podemos tomar la determinación de seguir en el proceso de la preparación de las películas fotosensibles para el registro holográfico.

## Referencias

**[2.1]** Howard M. Smith, "Principles of holography" , Wiley interscience, USA, 1969.

**[2.2]** L. Solymar y D.J. Cooke," Volume Holography and Volume Gratings", University of Oxford, (1981).

**[2.3]** Herwig Kogelnik, "Coupled Wave theory for thick Hologram Gratings", The Bell system Technical Journal, Volume 48, No. 9, (November 1969).

**[2.4]** Hans J. Coufal, Demetri Psaltis, Glenn T. Sincerbox, "Holographic data Storage", 2000.

**[2.5]** B.J. Chang, "Dichromated gelatin holograms and their applications", Optical Engineering, Vol. **19**, No. 5, 1980.

**[2.6]** Hans I. Bjelkhagen, Ph. D. "New recording materials for holography" De Montfort University, Centre for Modern Optics, Hawthorn Building, The Gateway, Notas, LEICESTER LE1 9BH.

**[2.7]** J.A. Jenney, "Holographic recording with photopolymers" JOSA, Vol. **60**, No. 9, (1970).

**[2.8]** M. Barikani, et. al. “Dichromated polyvinyl alcohol as a real-time hologram recording material: some observations and discussions”, Applied Optics, Vol. **34**, No. 13, 1995.

**[2.9]** Salvador Blaya, et.al. “Optimization of an acrylamide-based dry film used for holographic recording”, Applied Optics, Vol. **37**, No. 32, 1998.

**[2.10]** L. Carretero, et. al. “A theoretical model for noise gratings recorded in acrylamide photopolymer materials used in real-time holography”, Journal of Modern Optics, Vol. **45**, No. 11, 2345-2354, 1998.

**[2.11]** Gurusamy Manivannan, et. al. “Cr (III) and Fe(III)-doped polymer system as real-time holographic recording materials”, Optical Engineering, Vol. **32**, No.4, 1993.

**[2.12]** Tuula Keinonen and Roma Grzymala, “Dark self-enhancement in dichromated poly(vinyl alcohol) gratings: a detailed study”, Applied Optics, Vol. **38**, No. 35, 1999.

**[2.13]** Germiniano Martínez-Ponce, Cristina Solano. “Photocrosslinking using linear polyols in xanthenes dye-doped polyvinyl alcohol plates”, Optics Express, Vol. **14**, No. 9, 2006.

**[2.14]** R.L. Van Renesse, “ Photopolymers in holography”, Optics and Laser Technology, Volume **4**, Issue 1, p. 24-27, 1972.

**[2.15]** Y. Wu, T. Ikeda, Q. Zhang, “Three-dimensional manipulation of an azo polymer liquid crystal with unpolarized light”, Adv. Mater. **11**, 300 (1999).

**[2.16]** M. Hasegawa, T. Yamamoto, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, Yu Nagase, E. Akiyama, Y. Takamura, “Real-time holographic gratings by means

of photoresponsive polymer liquid crystal with a flexible siloxane spacer in the side chain” J. Mater. Chem. **9**, 2765 (1999).

**[2.17]** T. Yamamoto, M. Hasegawa, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, “Holographic gratings and holographic image storage via photochemical phase transition of polymer azobenzene liquid crystal films”, J. Mater. Chem. **10**, 337, (2000).

**[2.18]** O. Tsutsumi, Y. Demachi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, Yu Nagase, “Photochemical phase-transition behavior of polymer liquid crystals induced by photochemical reaction of azobenzene with strong donor-acceptor pairs” J. Phys. Chem. B **102**, 2869 (1998).

**[2.19]** A. Shishido, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, N. Tamai, “Rapid optical switching by means of photoinduced change in refractive index of azobenzene liquid crystals detected by reflection-mode analysis” J. Am Chem. Soc. **119**, 7791 (1997).

**[2.20]** T. Ikeda, O. Tsutsumi, Y. Wu, “Optical switching and image storage by means of photochromic liquid crystals” Mol. Cryst. and Liq. Cryst. **347**, 1 (2000).

**[2.21]** B.A. Budkevich, A.M. Polikanin, et. al. “Amplitude-phase holograms recording on FeCl<sub>3</sub>-PVA films”, Journal of Applied Spectroscopy, Vol. **50**, No. 6, 1989.

**[2.22]** Polyvinyl Alcohol developments, C.A. Finch, John Wiley and sons, England, 1992.

**[2.23]** Manual de fabricación, Polyvinyl Alcohol Mowiol ®.

- [2.24] Douglas a. Skoog, Donald M. West, f. James Holler, Stanley R. Crouch, "Química Analítica", McGraw-Hill, México, 2001.
- [2.25] F. Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, "Química Inorgánica Avanzada", Limusa, 2001.
- [2.26] V. Kuncser, *et.al.* "Micro-structure and magnetic properties of Fe–Cu nanocomposites for anisotropic permanent magnets", Journal of Alloys and Compounds, **395** (2005) 1–6.
- [2.27] A. L. Marston and S. F. Busht, "Raman Spectral Investigation of the Complex Species of Ferric Chloride in Concentrated Aqueous Solution", Applied Spectroscopy, Vol. **26**, Number 6, 1972.
- [2.28] B M Mykhalichko, O N Temkin, M G Mys'kiv, "Polynuclear complexes of copper(I) halides: coordination chemistry and catalytic transformations of alkynes", Russian Chemical Reviews **69** (11), 957 – 984, (2000).
- [2.29] Donald R. Sandstrom, "Ni<sup>2+</sup> coordination in aqueous NiCl<sub>2</sub> solutions: Study of the extended x-ray absorption fine structure", J. Chem.. Phys. **71**(6), 1979.
- [2.30] D.E. Irish. *et. al.* "Raman Study of Zinc Chloride Solutions", The Journal of Chemical Physics, Vol. **39**, No. 12, 1963.
- [2.31] Lai-Sheng, *et. al.* "Electronic structure and chemical bonding of the first row transition metal dichlorides, MnCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> and ZnCl<sub>2</sub>: A high resolution photoelectron spectroscopic study", J. Chem, Phys. **93** (2), 1990.
- [2.32] Fred Basolo, Ronald Johnson, "Química de los compuestos de coordinación", Reverté, España, 1978.

**[2.33]** Lisa C. Klein, “Sol-gel Optical Materials”, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **23**:437-52, 1993.

**[2.34]** S. Patachia, M. Rinja, L. Isac,” Some methods for doping poly(vinyl alcohol hydrogels [PVA-HG]”, *Rom. Journ. Phys.*, Vol. **51**, Nos. 1–2, P. 253–262, Bucharest, 2006.

**[2.35]** R.B. Jones, P.N. Pusey, “Dynamics of suspended colloidal spheres”, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **42**:137-69, 1991.

## CAPITULO 3

### PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS FOTOSENSIBLES Y GRABADO HOLOGRÁFICO

#### 3.1 Introducción

Ya se ha descrito la razón de la elección de los cloruros metálicos como elementos foto sensibilizadores, la descripción de cada uno de los pasos que se realizaron para la obtención de las diferentes soluciones acuosas, y sus características de cada una de ellas.

Sin duda estas características de las soluciones acuosas pueden determinar la calidad de las películas fotosensibles para su uso en el grabado holográfico. Un ejemplo de ello es la cantidad de sal metálica o glicerina en las soluciones [3.1]. Si se excede la cantidad de sal metálica en las soluciones acuosas en el momento de la preparación de las películas, se generan problemas de cristalización o uniformidad en ellas, por decir lo menos. Si se le agrega más glicerol de lo establecido, la película resulta con un espesor mucho mayor y esto a su vez complica el grabado holográfico [3.2]. Detalles como estos son los que ocurren si no se realiza meticulosamente todo el proceso de preparación de las soluciones acuosas [3.3].

Se puede decir que el comportamiento de cada una de las películas formadas con las diferentes soluciones acuosas sobre los sustratos de vidrio es el mismo. Sin embargo es importante hacer el análisis por separado, de acuerdo a la solución de la que se trate.

Hay dos procesos (en el laboratorio de holografía y materiales del INAOE) de preparación de las películas para el grabado holográfico. Una es por spinner (esparcimiento de la solución acuosa por centrifugado) y la otra es por el método de gravedad.

El método por spinner está en función de la velocidad centrífuga (revoluciones por minuto) que se le proporcione al instrumento. De esta manera la solución se esparcirá sobre el sustrato (sustrato de vidrio) dependiendo de la velocidad y por lo tanto será el espesor final que se obtenga de la película. En este instrumento se pueden obtener espesores desde  $1\mu\text{m}$ , el espesor de la película dependerá de la prueba holográfica y el tipo de holograma que se desee realizar.

En el método por gravedad, básicamente se vierte la solución sobre el sustrato, esparciéndola uniformemente sobre éste. Algunos problemas que se pueden presentar en este método es que se debe cuidar meticulosamente que la cantidad de la solución sea la misma para cada película, para que de esta manera el espesor sea el mismo. Para no generar errores de este tipo, se tiene un lugar especial para el secado y cuidado de las películas por este método. Aquí los espesores dependerán de la cantidad de solución que se aplique al sustrato y el tipo de holograma que se requiera grabar. Una de las clasificaciones de los hologramas está en función de su espesor y el ángulo de incidencia entre los dos haces para el grabado holográfico. Como ya se ha mencionado, el objetivo general de este trabajo de investigación es la generación de hologramas de volumen, es decir hologramas gruesos. Claro que su comportamiento físico, químico y óptico estará en función del ángulo

de incidencia y el espesor que se tenga en cada caso; sin embargo el objetivo central es la generación de hologramas de volumen (hologramas con espesores mayores de  $15\mu\text{m}$  y ángulo de incidencia entre  $10^\circ - 20^\circ$ ). Los hologramas de este tipo son llamados hologramas gruesos, por que el espaciamiento entre las franjas es pequeño comparado al espesor del medio de grabado. La teoría usada para describir la luz difractada por las rejillas en un holograma grueso es idéntica a la teoría basada en la aproximación de Bragg de la difracción de ondas acústicas de la luz.

Para este trabajo de tesis utilizamos el grabado holográfico por interferencia o mezcla de dos ondas.

Este método es el más común y utilizado para el grabado o almacenamiento de información en un medio para la generación de hologramas de volumen [3.8, 3.9]. En el apéndice B, se puede ver con mayor detalle cual es el mecanismo involucrado en este procedimiento de registro holográfico. Y en el apéndice C se puede consultar la teoría relacionada a este proceso (ley de Bragg).

El arreglo óptico que nosotros utilizamos en este proceso se describe a continuación en la figura 3.1.

En esta figura se puede observar cuales son los elementos ópticos que utilizamos para generar lo que nosotros llamamos el punto de interferencia. Justamente en ese punto es donde se colocará el material fotosensible para que se lleve a cabo el grabado holográfico.



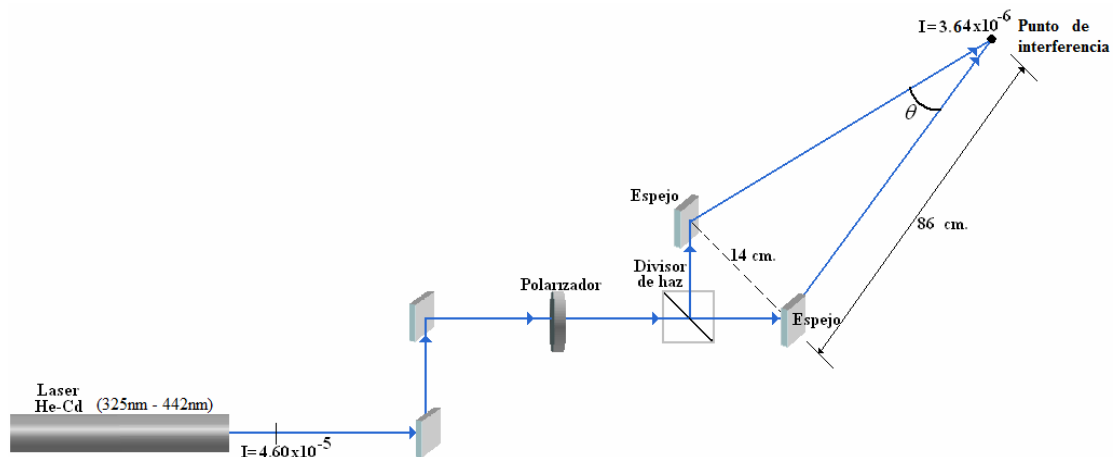


Figura 3.1.- Arreglo óptico general utilizado para el grabado holográfico con nuestro material de registro.

La fuente que utilizamos para el grabado holográfico es un láser He-Cd a 325-442 nm, marca Ominichrome serie 56, con una potencia de salida de hasta 19 mWatts. El haz que incide sobre el material holográfico está linealmente polarizado, nosotros aseguramos esta polarización colocando el polarizador desde la salida del láser para que ambos brazos estén linealmente polarizados. El haz principal se divide en dos brazos utilizando para ello un divisor de haz. La energía de incidencia de ambos brazos no es necesariamente la misma, sin embargo siempre se procura que estén al 50% y 50%. Los dos haces inciden en un punto determinado, al que nosotros llamamos punto de interferencia. El ángulo ( $\theta$ ) formado entre ambos brazos, respecto a la perpendicular del punto de interferencia varía dependiendo de la prueba que se quiera realizar (en los siguientes apartados se estudiará la influencia de la variación del ángulo entre los haces). El tamaño del spot o punto de interferencia es de aproximadamente 5 mm de diámetro, su tamaño también varía dependiendo del ángulo entre brazos de incidencia. La intensidad que llega al punto de interferencia es de aproximadamente  $3.64 \times 10^{-3}$  [W/cm<sup>2</sup>] y también variará en función del ángulo entre los brazos.

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, cualquier material que se utilice o pretenda utilizar como medio de almacenamiento holográfico debe cumplir ciertos requisitos, unos más desarrollados otros menos.

Las características o requisitos en los diferentes medios holográficos, variarán en función del cloruro metálico que se vaya utilizando, además de si en las películas se les incluye glicerol o no, o si se incluye también el dicromato o no. Todos los cambios de elementos que se realicen en la preparación de las películas harán que existan cambios en el momento del registro holográfico y por tanto en la eficiencia de difracción de cada una de ellas.

Antes de realizar la descripción y el análisis para cada caso en particular, es importante dar un esquema general de los diferentes tipos de películas fotosensibles y las variaciones que se realizaron (aumentando o quitando elementos) en ellas, y de esta manera describir las ventajas o desventajas que se van teniendo en cada caso. En la siguiente figura 3.2, se esquematiza y se describe en forma general cuales serán los procesos que se llevarán a cabo.

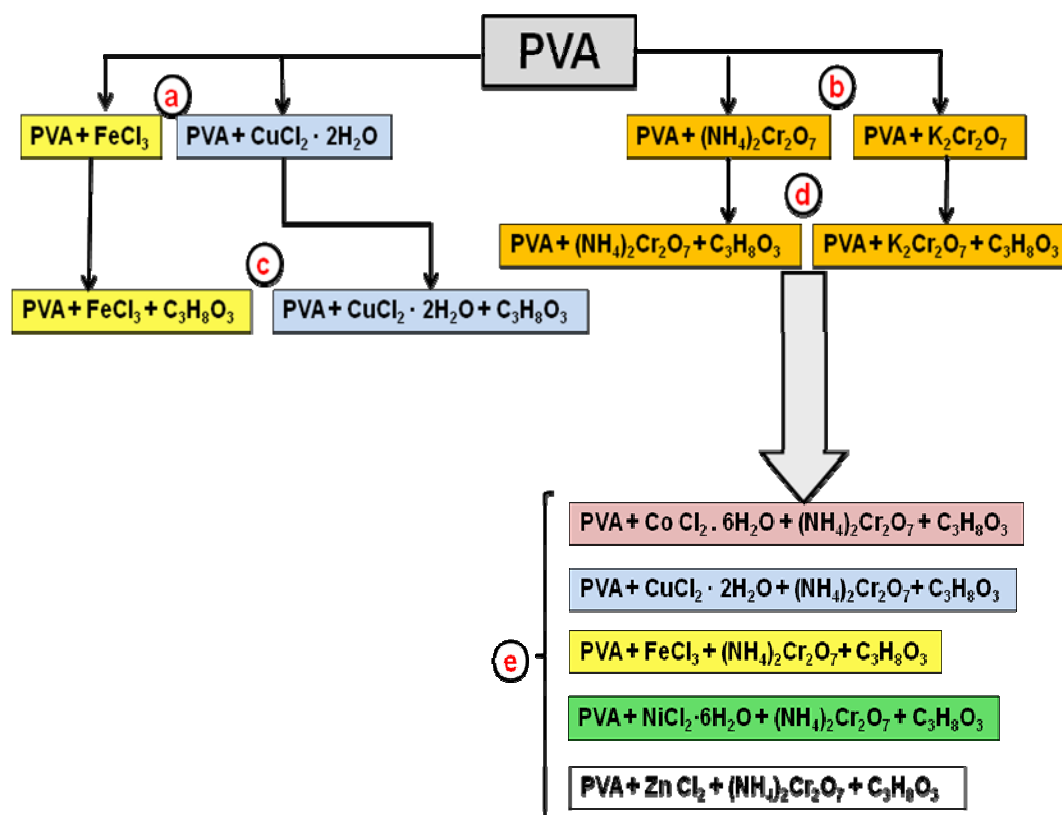


Figura 3.2 .- Descripción esquemática de los diferentes procesos para el registro holográfico.

El material base o matriz es el PVA, el proceso básicamente está dividido en dos principales ramas:

PVA+FeCl<sub>3</sub>, PVA+CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O y el PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> , PVA+K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

representado esquemáticamente como (a) y (b) , respectivamente. Ya se tienen antecedentes reportados de la sensibilización del PVA con dicromato, aunque en muchas ocasiones no se reporta si el material que se utiliza es dicromato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) o dicromato de potasio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

Nosotros en el proceso (b) describiremos cual es la ventaja de usar uno u otro dicromato, para incluirlo en algunas pruebas.

Con lo que respecta al uso del cloruro de hierro ( $\text{FeCl}_3$ ) y el cloruro de cobre ( $\text{CuCl}_2$ ) como elementos sensibilizadores, muy poco o casi nada está reportado, por lo que nosotros lo tratamos como dos casos especiales, ya que por sí solos representan dos importantes elementos sensibilizadores y por lo tanto en este caso se prescinde del dicromato.

Una de las principales aportaciones de este trabajo de investigación es el uso de estos materiales como elementos conductores además de ser materiales para registro holográfico. La inclusión del glicerol en las soluciones y por tanto en las películas le da a éstas la característica de conducción.

En el paso **c** del esquema, se analiza cual es la influencia del glicerol en las películas  $\text{PVA} + \text{FeCl}_3$  y  $\text{PVA} + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como medios para grabado holográfico y en el siguiente capítulo se describe su comportamiento como películas conductoras. Lo mismo se hace para el caso de  $\text{PVA} + (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y  $\text{PVA} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (y en función a los resultados que se obtuvieron fue que se eligió el  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , como se puede observar en los siguientes pasos del esquema **e**). En el punto **d** se analiza cual es la influencia del glicerol en las películas  $\text{PVA} + (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y  $\text{PVA} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  como medios para grabado holográfico y en el siguiente capítulo se describe su comportamiento como películas conductoras.

Finalmente se llega al punto **e**, donde se analiza cual es la influencia de la inclusión de los cloruros metálicos en la película respecto al dicromato y cuál es la influencia del glicerol en las películas como material holográfico. Desde el punto de vista de medio conductor se analiza el comportamiento para cada caso variando el cloruro metálico, la influencia de la variación de la diferencia de potencial que se le aplica a las películas y el tiempo de vida conductora

que tiene cada película. Y como medio para grabado holográfico se analiza su comportamiento al aplicarle una diferencia de potencial en el momento del grabado, entre otros aspectos.

Aunque se ha mencionado un poco acerca de la inclusión del glicerol en las películas como medios conductores es hasta el capítulo 6 donde se ve con mayor detalle este comportamiento.

En general, se analiza la relación que existe entre aspectos físicos, químicos y ópticos, para mejorar o contribuir en el mejoramiento de las películas para el grabado holográfico. Y la manipulación que se puede realizar en las películas cuando se lleva a cabo el proceso del grabado holográfico.

La manipulación de las películas en cada proceso variando cada elemento se verá reflejada en los resultados en eficiencia de difracción que se obtenga para cada caso. Es importante mencionar que debido a las características y condiciones de trabajo del laboratorio, en muchas ocasiones no nos ha sido posible describir con toda exactitud y/o precisión cada uno de los fenómenos involucrados.

Una vez que tenemos las soluciones acuosas, donde el PVA es la matriz polimérica y los cloruros metálicos son los elementos sensibilizadores; se hace ahora el estudio de la capacidad de grabado de cada película con los diferentes cloruros metálicos.

Para llevar a cabo el registro holográfico, se utiliza el arreglo óptico que se muestra en la figura 3.1, donde se describe cada uno de los componentes ópticos que se utilizan en el arreglo óptico.

Cada película fue puesta perpendicularmente al punto de interferencia (figura 3.6) y expuesta desde 30 segundos hasta 8 minutos, con pasos de 30 segundos. El ángulo ( $\theta$ ) entre los haces es de 26 grados lo que representa un periodo de aproximadamente 1000 líneas por milímetro.

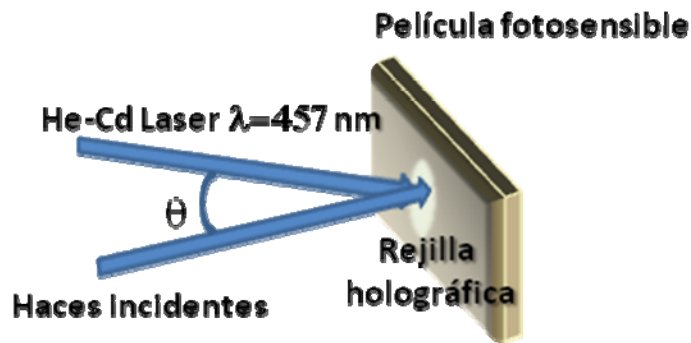


Figura 3.3.- Punto de interferencia perpendicular a la muestra

Una de las primeras pruebas que se realizaron con cada tipo de película fue el obtener la eficiencia de difracción de cada una de ellas en función al tiempo de exposición que es equivalente a la energía de exposición.

El primer cálculo de la eficiencia de difracción se obtuvo aproximadamente 10 horas después de haber completado todos los registros holográficos, utilizando para ellos la siguiente relación:

$$\eta = \frac{I_d}{I_T}, \quad (3.1)$$

donde  $I_d$  es la intensidad del primer orden difractado y  $I_T$  es la intensidad del haz transmitido a incidencia normal. La reconstrucción del patrón se realiza con un laser He-Ne que tiene una  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ . Como se muestra en la figura 3.7.

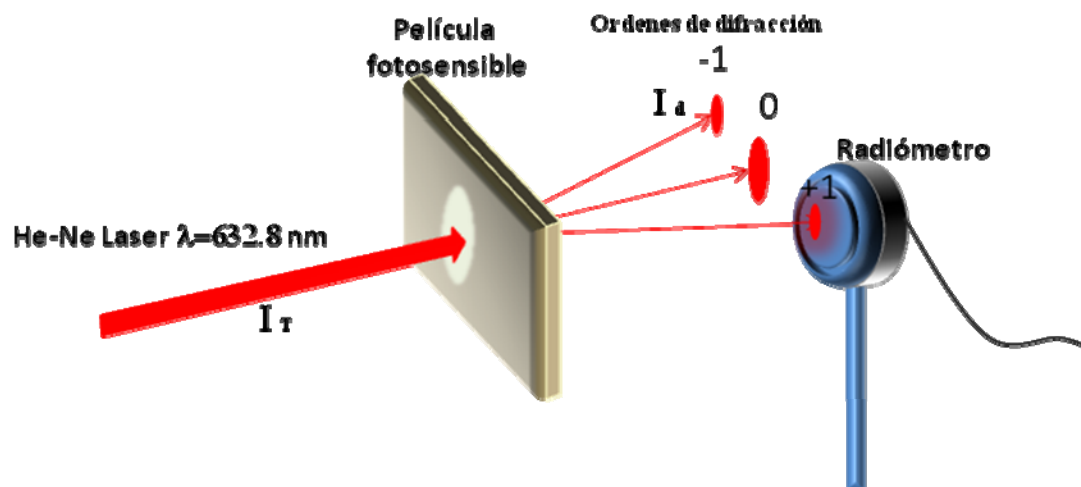


Figura 3.4.- Esquema de la obtención de la eficiencia de difracción por reconstrucción de los patrones de difracción para cada rejilla grabada en las diferentes películas.

De las pruebas que se realizaron con los diferentes cloruros, se observó que solo dos cloruros metálicos por sí solos son capaces de sensibilizar la película formada con el PVA. Estos cloruros son el  $\text{FeCl}_3$  y el  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , estos dos cloruros nos funcionaron como sensibilizadores para las condiciones de trabajo que tenemos en el laboratorio, es decir usando para ellos un láser de He-Cd ( $\lambda=457\text{nm}$ ) con una potencia de hasta 19 mW y una energía de incidencia en el punto de interferencia de  $4.80 \times 10^{-6} \text{ [W/cm}^2\text{]}$ , bajo condiciones de laboratorio con una humedad relativa de 30%-40% y una temperatura de 15-20°C.

El siguiente paso es hacer pruebas con los cloruros metálicos  $\text{FeCl}_3$  y el  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y con  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  utilizados como medios de grabado holográfico, haciéndose la clasificación como a continuación se muestra.

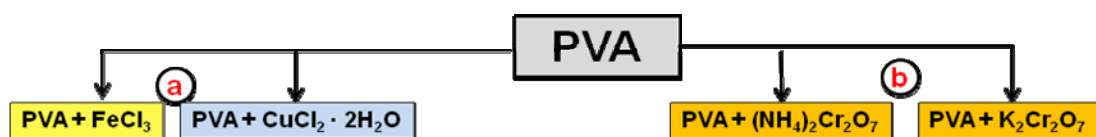


Figura 3.5.- Esquema de la primera prueba realizada a este tipo de soluciones como material para grabado holográfico.

### 3.2 Películas fotosensibles formadas por PVA + FeCl<sub>3</sub> para grabado holográfico

Si se realiza una revisión relativamente profunda en la literatura respecto a los diferentes medios para grabado holográfico, nos podemos percatar que dentro de estos materiales se encuentra el dicromato de amonio como un elemento sensibilizador. Es muy amplia la bibliografía respecto a la gelatina dicromatada (DCG por sus siglas en inglés), aunque también se puede encontrar el PVA dicromatado, entre otros materiales.

Gurusamy Manivannan ( en 1993) [3.15] y su equipo de colaboración ha sido uno de los pioneros en el estudio de materiales formados por PVA y FeCl<sub>3</sub>. Aunque ya existían trabajos relacionados con este tipo de materiales, donde B.A. Budkevich [3.25] y su grupo, publicaron desde 1988 algo relacionado al respecto. Sin embargo pareciera que no continuaron por esta línea de investigación dejando de lado su estudio más profundo. Por otro lado con lo que respecta al uso del CuCl<sub>2</sub>, poco o casi nada se sabe sobre el uso de este cloruro metálico como un elemento sensibilizador. V. Weiss, [3.42] y sus colaboradores reportaron en 1996 el uso de este cloruro como un elemento para controlar anomalías en rejillas generadas por polímeros fotoactivos.

Dentro de los estudios de sensibilidad de materiales que nosotros hemos realizado en el laboratorio de holografía, encontramos que las sales FeCl<sub>3</sub> y



CuCl<sub>2</sub> tienen un gran potencial por si solas sin la inclusión del dicromato en las soluciones, es por esta razón básicamente que las tratamos como casos especiales.

Ya se ha descrito en el apartado 3.6 algunas características químicas de los cloruros metálicos, y en la figura 4.3 se muestra el comportamiento del pH de las sales en el tiempo, donde el promedio del pHFeCl<sub>3</sub> = 1.83 y el pHCuCl<sub>2</sub> = 2.13 siendo estas dos soluciones las más ácidas. Esta acidez nos indica que las soluciones acuosas tienen más cantidad de cargas positivas o lo que es lo mismo mas H<sup>+</sup>. Además de que las sales de Fe y Cu, cuentan con el orbital *d* y con una valencia de 2,3 y 2,1 respectivamente y su potencial de ionización es relativamente bajo permite la transición de sus electrones. Por todas estas características es que estos cloruros son buenos candidatos para ser usados como elementos sensibilizadores (por si solos) en las películas para el registro holográfico.

Las primera prueba que se realizó con este material fue hacer las soluciones acuosas de PVA+FeCl<sub>3</sub>, con las concentraciones que en la siguiente tabla 3.1 se muestra.

PVA [x10% u.a.]	FeCl <sub>3</sub> [x10%]	Concentración ID	pH promedio
10	1	10:1	1.92
	2	10:2	1.96
	3	10:3	2.17
	4	10:4	2.11
	5	10:5	2.10
	6	10:6	1.98
	7	10:7	2.32
	8	10:8	2.02
	9	10:9	1.78
	10	10:10	1.92

Tabla 3.1.- Concentraciones de PVA+FeCl<sub>3</sub>, su ID y pH promedio de cada solución acuosa.

Se hace la variación de la solución acuosa desde el 10% de  $\text{FeCl}_3$  (representado por 1 en la tabla 3.1) hasta el 100% (representado por 10 en la tabla 3.1).

La estabilidad que se logra en las diferentes soluciones acuosas en función de las concentraciones se muestra en la siguiente figura 3.9. Las diferentes soluciones mantienen su acidez a pesar de la mezcla de éstas con el PVA.

Una vez que se han preparado las soluciones acuosas es importante mantenerlas bajo protección de alguna radiación, para evitar así alguna posible reacción química como la de oxido-reducción.

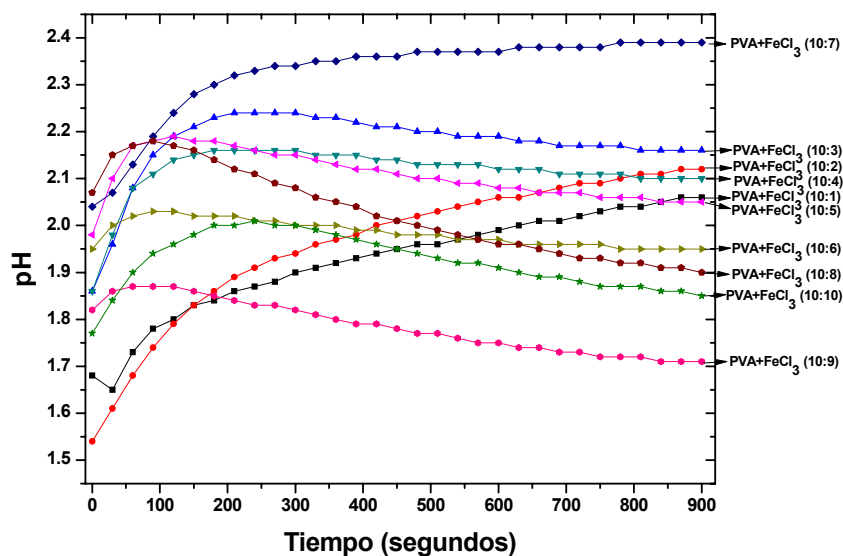


Figura 3.6.- Comportamiento del pH en el tiempo de la solución acuosa de PVA +  $\text{FeCl}_3$ .

En el momento en el que se obtiene una estabilidad del pH en el tiempo, es cuando se puede hacer uso de ellas para preparar las películas y realizar el registro holográfico.

En la siguiente figura 3.10, se muestran los valores de pH máximo de las diferentes concentraciones de PVA+FeCl<sub>3</sub>. Se puede observar que la variación del pH en función a la concentración del cloruro no es lineal.

Estas variaciones en cada solución, es debido a que termodinámicamente las soluciones están activas, porque existen reacciones químicas activas.

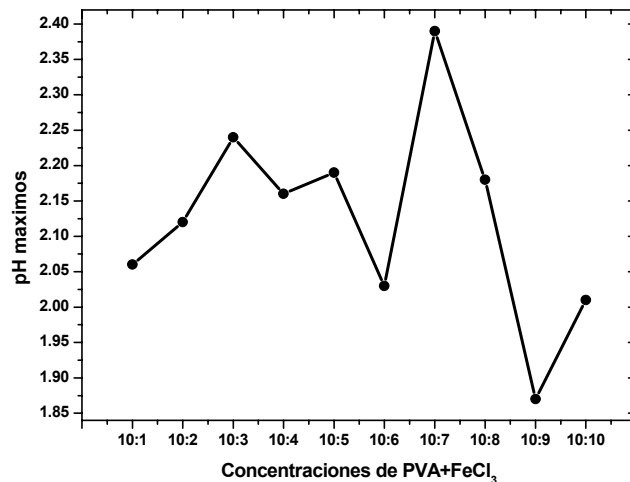


Figura 3.7.- Valores máximos del pH de las diferentes soluciones de PVA+FeCl<sub>3</sub> a diferentes concentraciones

Otro parámetro importante de mencionar y que varía en función de la proporción del FeCl<sub>3</sub> en la solución acuosa es el índice de refracción. Estas variaciones de índice de refracción se pueden observar en la figura 3.11.

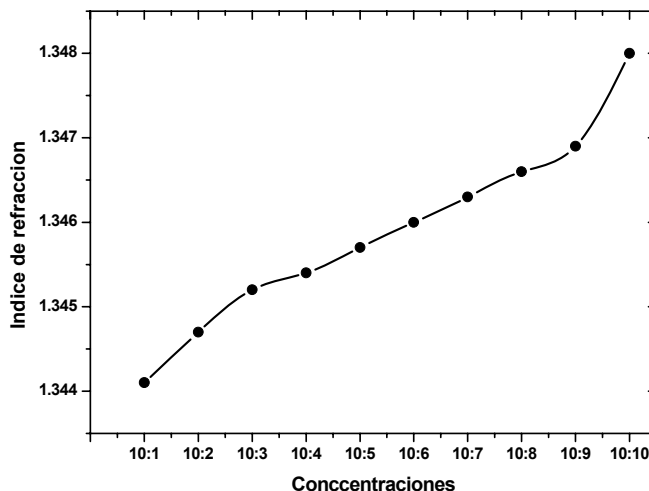


Figura 3.8.- Variación del índice de refracción en función de la concentración del  $\text{FeCl}_3$ .

El índice de refracción de la solución acuosa varía si cambiamos la concentración de  $\text{FeCl}_3$ , si la concentración aumenta el índice de refracción se hace mas grande, la solución tiene una coloración y por tanto la velocidad de la luz se ve disminuida al pasar por este medio. Podemos decir en general que el índice de refracción varía proporcionalmente a la concentración del  $\text{FeCl}_3$ .

### 3.2.1 Grabado holográfico con películas de $\text{PVA}+\text{FeCl}_3$

Con cada una de las soluciones acuosas se prepararon películas por el método de gravedad, los espesores de éstas películas fueron de  $\approx 50 \mu\text{m} \pm 0.06$ . Para llevar a cabo el grabado holográfico, se utilizó el arreglo óptico que se muestra en la figura 3.1. Donde se describe también cada uno de los componentes ópticos que se utilizan en el arreglo óptico.

Cada película fue puesta perpendicularmente al punto de interferencia (figura 3.6) y expuesta desde 30 segundos hasta 8 minutos, con pasos de 30

segundos. El ángulo entre los haces es de 26 grados lo que representa un periodo de 1000 líneas por milímetro aproximadamente.

La máxima eficiencia de difracción que se obtuvo en estas películas fue 34.8% aprox. con la concentración 10:3 ( $\text{pH}_{\text{promedio}}=2.17$ ) y con una energía de exposición de  $1.01 \times 10^{-3}$  [Joules/cm<sup>2</sup>] lo que equivale a 3.5 minutos de exposición.

Aunque desde un principio se pudiera tener la impresión de que con una mayor concentración del cloruro en las soluciones acuosas se podría tener mejores resultados en eficiencia de difracción, se puede observar en la figura 3.12 que esta hipótesis no se cumple para este tipo de solución. Aunque para la concentración 10:10 se tuvo una eficiencia de hasta 32.3%, pero no fue la máxima.

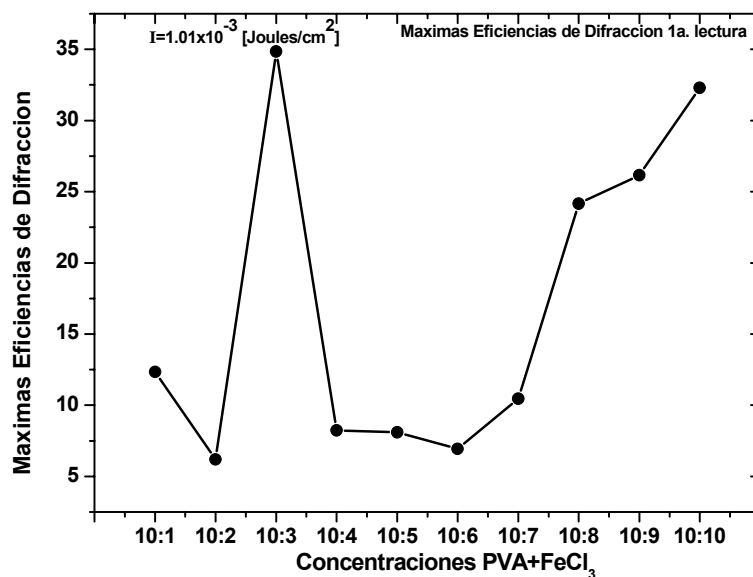


Figura 3.9.- Máximas eficiencias de difracción de las películas de PVA+FeCl<sub>3</sub>, en función de la concentración del FeCl<sub>3</sub>

Se realizó una posterior lectura (siete días después) de eficiencia a las mismas películas, con el objetivo de verificar cual es la evolución de la

eficiencia. Los resultados que se obtuvieron se muestran en la figura 3.13, con la línea roja.

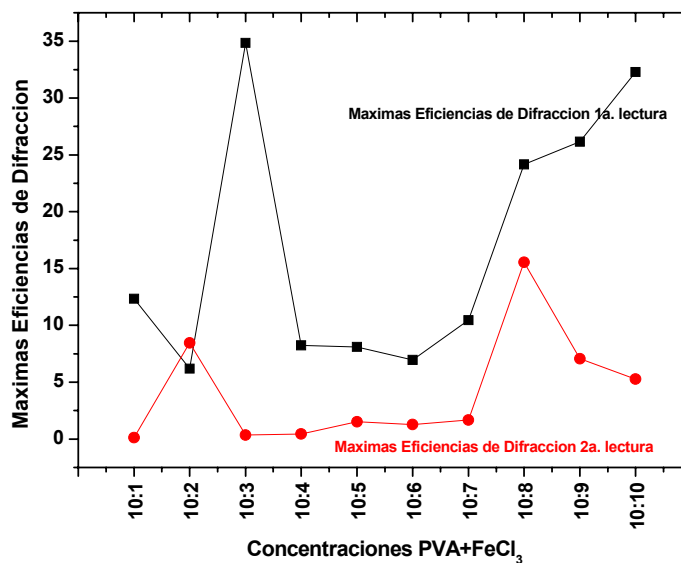


Figura 3.10.- Máximas eficiencias de difracción de las películas de PVA+FeCl<sub>3</sub>, respecto a la concentración FeCl<sub>3</sub>, lectura de las eficiencia de difracción un día después del grabado y una semana después.

En la figura 3.13 se puede observar que la eficiencia medida siete días después se ve bastante disminuida, incluso para algunas concentraciones las máximas eficiencias son menores de 5%.

### 3.2.2 Grabado holográfico con películas de PVA+FeCl<sub>3</sub> variando el ángulo $\theta$ entre los haces de interferencia (MTF)

Otra de las pruebas que se realizaron con este material ha sido la variación del ángulo  $\theta$  entre los haces de interferencia.

Para realizar esta prueba se cambia la posición de la película sobre la línea perpendicular entre los haces de interferencia como se muestra en la siguiente figura 3.14

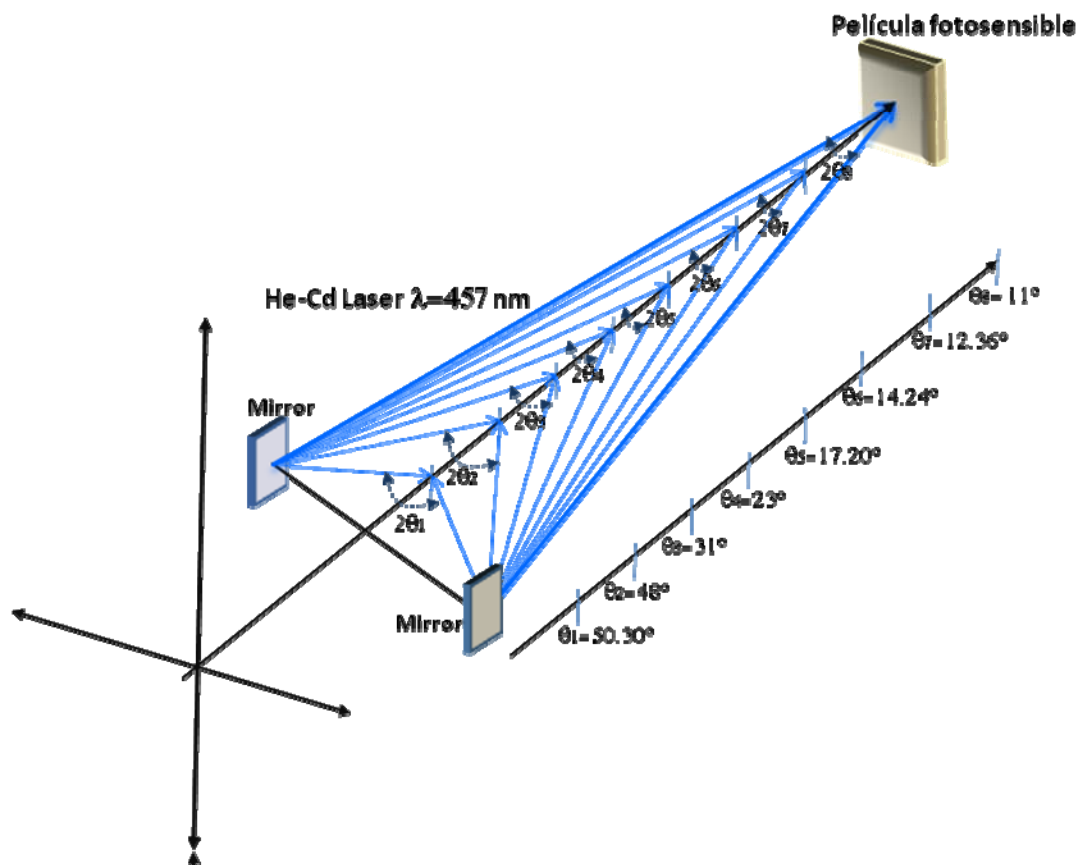


Figura 3.11.- Esquema del cambio del ángulo  $\theta$  entre los haces de interferencia

De esta manera se cambia el ángulo  $\theta$  entre los haces y por lo tanto la MTF de cada película de diferentes concentraciones. La prueba se realizó para cada una de las películas con un tiempo de exposición de 10 minutos. Los mejores resultados que se obtuvieron siguiendo este proceso fueron con las soluciones 10:3, 10:9 y 10:10 como se muestran a continuación.

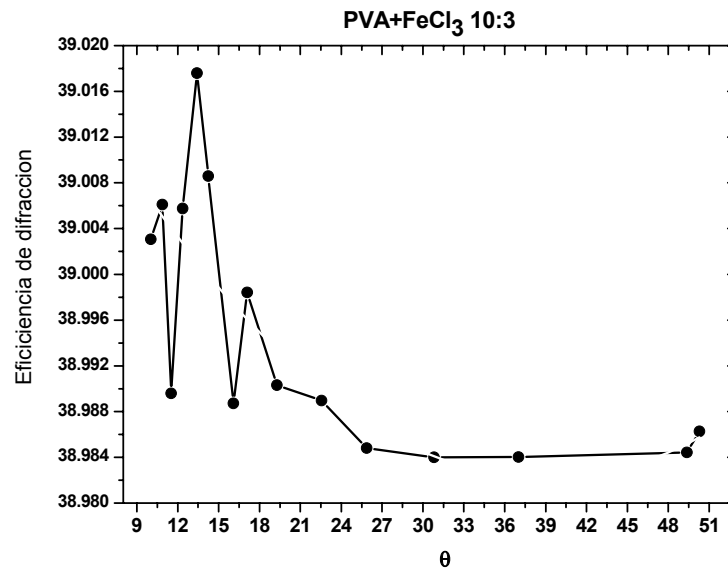


Figura 3.12.- Eficiencia de difracción para la película PVA+FeCl<sub>3</sub> 10:3, variando el ángulo  $\theta$

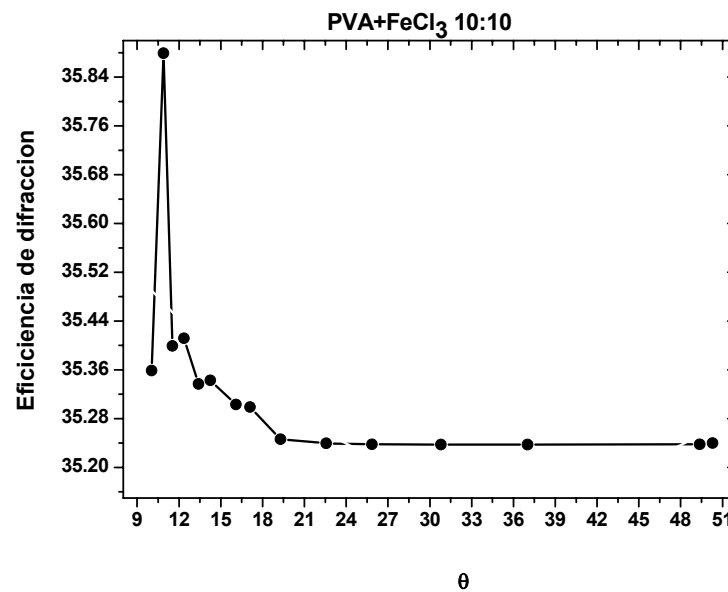


Figura 3.13.- Eficiencia de difracción para la película PVA+FeCl<sub>3</sub> 10:10, variando el ángulo  $\theta$



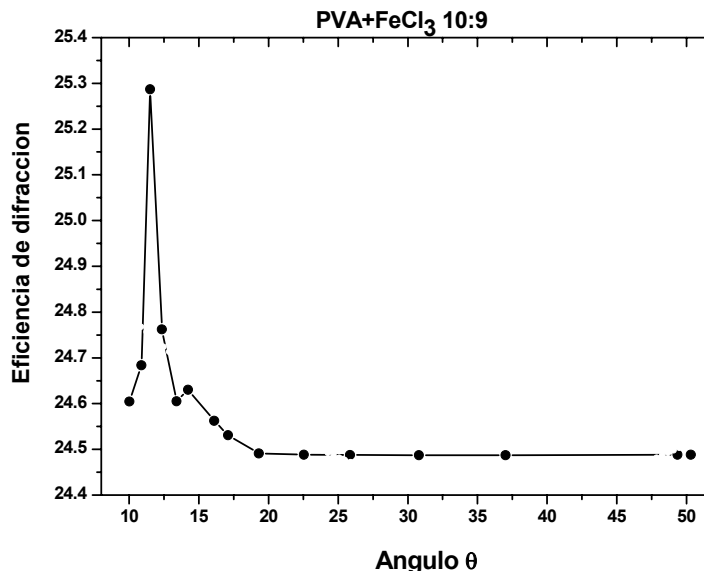


Figura 3.14.- Eficiencia de difracción para la película PVA+FeCl<sub>3</sub> 10:9, variando el ángulo  $\theta$

### 3.3 Películas fotosensibles formadas con PVA + CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O para grabado holográfico

La preparación de las películas utilizando el PVA+CuCl<sub>2</sub>, se realizó bajo las mismas condiciones de las películas con PVA+FeCl<sub>3</sub>, y con el mismo procedimiento obteniendo un espesor de  $\approx 50\mu\text{m} \pm 0.05$ . Las concentraciones se variaron en las proporciones de 10:1 hasta 10:5.

La decisión en la elección con estas concentraciones se dio después de haber realizado varias pruebas. Se encontró que para concentraciones mayores de 10:5, las películas presentaban alta concentración de sales y por lo tanto había cristalización. Esta cristalización en las películas no permite el grabado de la rejilla y si se logra el grabado, en la reconstrucción de los patrones de difracción se presentan altos niveles de scattering, ruido que afecta grandemente la eficiencia de difracción en las películas.

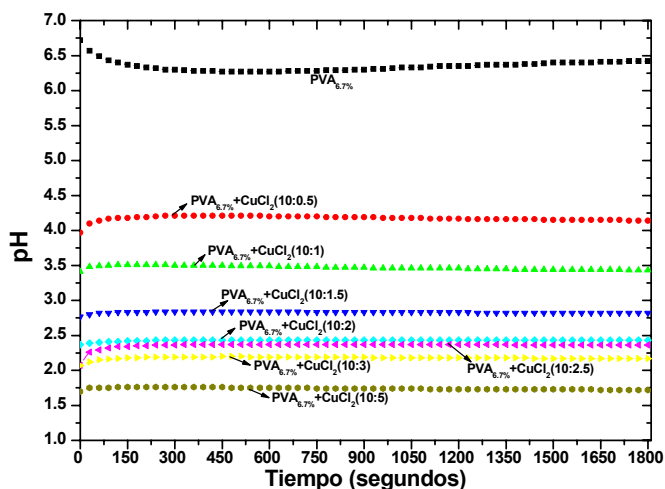


Figura 3.15.- Comportamiento del pH en el tiempo de las soluciones acuosas de PVA + CuCl<sub>2</sub>. Comparación del pH del PVA y las diferentes soluciones acuosas.

Se realizaron las pruebas de absorbancia de cada concentración, de esta manera se puede tener una idea general sobre el rango de absorción que puede tener cada película así determinar si el material es adecuado para obtener rejillas holográficas con la longitud de onda que nosotros ocupamos.

PVA [x10% u.a.]	CuCl <sub>2</sub> [x10%]	Concentración ID	pH promedio
10	1	10:1	4.17
	1.5	10:1.5	3.46
	2	10:2	2.82
	2.5	10:2.5	2.42
	3	10:3	2.35
	5	10:5	2.17

Tabla 3.2.- Concentraciones de PVA+CuCl<sub>2</sub> , su ID y pH promedio de cada solución acuosa.

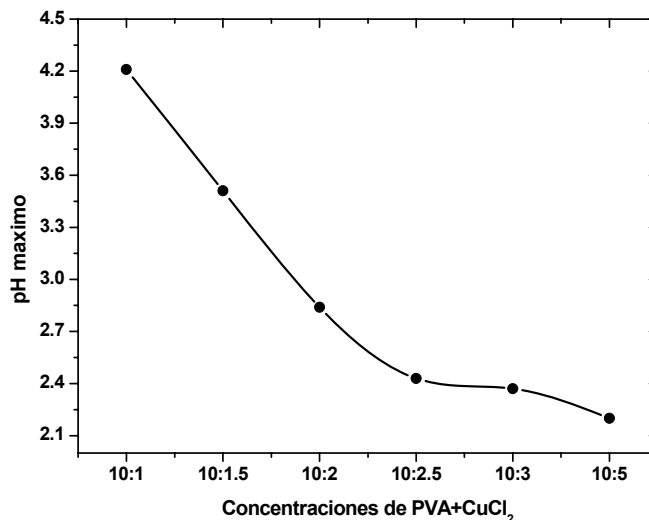


Figura 3.16.- Valores máximos del pH de las diferentes soluciones de PVA+CuCl<sub>2</sub> a diferentes concentraciones.

Como dato adicional, en la siguiente figura se puede observar el rango de absorbancia para cada concentración de PVA+ CuCl<sub>2</sub> . 2H<sub>2</sub>O

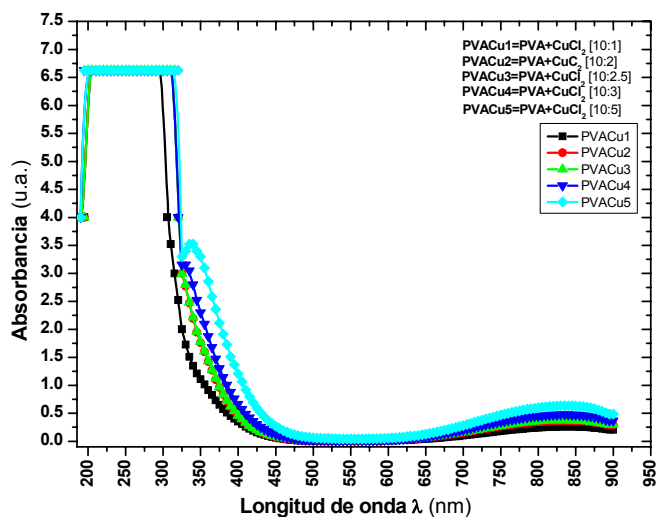


Figura 3.17.- Curvas de absorbancia para las diferentes concentraciones de las películas de PVA+CuCl<sub>2</sub> . 2H<sub>2</sub>O.

### 3.3.1 Grabado holográfico con películas de PVA+ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Se realizó el grabado holográfico de las diferentes películas variando la concentración del cloruro metálico. En la figura 3.21 se puede observar la evolución de la eficiencia de difracción en función a la energía de exposición.

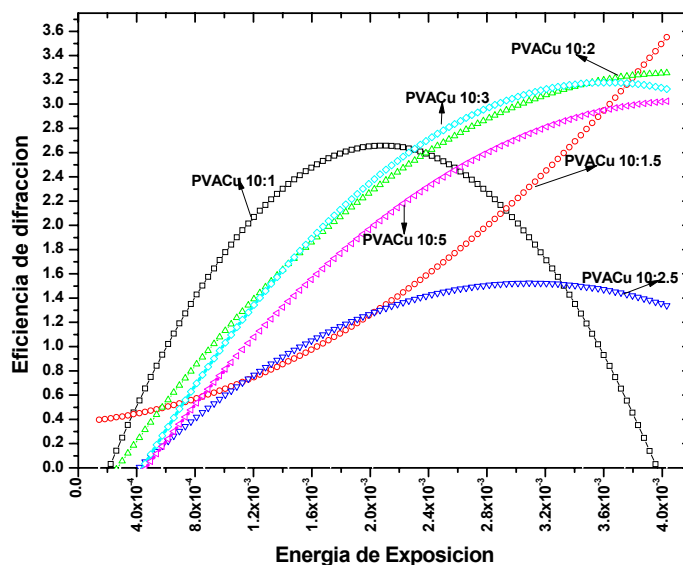


Figura 3.18.- Eficiencia de difracción respecto a la energía de exposición de las diferentes concentraciones de PVA +  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

El procedimiento de grabado es el mismo que se realizó con el grabado del cloruro férrico. Los tiempos de exposición fueron desde 30 segundos a 8 minutos, con pasos de 30 segundos por exposición. El ángulo entre los haces de grabado fue de  $26^\circ$  lo cual representa un periodo de 1000 líneas por milímetros aproximadamente.

Los mejores resultados obtenidos en eficiencia de difracción ha sido con la concentración de 10:2, es decir al 20% del  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . En la figura 3.22 se puede observar los resultados obtenidos respecto a la concentración y el pH asociado a la solución acuosa con la cual se obtuvo la película correspondiente.

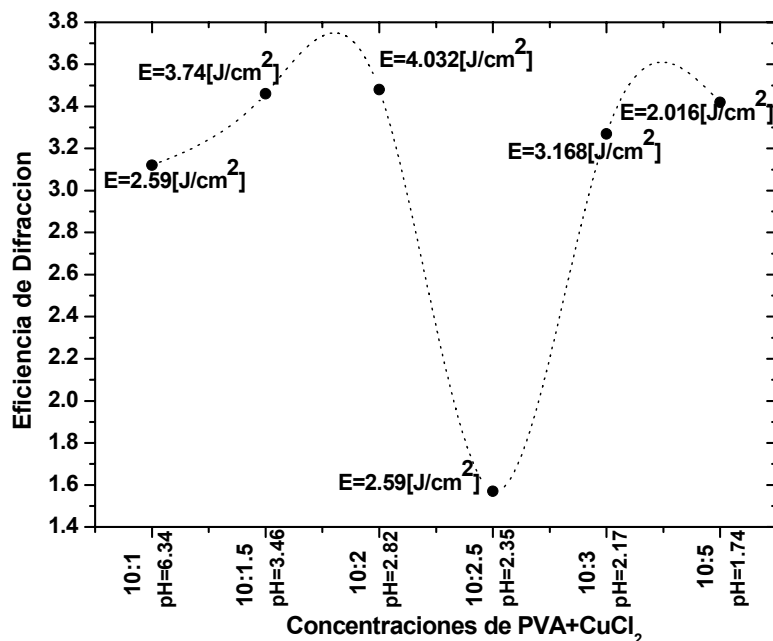


Figura 3.19.- Eficiencia de difracción respecto al tipo de concentración y el pH de cada solución.

Se puede observar que el tener mayor concentración de cloruro metálico no garantiza obtener mejores resultados en lo que se refiere a eficiencia de difracción.

Aunque el comportamiento se esperaba que fuese lineal, se puede observar que no lo es. Sin embargo, es importante mencionar que se requiere de una concentración mayor al 20% (10:2) pero menor al 50% para obtener resultados de eficiencias considerables.

Se realizaron las lecturas para la obtención de la eficiencia de difracción al ángulo de Bragg. Los resultados obtenidos se pueden observar en la figura 3.23 como se esperaba, la eficiencia máxima se encontró nuevamente en el porcentaje de 10:2.

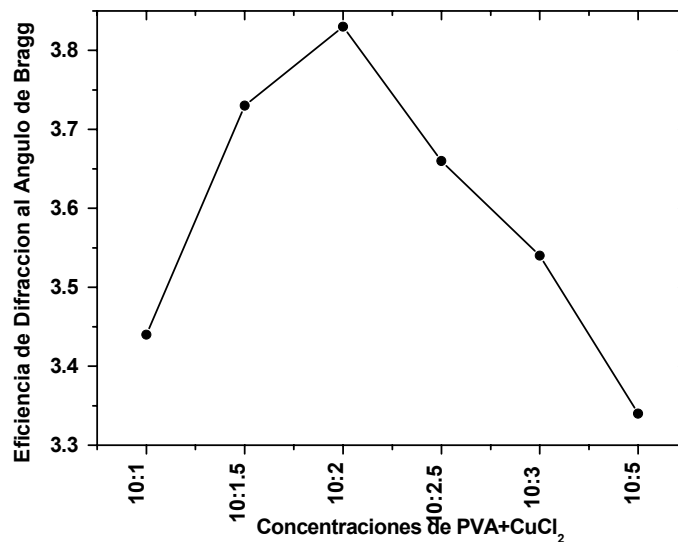


Figura 3.20.- Eficiencia de difracción respecto al ángulo de Bragg.

### 3.3.2 Grabado holográfico con películas de PVA+ CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O variando el ángulo $\theta$ entre los haces de interferencia MTF

Si los mejores resultados en eficiencia de difracción se obtuvieron con la concentración de 10:2, es con esta solución que realizamos la siguiente prueba. La cual es obtener la MTF o lo que es lo mismo, la variación del periodo de las rejillas en función a la variación del ángulo entre los haces de incidencia para el grabado.

Los resultados que se obtuvieron se pueden observar en la figura 3.24. Hay variaciones de modulación al variar el ángulo hasta los 22 grados, luego después la modulación permanece constante sin importar la variación del ángulo, aunque la eficiencia que se obtiene es menor al 1%.

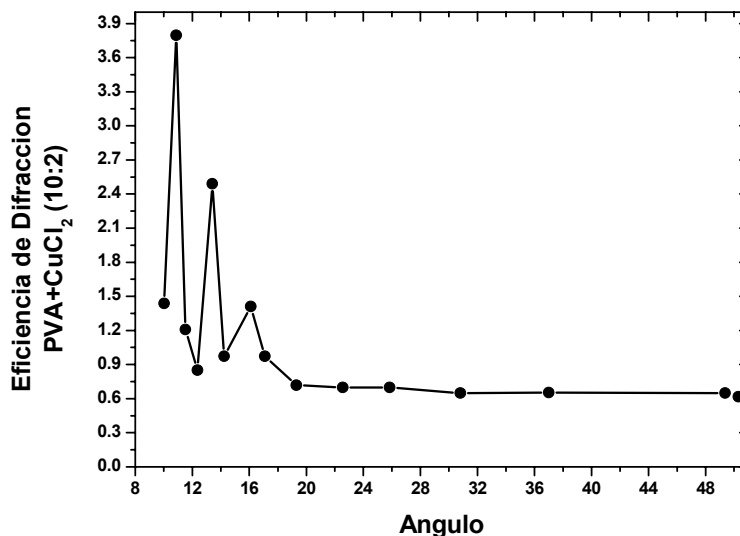


Figura 3.21.- Eficiencia de difracción respecto al ángulo de Bragg.

Lo importante al realizar estas pruebas en las películas con el  $\text{CuCl}_2$  es que en primera de cuentas, este cloruro por sí sólo es un agente sensibilizador bastante importante. La concentración del cloruro en la solución base, determina la calidad de las películas para el grabado holográfico. Debe ser mayor al 20%, pero menor del 50%.

De los resultados que hemos obtenido, respecto a estos dos cloruros metálicos como dos casos especiales, hemos podido darnos cuenta que son dos materiales los cuales tiene un gran potencial como elementos sensibilizadores utilizando al PVA como un material base.

Existe en la literatura trabajos reportados utilizando al PVA como el material matriz sensibilizándolo con algunos otros elementos. Poco se sabe del uso del  $\text{FeCl}_3$ , y todavía menos se sabe del uso del  $\text{CuCl}_2$ , como material sensibilizador por sí solo. Hemos obtenido resultados en eficiencia de difracción muy considerables, que sin duda pueden obtenerse mejores resultados trabajando en la depuración de la concentración molecular idónea

para obtener el material adecuado y bajo condiciones de trabajo en laboratorio muy controladas.

Una de las características importantes de este trabajo es que el material para el registro holográfico se puede construir de una manera bastante sencilla, bajo condiciones normales de laboratorio. Sin embargo es importante mencionar que la humedad en el medio ambiente es un factor que a la larga si afecta a las películas.

El envejecimiento de las películas también es un factor que afecta a las películas fotosensibles. Varía la eficiencia de difracción en función del tiempo.

### **3.4 Películas fotosensibles formadas con PVA + $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y PVA + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ para grabado holográfico**

Ya se ha visto en la literatura reportes de trabajos realizados con PVA dicromatado. Se han reportado resultados considerablemente importantes respecto a la eficiencia de difracción que se ha obtenido, observando eficiencias de hasta un 70%.

Debido a que estamos proponiendo nuevos elementos sensibilizadores en el PVA como polímero matriz, la idea es hacer pruebas de grabado holográfico utilizando tanto el dicromato de amonio como el dicromato de potasio, bajo nuestras condiciones de trabajo en el laboratorio. Para de esta manera hacer una posterior comparación de los resultados que se vayan obteniendo con los otros cloruros metálicos.

Las primeras pruebas que se realizan en las diferentes soluciones, es su estabilidad. Se monitorea su pH en el tiempo, de esta manera se verifica la estabilidad de cada solución.



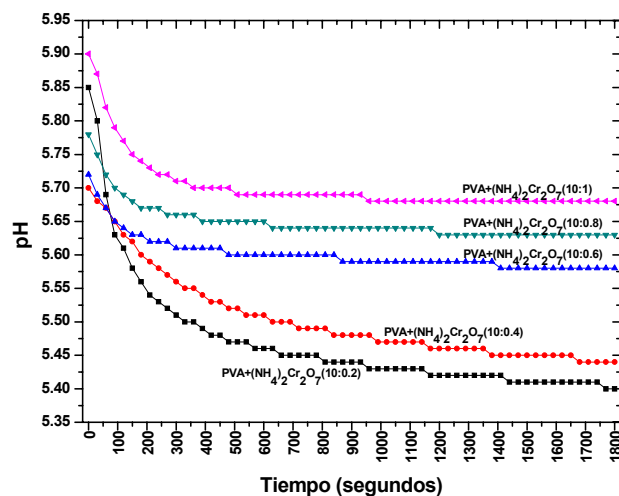


Figura 3.22.- Comportamiento del pH en el tiempo de las diferentes concentraciones de PVA+ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Variamos la concentración de los dicromatos en la solución del PVA correspondiente.

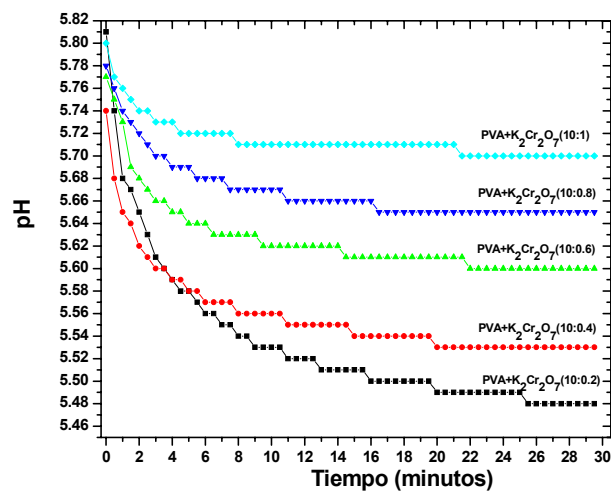


Figura 3.23.-Comportamiento del pH en el tiempo de las diferentes concentraciones de PVA+K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

En la figura 3.25 y 3.26 se puede observar la evolución y la estabilidad del pH de cada solución en el tiempo. Llega un momento en el que el pH de las soluciones o la estabilidad de las mismas llegan a la saturación en el que ya no cambia su valor.

PVA [x10 u.a.]	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [x10 u.a.]	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [x10 u.a.]	Concentración ID	pH promedio de PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	pH promedio de PVA+K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
10	0.2	0.2	10:0.2	5.46	5.53
	0.4	0.4	10:0.4	5.50	5.55
	0.6	0.6	10:0.6	5.60	5.62
	0.8	0.8	10:0.8	5.64	5.66
	1	1	10:1	5.70	5.71

Tabla 3.3.- pH promedio de PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y PVA+K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

El promedio del pH de cada solución se puede observar como dato en la tabla 3.3 y en la siguiente figura 3.27 se puede observar también la variación del pH de cada solución respecto a la concentración de los dicromatos respectivamente.

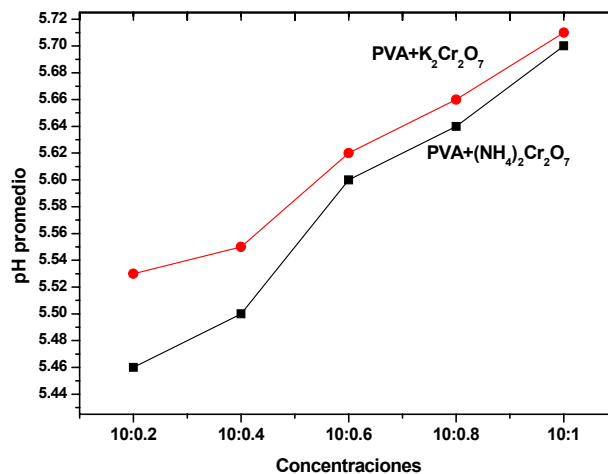


Figura 3.24.- Variación del pH promedio de las diferentes soluciones de PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y PVA+K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respecto a la concentración de los dicromatos.

Al igual que el cloruro de cobre, después de varias pruebas experimentales se seleccionó la concentración de los dicromatos en las soluciones, de tal manera que no haya posteriores problemas de cristalización en la realización de las películas para el grabado holográfico.

### 3.5 Grabado holográfico con películas de PVA + $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y PVA + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Aunque se prepararon las diferentes soluciones cambiando las concentraciones, en el momento de preparar las películas para el grabado holográfico no todas las películas nos fueron útiles para este fin. De tal manera que para la solución de PVA+  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  solo se pudieron preparar películas con concentraciones de 10:0.2 y 10:0.4; para el PVA+  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  se hicieron todas las películas con todas las diferentes concentraciones propuestas, es decir 10:0.2, 10:0.4, 10:0.6, 10:0.8 y 10:1. Pudimos comprobar que películas con concentraciones mayores sufren de cristalización impidiendo el grabado holográfico, como se puede observar en las siguientes imágenes.

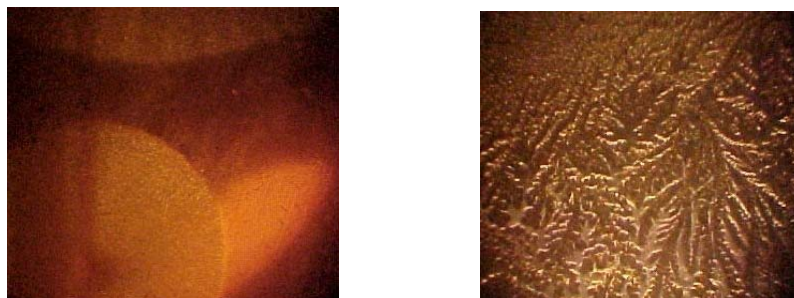


Figura 3.25. .- Ejemplo de opacidad y ramificación por cristalinidad de la película cuando existe un exceso de sales (PVA+ $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ó PVA+ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .)

Una vez que se realizaron las diferentes pruebas para la generación de las películas para su grabado, sigue la preparación de las mismas.

Las películas se prepararon usando el método por gravedad, sobre sustratos de vidrio común de 4 cm x 4cm, cada película contiene aproximadamente 800  $\mu$ litros de solución, esparcidos uniformemente sobre el sustrato. Los sustratos con la solución acuosa se dejan secar bajo condiciones normales de laboratorio en una zona libre de polvo y protegidas de toda clase de radiación que pueda afectar su sensibilidad.

Después del proceso de secado que se lleva a cabo en 24 horas aproximadamente, se obtienen las películas listas para el grabado holográfico.

Las variaciones que puedan existir en el espesor de las películas por cada solución no son un factor determinante en las películas, por lo que se puede decir que el espesor para este tipo de solución PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> es de 38.7  $\mu$ m  $\pm$  0.015. y para las películas de PVA+K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> es de 38.8  $\mu$ m  $\pm$  0.016.

Una vez listas las películas como medios sensibilizadores se lleva a cabo el registro holográfico.

Otro factor importante que hay que considerar en la variación de la concentración de los cloruros en las películas es la variación del índice de refracción de cada una de ellas.

Concentración	Índice de refracción PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Índice de refracción PVA+K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
10:0.2	1.3452	1.3437
10:0.4	1.3454	1.3438
10:0.6	1.3461	1.3440
10:0.8	1.3464	1.3441
10:1	1.3468	1.3443

Tabla 3.4.- Variación del índice de refracción por concentración de PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y PVA+K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Los resultados que obtuvimos para esta primera prueba se muestran en la siguiente figura 3.29, donde se puede observar los resultados en eficiencia de difracción máximas para cada concentración.

En esta figura, se puede observar la variación de la eficiencia de difracción en función a la concentración de la solución y el tiempo de exposición en cada caso.

En la figura 3.29, se observa la variación de la eficiencia de difracción en función a las diferentes concentraciones del dicromato. La relación que existe es casi lineal. A mayor concentración de dicromato, mayor es la capacidad de grabado holográfico de las películas, aunque los mejores resultados obtenidos se encontraron al 8% de dicromato, es decir la concentración 10:0.8

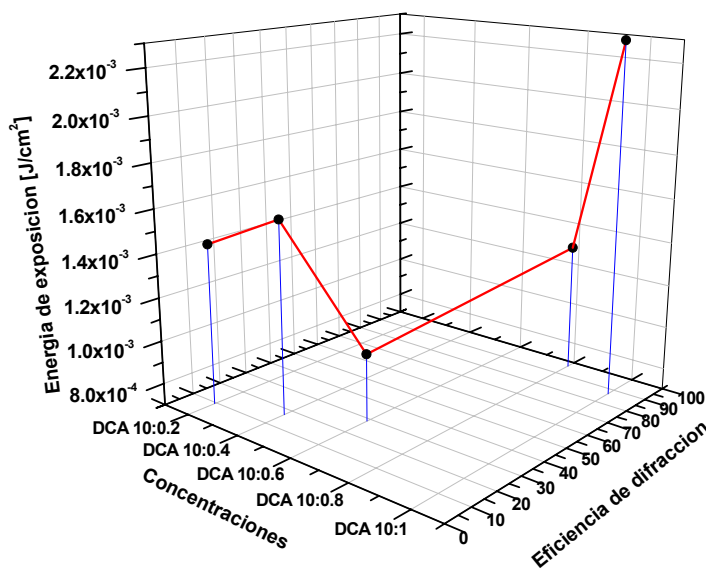


Figura 3.26- Valores de Eficiencia máxima para cada caso de variación de concentración de PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> donde se puede observar también la energía de exposición requerida para obtener la máxima eficiencia de difracción en cada caso.

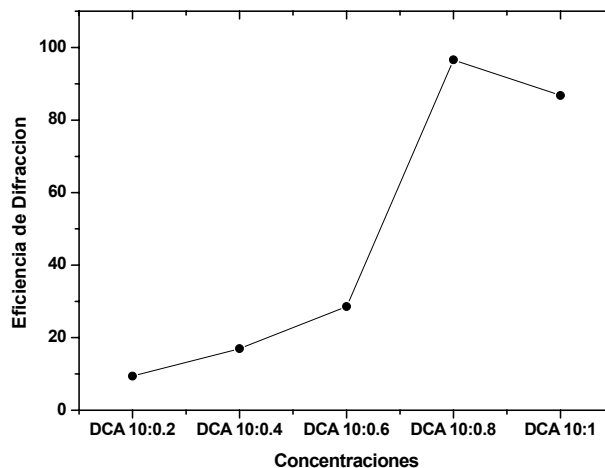


Figura 3.27- Valores de Eficiencia máxima para cada caso respecto a la variación de concentración de PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Las películas que se pudieron preparar con las soluciones de PVA+K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, fue de hasta el 4% del dicromato (concentración 10:4). Porcentajes mayores provocan cristalinidad en las películas y por lo tanto dificultad para realizar el grabado.

En la siguiente figura 3.31, se puede observar los resultados de la eficiencia de difracción obtenidos para ambas concentraciones respecto al tiempo de exposición.

Los mejores resultados fueron obtenidos con la mayor concentración es decir al 4%. Y en la figura 3.32, se puede observar los resultados obtenidos para este tipo de dicromato, respecto a la concentración y el tiempo de exposición.

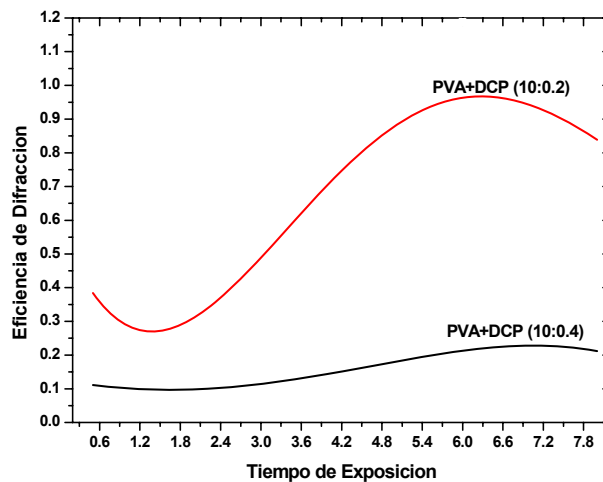


Figura 3.28.- Evolución en el tiempo de exposición de la Eficiencia de difracción para cada concentración de PVA+K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

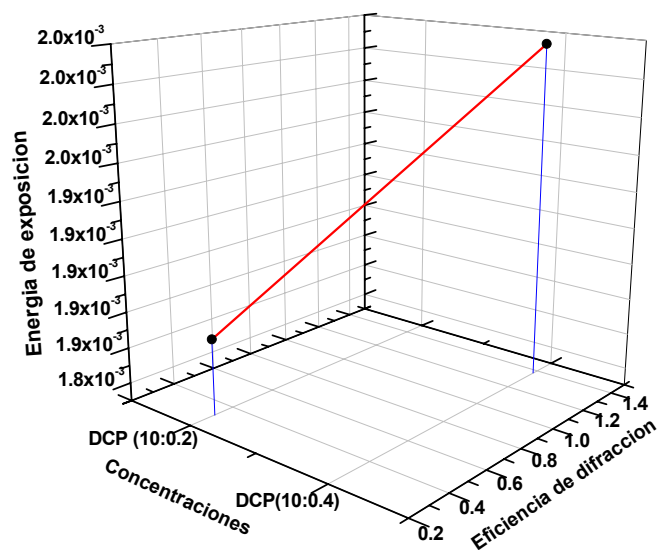


Figura 3.29- Valores de Eficiencia máxima para cada caso de variación de concentración de PVA+K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> donde se puede observar también la energía de exposición requerida para obtener la máxima eficiencia de difracción en cada caso.

Con estos resultados obtenidos tanto con las soluciones de  $\text{PVA}+(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  como con  $\text{PVA}+\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  podemos concluir que, el dicromato de potasio se diluye mucho más rápido que el dicromato de amonio. El potasio tiene cargas positivas por lo que se difunde mucho más en la matriz, ocupa más espacio y la satura más rápido también. Debido a que la manipulación del potasio es mucho más delicada, ya que requiere condiciones de uso más complicadas y estrictas, es conveniente usar el amonio, ya que es mucho más fácil de manipular y mucho más estable.

### **3.6 Influencia del glicerol en las películas fotosensibles formadas con PVA + $\text{FeCl}_3$ para grabado holográfico**

Se ha encontrado el uso del glicerol en soluciones de PVA como un agente que acelera la biodegradación de las películas formadas con este compuesto. Además de que disminuye el proceso de cristalización de estas películas, disminuyendo grietas superficiales y mejorando propiedades mecánicas como la elongación **[3.10]**.

Con lo que respecta a películas holográficas de gelatina dicromatada (DCG) agregándole un alcohol multi atómico, es decir, el glicerol, se tiene reportado que el glicerol cumple varias funciones una vez dentro de la matriz de la DCG.

Primero, actúa como plastificante de la gelatina lo cual reduce en gran medida la absorción de moléculas de agua en el ambiente. Segundo, coadyuva a la retención de agua dentro de la película. Tercero, como buen donador de electrones incrementa la población de complejos de cromo  $\text{Cr}(\text{V})$ . Por lo que hacen de este material un medio autorevelable, es decir, los encruzamientos inducidos al momento de la exposición a la luz son fuertes y permanentes **[3.11]**.

Las cantidades de glicerol y agua dentro de la película de gelatina dicromatada permiten incrementar la concentración de dicromato de amonio



hasta un 15% en peso sin que exista cristalización, incrementando el coeficiente de absorción.

Aunque se tienen estos reportes de la influencia del glicerol en la gelatina dicromatada, no se sabe aún cuál es el efecto del glicerol en un polímero como el PVA sensibilizado con el  $\text{FeCl}_3$  para ser usado como película en el grabado holográfico.

Para ver cuál es la influencia del glicerol en las películas de PVA+ $\text{FeCl}_3$  y que es reflejada en los resultados que se obtengan de cada película por su eficiencia de difracción, se hace a continuación los siguientes desarrollos experimentales.

Se realizan diferentes concentraciones de PVA+ $\text{FeCl}_3$  + glicerol. La cantidad de glicerol líquido en gramos para cada concentración se describe en la siguiente tabla 3.5. Donde 0.075 gramos de glicerol equivale aproximadamente a 70 $\mu\text{L}$  de glicerol Meyer® el cual tiene un peso molecular de 92.10 y densidad de 1.25 g/ml.

<b>PVA [x 10% u.a.]</b>	<b><math>\text{FeCl}_3</math> [x10%]</b>	<b>Glicerol (gramos)</b>
10	1	0.075
	2	0.15
	3	0.225
	4	0.30
	5	0.375
	6	0.45
	7	0.525
	8	0.6
	9	0.675
	10	0.75

Tabla 3.5.- Concentración de soluciones de PVA+ $\text{FeCl}_3$  y el contenido de glicerol para cada caso

Es importante mencionar que el pH de las soluciones hechas con PVA+ $\text{FeCl}_3$ +glicerol no se ve afectado de manera considerable. El glicerol es

inerte en las soluciones acuosas, pero su inclusión en las soluciones nos permite aumentar las cargas negativas debido a la presencia de los grupos hidroxilo que posee.

Una vez listas las diferentes soluciones acuosas, se preparan las películas para el grabado holográfico usando el método por gravedad, sobre sustratos de 4 cm x 4 cm. Dejándose secar por 24 horas aproximadamente en un lugar especial protegidas de cualquier factor que las pueda alterar. Los espesores que se obtienen en este tipo de películas es de aproximadamente  $78\mu\text{m} \pm 0.018$ . El espesor para este tipo de películas aumenta por la inclusión del glicerol, la explicación a este hecho se dará posteriormente, pero si es importante mencionar que la inclusión del glicerol en las soluciones y en el momento de la preparación de las películas dificultó el grabado holográfico.

El grabado holográfico se lleva a cabo utilizando el mismo arreglo holográfico de las pruebas anteriores (figura 3.4), y bajo las mismas condiciones. La película fotosensible puesta perpendicularmente al punto de interferencia y expuesta desde 30 segundos hasta 8 minutos, con pasos de 30 segundos. El ángulo entre los haces es de 26 grados y representa un periodo de 1000 líneas por milímetro aproximadamente. La energía de exposición en el punto de interferencia es de  $4.80 \times 10^{-6} \text{ [W/cm}^2\text{]}$ .

Los resultados obtenidos en eficiencia de difracción para este tipo de películas se muestran a continuación en la figura 3.33. Se muestran las eficiencias máximas obtenidas para cada concentración. Donde se puede observar que la eficiencia de difracción no es proporcional a la concentración del  $\text{FeCl}_3$ , lo mismo que sucedió con las soluciones de  $\text{PVA} + \text{FeCl}_3$  sin el glicerol.

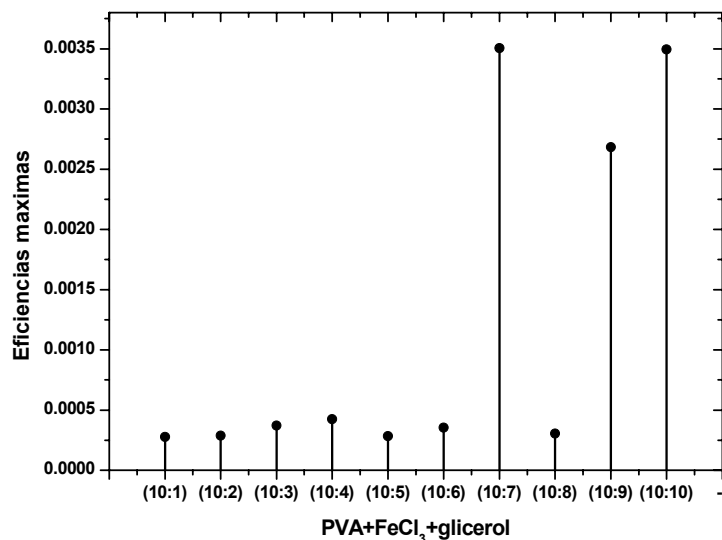


Figura 3.30- Valores de Eficiencia máxima para cada concentración. Influencia del glicerol en los valores de las eficiencias

Se puede observar en la figura 3.33, que las eficiencias de difracción de las diferentes concentraciones con glicerol, se ven bastante disminuidas. La eficiencia cae hasta un 90%.

Con lo que respecta a las muestras de PVA+CuCl<sub>2</sub>, la influencia del glicerol en las películas es tan alta que no permite el grabado holográfico. El tamaño de la nube electrónica del Cu es menor que la del Fe, por lo que le cuesta más trabajo al cobre donar electrones, lo que representa en las películas para grabado holográfico que sea menos sensible a la radiación de incidencia. Es una de las razones por las que la eficiencia de las películas de PVA+CuCl<sub>2</sub> es menor que las eficiencias de PVA+FeCl<sub>3</sub>. Si ahora se le incluye glicerol a la solución de PVA+CuCl<sub>2</sub>, lo que hace el glicerol en este caso es apantallar electrónicamente al Cu haciendo aún más difícil la donación de los electrones cuando es sometida la película a una radiación.

### 3.7 Influencia del glicerol en las películas fotosensibles formadas con PVA + PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y PVA+K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para grabado holográfico

En este caso, al aumentar el glicerol en las soluciones, éstas se ven afectadas en sus valores de pH, como a continuación se presenta.

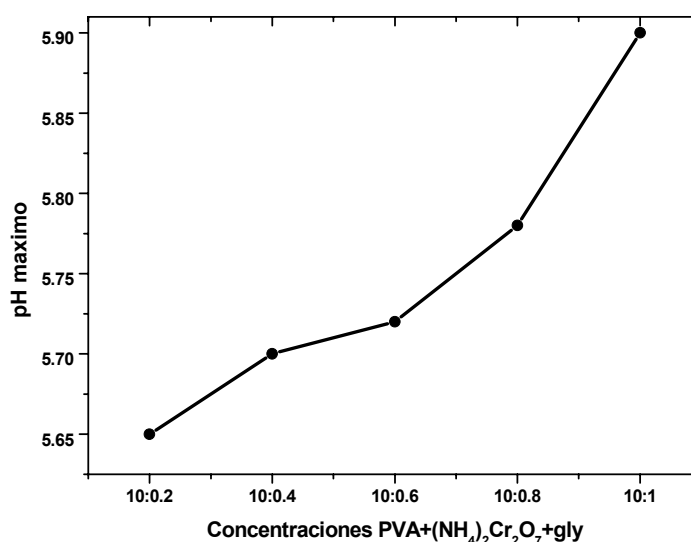


Figura 3.31- Valores de pH máxima para cada concentración de PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+glicerol.

La preparación de las películas se realizó de la misma manera y bajo las mismas condiciones que el realizado con las soluciones de PVA+FeCl<sub>3</sub>+glicerol.

El grabado holográfico se lleva a cabo utilizando el mismo arreglo holográfico de las pruebas anteriores (figura 3.4), y bajo las mismas condiciones. La película fotosensible puesta perpendicularmente al punto de interferencia y expuesta desde 30 segundos hasta 8 minutos, con pasos de 30 segundos. El ángulo entre los haces es de 26 grados y representa un periodo de 1000

líneas por milímetro aproximadamente. La energía de exposición en el punto de interferencia es de  $4.80 \times 10^{-6}$  [W/cm<sup>2</sup>].

Se presentan continuación los resultados obtenidos de las eficiencias de las películas sin y con glicerol, se puede apreciar la influencia que tiene el glicerol en las películas, en función a su eficiencia de difracción.

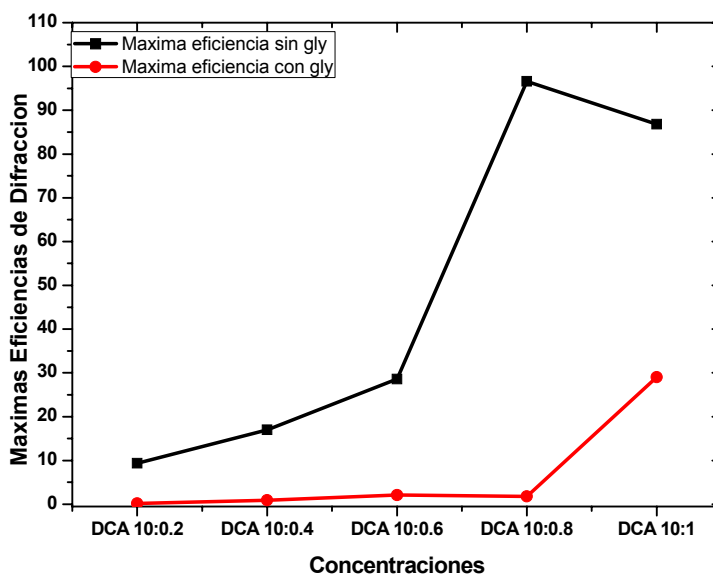


Figura 3.32.- Comparación de las máximas Eficiencias de difracción de PVA+ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sin y con glicerol, por concentraciones.

Se puede observar en la figura 3.35, que la eficiencia de difracción con la inclusión del glicerol en las películas se ve bastante disminuido, hasta en un 80% en algunos casos.

Al igual que las soluciones acuosas de PVA+ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+glicerol, para este caso las soluciones de de PVA+ K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub> +glicerol también se ven afectadas por la inclusión del glicerol, estas variaciones se muestran a continuación en

la siguiente figura. Las variaciones de pH son proporcionales a la concentración de  $K_2Cr_2O_2$ .

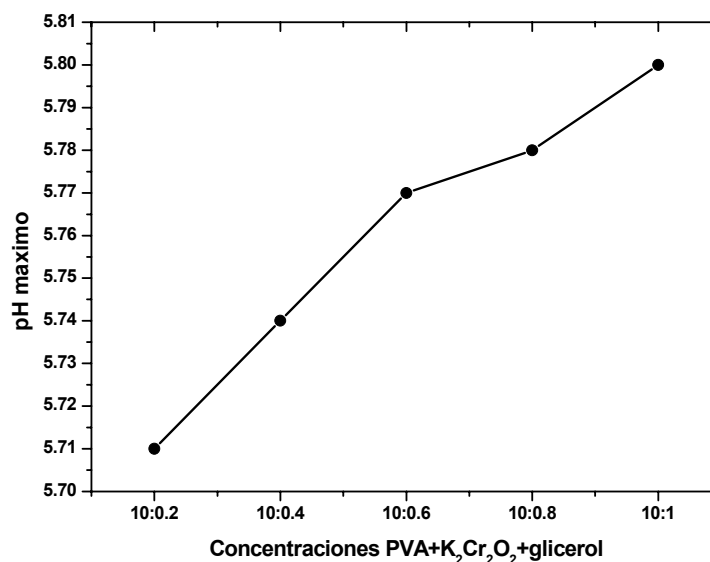


Figura 3.33- Valores de pH máxima para cada concentración de PVA+  $K_2Cr_2O_2$  +glicerol.

Al igual que todas las películas preparadas con las diferentes soluciones acuosas, en este caso también se utiliza el mismo procedimiento bajo las mismas condiciones de laboratorio.

El grabado holográfico también se lleva a cabo utilizando el mismo arreglo holográfico de las pruebas anteriores (figura 3.4), y bajo las mismas condiciones. De la misma manera, la película fotosensible se coloca perpendicularmente al punto de interferencia y expuesta desde 30 segundos hasta 8 minutos, con pasos de 30 segundos.

También para este caso, el ángulo entre los haces es de 26 grados y representa un periodo de 1000 líneas por milímetro aproximadamente. La energía de exposición en el punto de interferencia es de  $4.80 \times 10^{-6}$  [W/cm<sup>2</sup>].

Los resultados de las eficiencias de difracción obtenidas para este tipo de películas se presentan en la siguiente figura 3.37. Y también en esta figura se puede hacer la comparación de los resultados obtenidos en eficiencias de difracción de estas películas con y sin glicerol. La eficiencia de difracción con las soluciones incluyendo el glicerol se ve bastante disminuida hasta en un 80%.

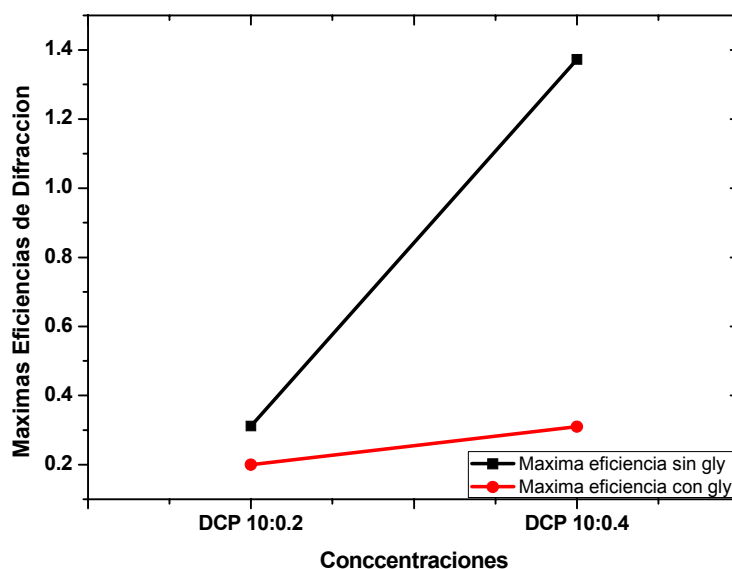


Figura 3.34.- Comparación de las máximas eficiencias de difracción de PVA+PVA+K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sin y con glicerol, por concentraciones.

Para todos los casos, se puede observar que la eficiencia se ve bastante disminuida al incluirle glicerol a las películas. La reacción que tiene el glicerol dentro de la red polimérica del PVA no es la misma que si se tratase de grenetina, como ya se menciona en la literatura reportada [3.11].

La razón de la inclusión del glicerol en las películas para grabado holográfico, en realidad tiene otro fin más que aumentar la eficiencia de difracción, en el siguiente capítulo se mostrará con mayor detalle la finalidad de su inclusión.

---

## Referencias

- [3.1]** Claire Darraud, et. al. "Refractive-index modifications of some polymeric materials by ion beams", *Applied Optics*, Vol.**33**, No. 16, 1994.
- [3.2]** M. Barikani, et. al. "Dichromated polyvinyl alcohol for real-time hologram recording: Effect oh humidity", *Optical Materials*, **4**, 477-485 (1995).
- [3.3]** S. Patachia, M. rinja, L. Isac, "Some methods for doping poly(vinyl alcohol hydrogels [PVA-HG]", *Rom. Journ. Phys.*, Vol. 51, Nos. 1-2, P 253-262, Bucharest, 2006.
- [3.4]** Gurusamy Manivannan, et. al. "Computer-generated holograms on a metal ion-doped polymer system: contact copying", *Applied Optics*, Vol. 33, No. 16, (1994).
- [3.5]** E.L. Ponce-Lee, A. Olivares-Pérez, I. Fuentes-Tapia, "Sugar (sucrose) holograms", *Optical Materials* **26**, 5–10 (2004).
- [3.6]** Hernández-Garay, M. P., Calixte, L., Olivares-Pérez, A., et al., "Holograms using PVA doped with  $\text{CoCl}_2$  as conductor polymer," *Proceedings of SPIE* Vol. **6136**, 613613 (2006).
- [3.7]** Hernández-Garay, M.P., Calixte, L., Olivares-Pérez, A., et. al. "Holograms using PVA doped with  $\text{CoCl}_2$  as conductor polymer "Proceeding of SPIE Vol. 6136, 613613 (2006).
- [3.8]** L. Solymar and D.J. Cooke, "Volume Holography and Volume Gatings", University of Oxford, (1981).
- [3.9]** Herwing Kogelnik, "Couple wave theory for thick Hologram gratings", the bell system technical journal, Volume 48, No. 9, (November 1969).



**[3.10]** Lijun Mao, Syed Imam, Sherald Gordon, Patrizia Cinelli, and Emo Chiellini, “Extruded Cornstarch–Glycerol–Polyvinyl Alcohol Blends: Mechanical Properties, Morphology, and Biodegradability”, *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 8, No. 4, October 2000 (q 2002).

**[3.11]** V. Romero-Arellano, C. Solano y G. Martínez-Ponce, “Gelatina dicromatada modificada para incrementar su resistencia a la humedad”, *REVISTA MEXICANA DE FISICA* 52 (2) 99–103, 2006.

## **CAPITULO 4**

### **CONDUCTIVIDAD EN LAS PELICULAS PARA REGISTRO HOLOGRÁFICO**

#### **Introducción**

Como ya se ha mencionado, existen películas mezcladas con polímeros y metales de valencia, las cuales representan una nueva clase de materiales orgánicos con aplicaciones en la tecnología de procesamiento de datos ópticos. Sus parámetros ópticos son muy dependientes de la configuración electrónica de cada material. Si se desea obtener materiales con propiedades ópticas es necesario entender y controlar los mecanismos electrónicos envueltos en cada proceso.

En el capítulo anterior se pudo observar las diferencias cualitativas y cuantitativas de las películas para grabado holográfico y la diferencia de éstas respecto a la eficiencia de difracción cuando se les incluyó glicerina.

La glicerina en las soluciones acuosas no provoca cambios drásticos de los cuales varíen las soluciones considerablemente.

Sin embargo, al preparar las películas y por la inclusión del glicerol en ellas, estas aumentan de espesor, pero además tienen la característica de ser películas conductoras. Cada una de ellas tiene características como si se tratara de un polímero conductor, el glicerol les permite a cada película

capturar moléculas de agua, que por su característica polar le da a la película esta característica conductora.

La conductividad de cada película está determinada por el tipo de cloruro metálico y por la proporción de éste en la película. Una característica importante que se determina en este tipo de películas es la resistividad de superficie (SR, Surface Resistivity por sus siglas en inglés), la cual nos referiremos a ella como SR por su nombre en inglés. La resistividad de superficie es una prueba que se realiza en películas, ya que son materiales que no tienen una constitución sólida y homogénea, se obtiene la resistividad ya sea De superficie o de volumen promedio del medio. A continuación se describe con mayor detalle este tipo de prueba.

#### **4.1 Resistividad de Superficie (SR)**

La resistividad de superficie (SR) es una prueba eléctrica basada en la norma CMT E042 de Cabot® (norma IEC 167). Para realizar este tipo de prueba es muy importante la geometría, el tamaño de los electrodos y el espesor de la película. Con la ayuda de un multímetro convencional se obtiene lecturas en tiempo real y con ayuda del software adecuado, se obtiene la resistencia de la película en el tiempo con lecturas en tiempo real

Con este parámetro nosotros podemos posteriormente obtener la resistividad de superficie para cada caso.

En la figura 4.1 se muestra esquemáticamente como es el modelo físico que utilizamos para obtener la resistividad de superficie para cada película.

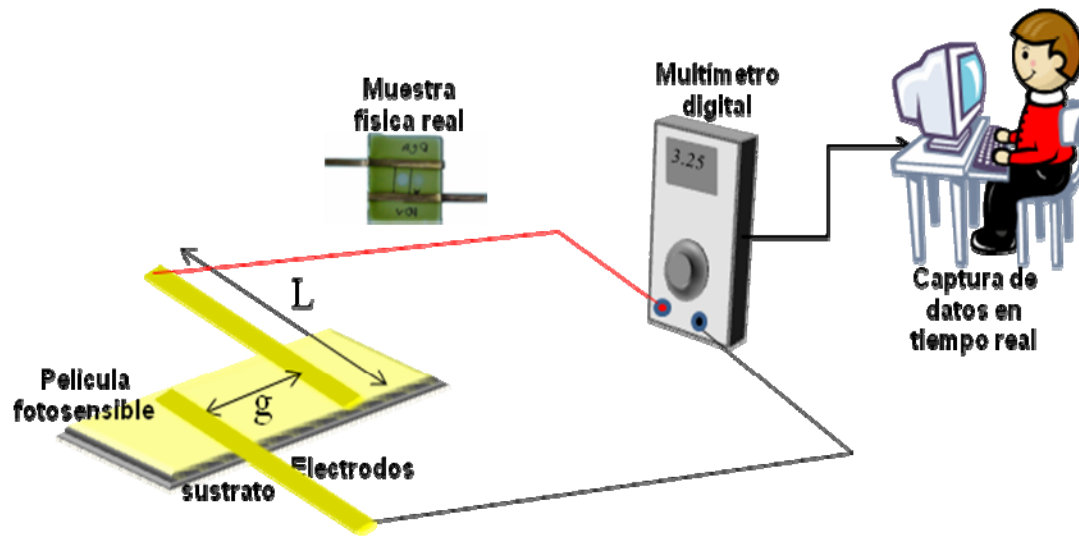


Figura 4.1.- Modelo físico utilizado para obtener la resistividad de superficie de cada película.

La resistividad de superficie está definida como:

$$SR=R*L/g , \quad (4.1)$$

donde:

$SR$ = Resistividad de superficie [Ohms / sq]

$R$ = Resistencia del material al flujo eléctrico (Ohm)

$L$  = Longitud del electrodo (cm)

$g$  = Distancia entre los electrodos [cm]

Siguiendo el modelo físico que se presenta en la figura 4.1 se calcula la resistividad de superficie para cada una de las películas registrando la resistencia en tiempo real de las diferentes películas en el tiempo.

A continuación se muestran las curvas obtenidas de la resistividad de superficie para cada tipo de película, en función de la concentración para cada caso.

#### 4.1.1 Resistividad de Superficie de las películas formadas por PVA + FeCl<sub>3</sub> + glicerol

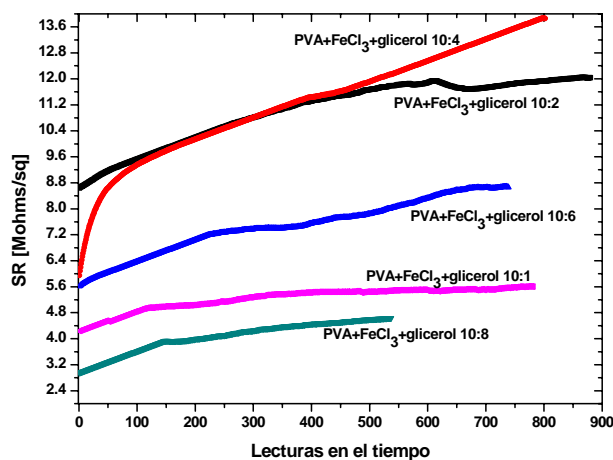


Figura 4.2.- Resistividad de superficie en el tiempo de las películas PVA+FeCl<sub>3</sub>+glicerol en función a la concentración de FeCl<sub>3</sub>.

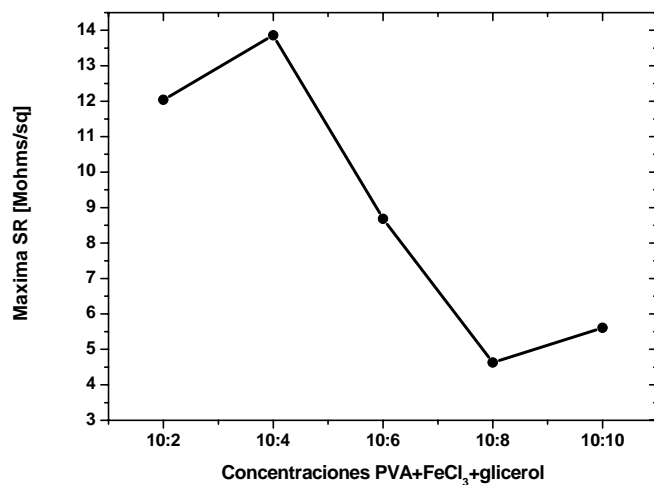


Figura 4.3.- Resistividad de superficie máxima de las películas PVA+FeCl<sub>3</sub>+glicerol en función a la concentración de FeCl<sub>3</sub>.

#### 4.1.2 Resistividad de Superficie de las películas formadas con PVA + CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O + glicerol

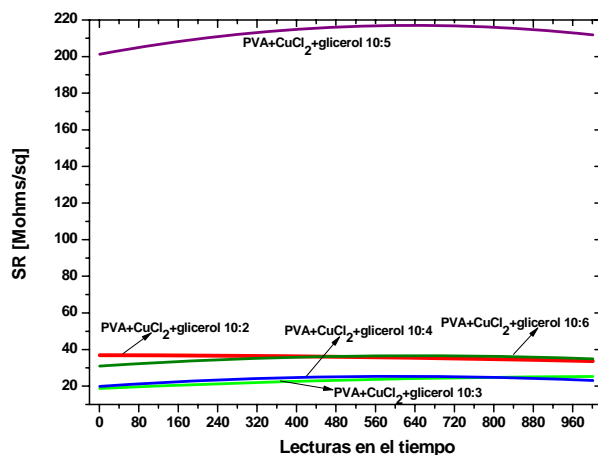


Figura 4.4.- Resistividad de superficie en el tiempo de las películas PVA+CuCl<sub>2</sub>+glicerol en función a la concentración de CuCl<sub>2</sub>.

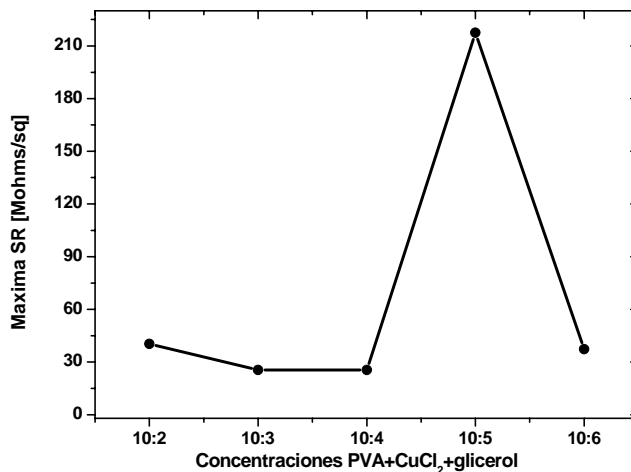


Figura 4.5.- Resistividad de superficie máxima de las películas PVA+CuCl<sub>2</sub>+glicerol en función a la concentración de CuCl<sub>2</sub>.

#### 4.1.3 Resistividad de Superficie de las películas formadas con PVA + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + glicerol y PVA + K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + glicerol

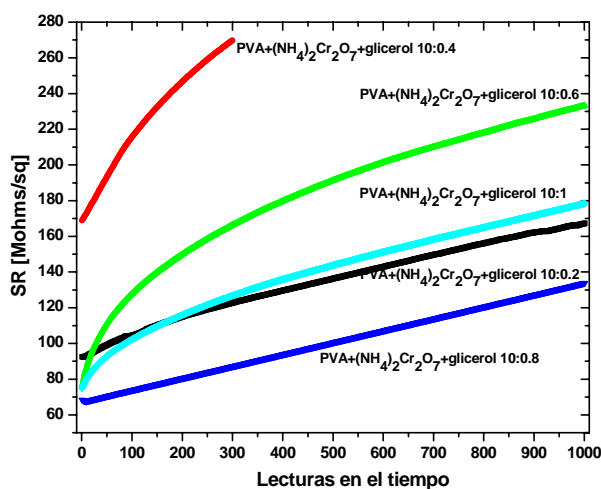


Figura 4.6.- Resistividad de superficie en el tiempo, de las películas PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+glicerol en función a la concentración de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

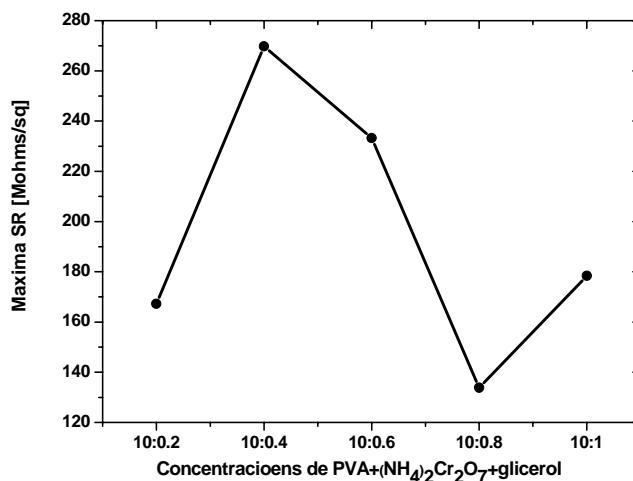


Figura 4.7.- Resistividad de superficie máxima de las películas PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+glicerol en función a la concentración de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

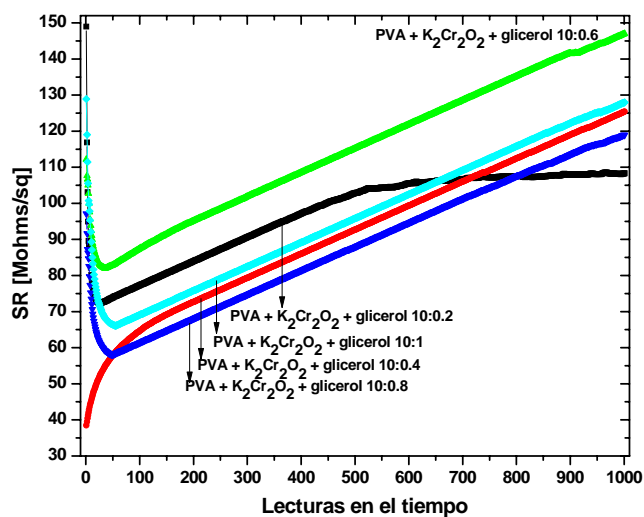


Figura 4.8.- Resistividad de superficie en el tiempo, de las películas PVA+K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+glicerol en función a la concentración de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



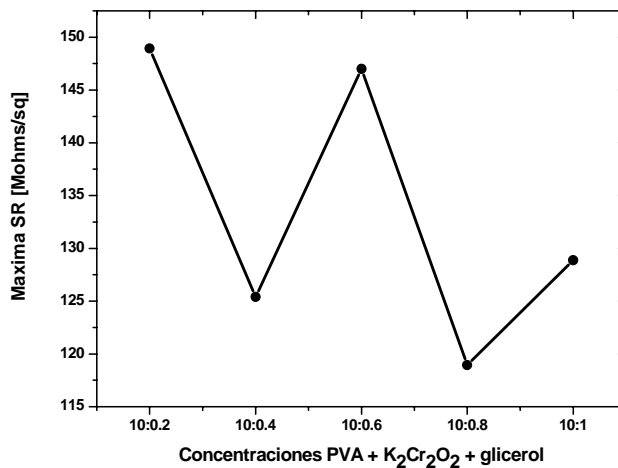


Figura 4.9.- Resistividad de superficie máxima de las películas PVA+K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+glicerol en función a la concentración de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 4.1.4 Resistividad de Superficie de las películas formadas con PVA + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + SM + glicerol

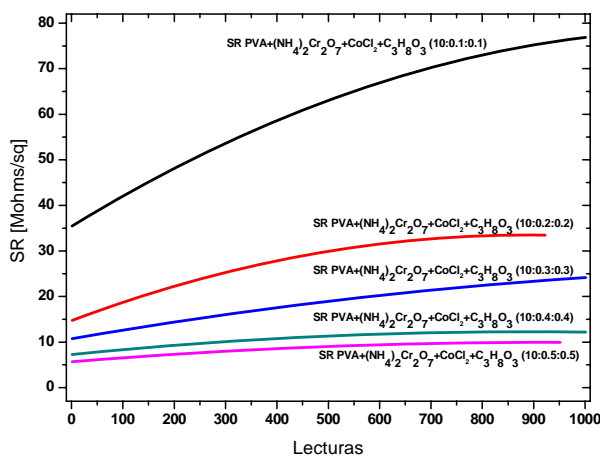


Figura 4.10.- Resistividad de superficie en el tiempo de las películas PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+CoCl<sub>2</sub>+glicerol en función a la concentración de CoCl<sub>2</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

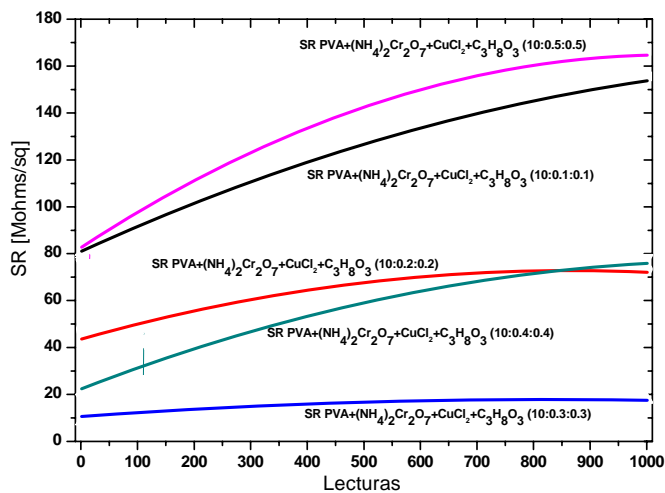


Figura 4.11.- Resistividad de superficie en el tiempo de las películas PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+CuCl<sub>2</sub>+glicerol en función a la concentración de CuCl<sub>2</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

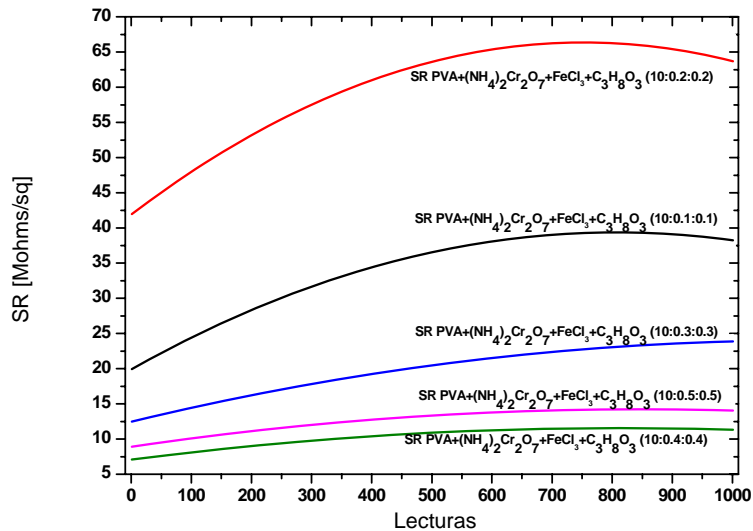


Figura 4.12.- Resistividad de superficie en el tiempo de las películas PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+FeCl<sub>3</sub>+glicerol en función a la concentración de FeCl<sub>3</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

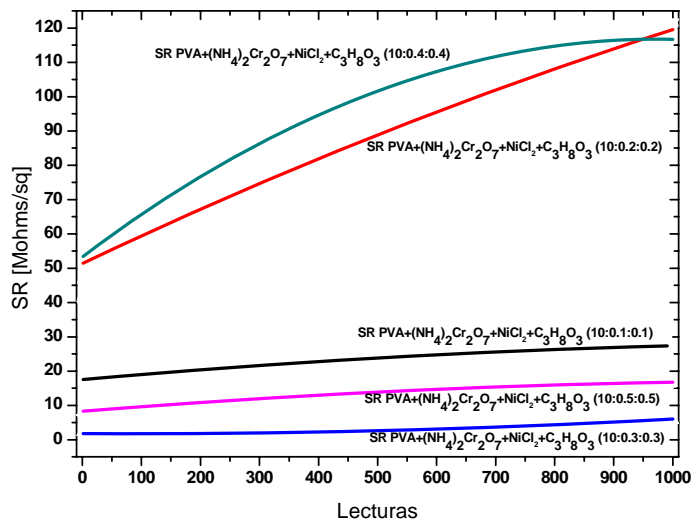


Figura 4.13.- Resistividad de superficie en el tiempo de las películas PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+NiCl<sub>2</sub>+glicerol en función a la concentración de NiCl<sub>2</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

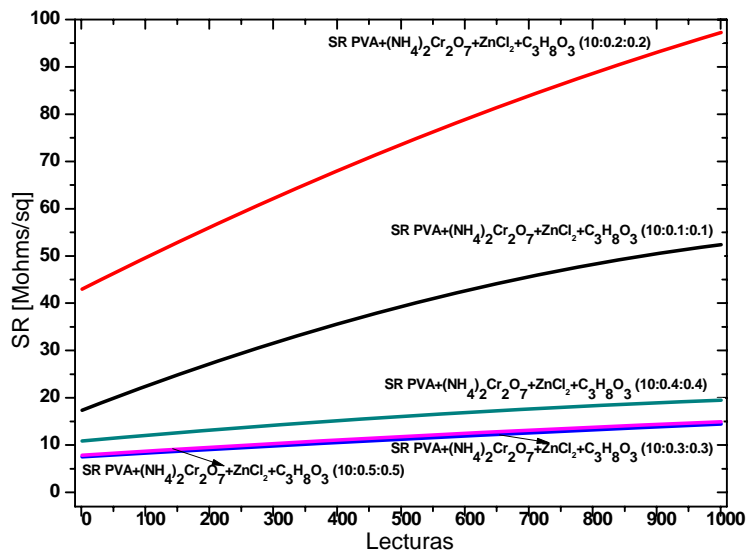


Figura 4.14.- Resistividad de superficie en el tiempo de las películas PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+ZnCl<sub>2</sub>+glicerol en función a la concentración de ZnCl<sub>2</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Después de haber realizado las diferentes lecturas de resistividad de superficie para cada película y en función de su concentración, se llegó al acuerdo de usar la concentración de (10:0.5:0.5) en todos los casos, que corresponde al 5% del cloruro metálico y el 5% del dicromato de amonio. Por lo que en la siguiente figura se muestran los valores máximos de SR obtenidos para cada película pero con la concentración (10:0.5:0.5).

Serán con estas concentraciones que se realizarán las siguientes pruebas experimentales, es decir la obtención de la resistividad de volumen y el grabado holográfico con voltaje aplicado.

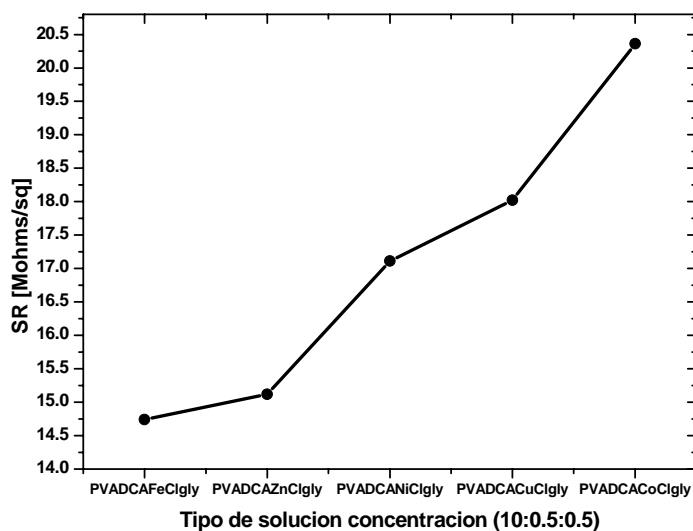


Figura 4.15.- Resistividad de superficie máxima de las películas PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+SM+glicerol para las concentraciones de 10:0.5:0.5.

De las curvas de SR obtenidas para cada película podemos observar que la resistividad de cada película disminuye proporcionalmente cuando se aumenta la concentración del cloruro metálico. Llegamos a la conclusión de

que después de haber realizado esta prueba de SR lo más conveniente es utilizar solamente las concentraciones y películas formadas con (10:0.5:5).

Lo que se requiere ahora es saber cómo es el comportamiento de las películas por si solas, cuando se le aplica una diferencia de potencial. Para esta prueba es necesario obtener la resistividad de volumen (VR Volumen Resistivity por su nombre en inglés) la cual denominaremos como VR.

De la figura 6.15 se puede observar que las películas formadas con PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+FeCl<sub>3</sub>+glicerol es la mas conductora o lo que es lo mismo, son las películas con menor resistividad de superficie (SR).

## 4.2 Resistividad de Volumen (VR)

La resistividad de volumen (VR) se obtiene tomando como referencia la norma ASTM D4496, y es calculada en función de la geometría de los electrodos y de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$VR = \frac{V * A}{I * d} \quad , \quad (4.2)$$

donde:

VR = Resistividad de Volumen (Ohms.cm)

V = Diferencia de potencial entre los electrodos (Volts)

A = Área de la muestra perpendicular al flujo de la corriente (cm<sup>2</sup>)

definida como:

W= Ancho de la película

t = Espesor de la película

I= Corriente que viaja a través de la película

d= Distancia entre los electrodos donde se mide el voltaje

En la siguiente figura se muestra el modelo físico utilizado para obtener la VR de cada películas al aplicarle una diferencia de potencial

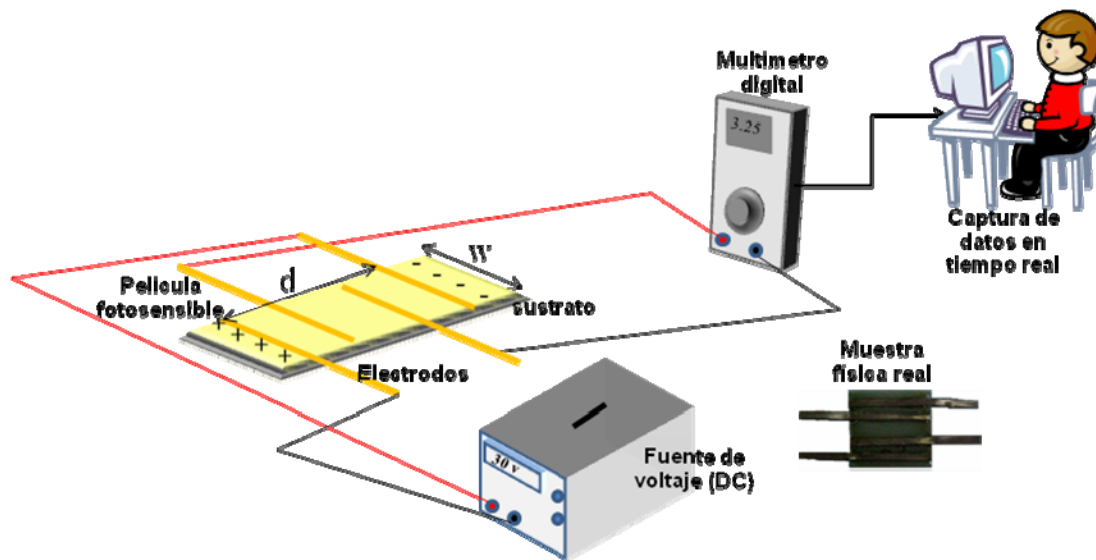


Figura 4.16.- Modelo físico utilizado para obtener la resistividad de volumen de cada película.

Como ya nos pudimos percatar, la resistividad de superficie está en función de las concentraciones, es decir, entre más cantidad de cloruro metálico o dicromato se tenga la resistividad de superficie disminuye y por lo tanto es más conductora la película.

Como uno de los objetivos que se tiene planteado es que las películas sean lo más conductoras posibles, se llegó al acuerdo de usar solamente las películas con las concentraciones de 10:0.5:0.5, que son por lo general y en casi todos los casos las películas con mayor conductividad.

Siguiendo este precepto y para llevar a cabo la prueba experimental de obtener la resistividad de volumen para cada película se usan las películas con estas concentraciones, es decir 10:0.5:0.5.

La prueba de resistividad de volumen, consiste en tomar la lectura en tiempo real de la corriente que se genera en cada película cuando se le aplica un diferencial de potencial a ésta. Al igual que cuando se obtuvo la resistividad

de superficie, para hacer esta prueba experimental se hace uso de un multímetro y el software asociado, las lecturas se hacen en tiempo real.

Se espera que por la característica conductora de las películas éstas respondan a la diferencial de potencial que se aplique, se tiene la hipótesis de que la manera en como reaccione la película a la diferencia de potencial estará en función al tipo de cloruro metálico del que se trate. O la combinación que se genere entre el cloruro metálico y el dicromato incluido en cada película.

Los resultados de esta prueba experimental se presentan a continuación y para cada caso.

#### 4.2.1 Resistividad de Volumen de las películas formadas con PVA + $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + $\text{CoCl}_2$ + glicerol

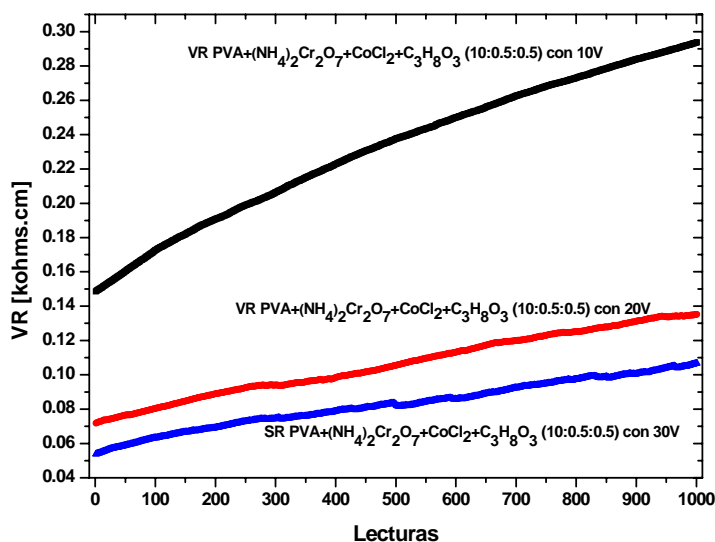


Figura 4.17.- Resistividad de volumen de las películas formadas con PVA +  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  +  $\text{CoCl}_2$  + glicerol.

### 4.2.2 Resistividad de Volumen de las películas formadas con PVA + $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + $\text{CuCl}_2$ + glicerol

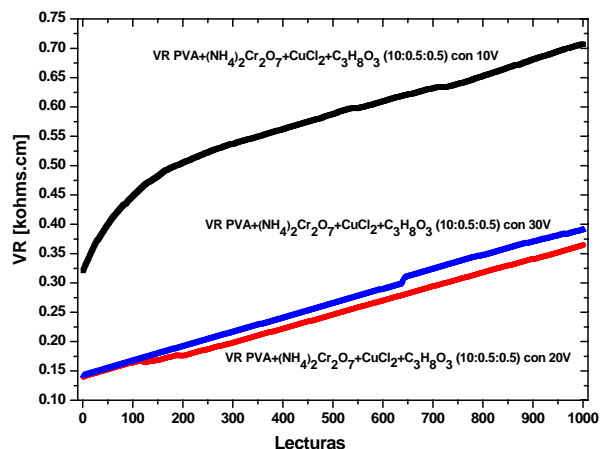


Figura 4.18.- Resistividad de volumen de las películas formadas con PVA +  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  +  $\text{CuCl}_2$  + glicerol.

### 4.2.3 Resistividad de Volumen de las películas formadas con PVA + $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + $\text{FeCl}_3$ + glicerol

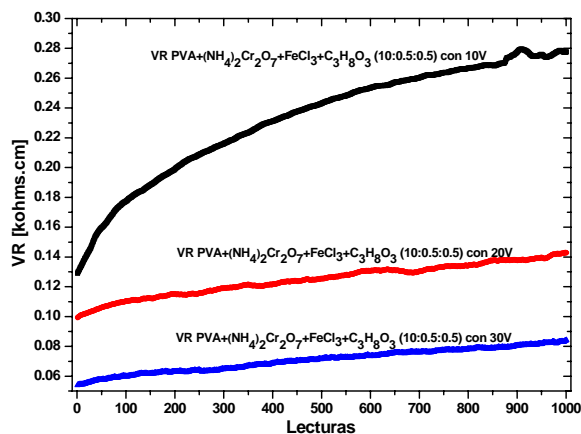


Figura 4.19.- Resistividad de volumen de las películas formadas con PVA +  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  +  $\text{FeCl}_3$  + glicerol.



#### 4.2.4 Resistividad de Volumen de las películas formadas con PVA + $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + $\text{NiCl}_2$ + glicerol

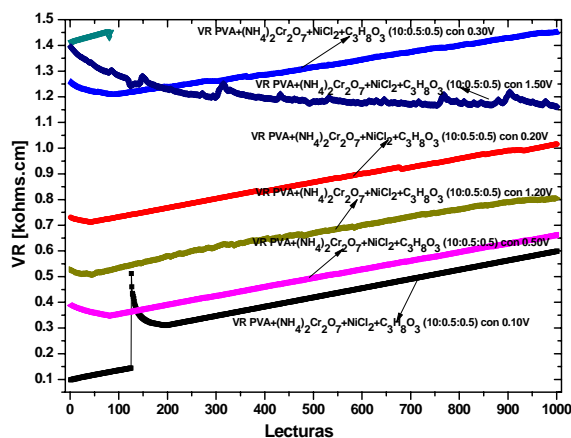


Figura 4.20.- Resistividad de volumen de las películas formadas con PVA +  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  +  $\text{NiCl}_2$  + glicerol.

#### 4.2.5 Resistividad de Volumen de las películas formadas con PVA + $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + $\text{ZnCl}_2$ + glicerol

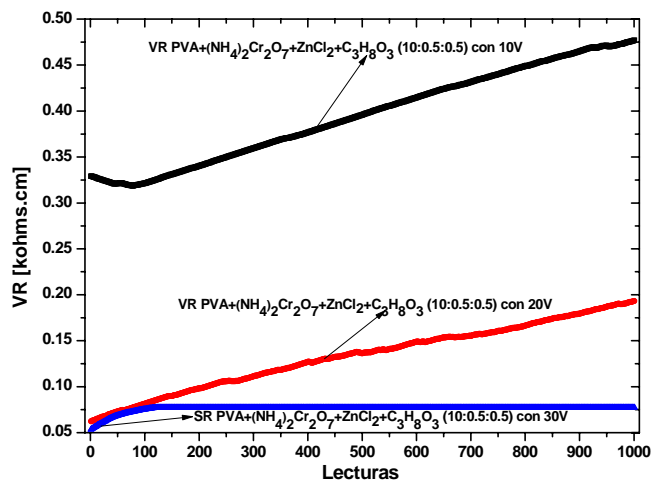


Figura 4.21.- Resistividad de volumen de las películas formadas con PVA +  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  +  $\text{ZnCl}_2$  + glicerol.

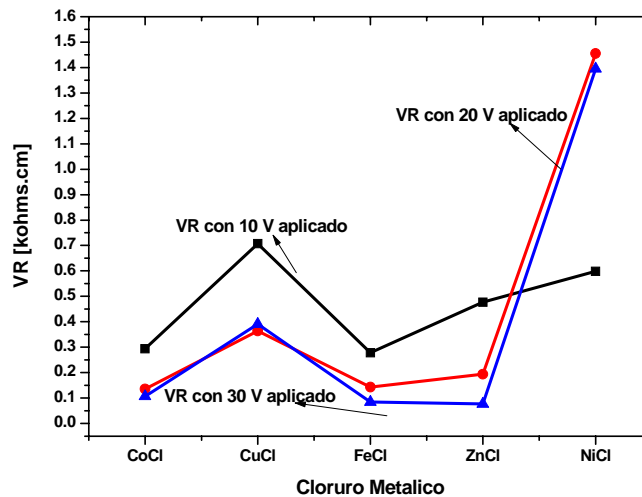


Figura 4.22.- Máxima resistividad de volumen de las diferentes películas con concentración de 10:0.5:0.5.

La figura 6.22 muestra en forma resumida los valores máximos de VR para cada caso del cloruro metálico. Se puede observar las variaciones de VR cuando se le aplica una diferencia de potencial (10V, 20V y 30V).

Con 30 V aplicado a las diferentes películas la VR es menor a excepción del NiCl<sub>2</sub>. En el trabajo experimental se ha buscado a las películas que tengan menor resistividad de volumen y el voltaje que se le pueda aplicar para encontrarla. Los resultados mas favorables son el aplicar 30V a cada película, de esta manera es menor la VR resultante y lo que implica es tener mayor conductividad en las películas.

### 4.3 Grabado holográfico de películas formadas con PVA + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + SM + glicerol

Antes de realizar las pruebas de las películas con glicerol y voltaje aplicado, se prepararon películas para ser grabadas con variaciones de tiempo que van de 0.5 seg a 8 minutos con periodos de 30 segundos, bajo las mismas

condiciones. A continuación se muestran los resultados obtenidos de las eficiencias máximas para cada tipo de película.

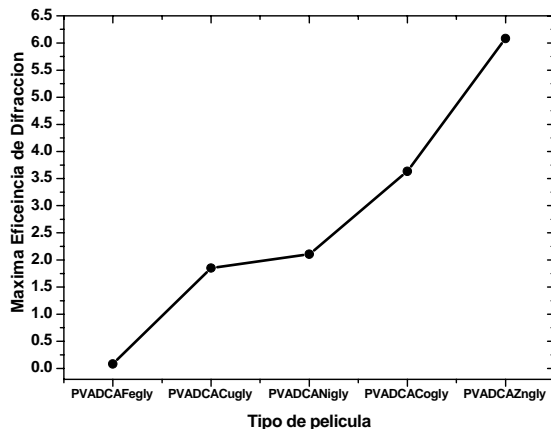


Figura 4.23.- Eficiencias máximas de películas con PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+SM+glicerol

En la siguiente figura 4.24, se puede ver mejor los mismos resultados que la figura 4.23, en donde se muestra las eficiencias máximas en función al tiempo de exposición y el tipo de solución.

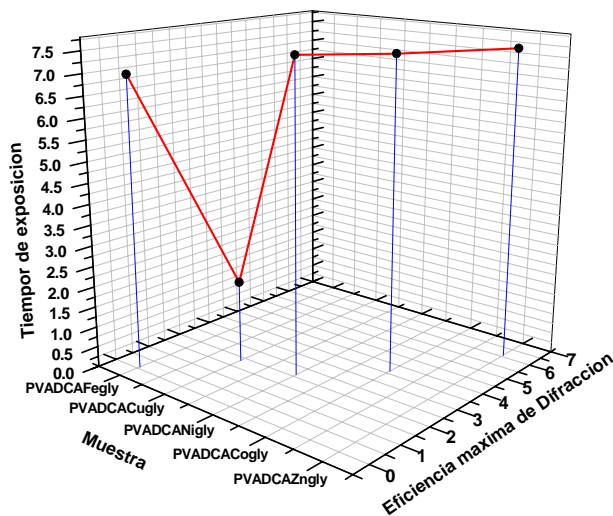


Figura 4.24.- Eficiencias máximas de películas con PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+SM+glicerol en función al tiempo de exposición y concentración.

#### 4.4 Grabado holográfico de películas formadas con PVA + $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + SM + glicerol con voltaje aplicado

Para realizar esta prueba se utiliza el mismo arreglo óptico que se ha utilizado a lo largo de todo el desarrollo experimental, pero para este caso en el momento de realizar el proceso de grabado se aplica una diferencia de potencial a la película por medio de electrodos, como se muestra en la siguiente figura.

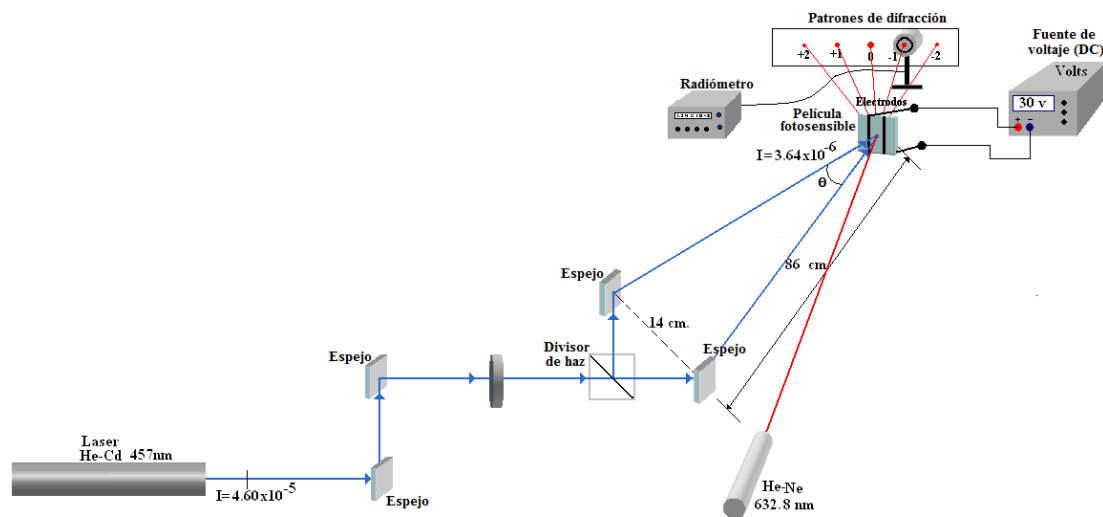


Figura 4.25.- Arreglo óptico para la aplicación de la diferencia de potencial a las películas en el momento de realizar el grabado holográfico.

Se aplica una diferencia de potencial de 30 volt de una fuente de corriente directa a cada película por medio de los electrodos de cobre, el proceso de grabado se realiza bajo las mismas condiciones y con el mismo procedimiento. El voltaje esta permanente durante el tiempo que se está grabando la rejilla. Se hace la reconstrucción de la rejilla que se está formando en tiempo real, con un láser rojo He-Ne de 632.8nm, por lo que se

puede medir la intensidad del primer orden (+1) del patrón de difracción reconstruido en el momento.

Primeramente se monitorea la variación (en el tiempo) de la intensidad del primer orden obtenido en el momento del grabado sin voltaje. Posteriormente se monitorea de la misma manera la variación de la intensidad del primer orden en el momento del grabado con voltaje aplicado.

Los resultados que a continuación se muestran son las eficiencias obtenidas para cada tipo de película, con y sin voltaje aplicado, se puede hacer la comparación de las variaciones que se obtienen en eficiencia para los dos casos.

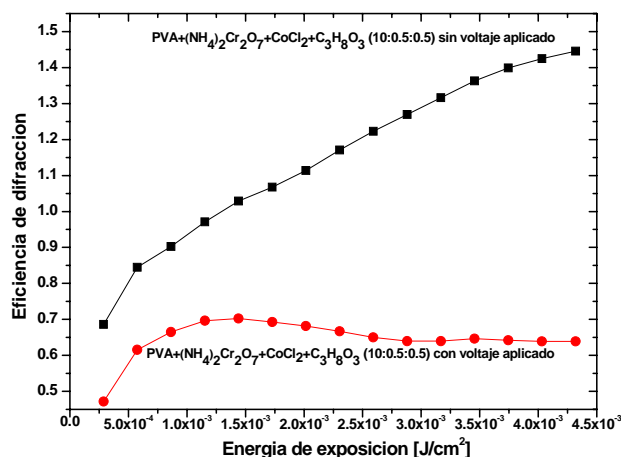


Figura 4.26.-Variación de la eficiencia de difracción en el grabado holográfico en tiempo real para la película PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+CoCl<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> con y sin voltaje aplicado

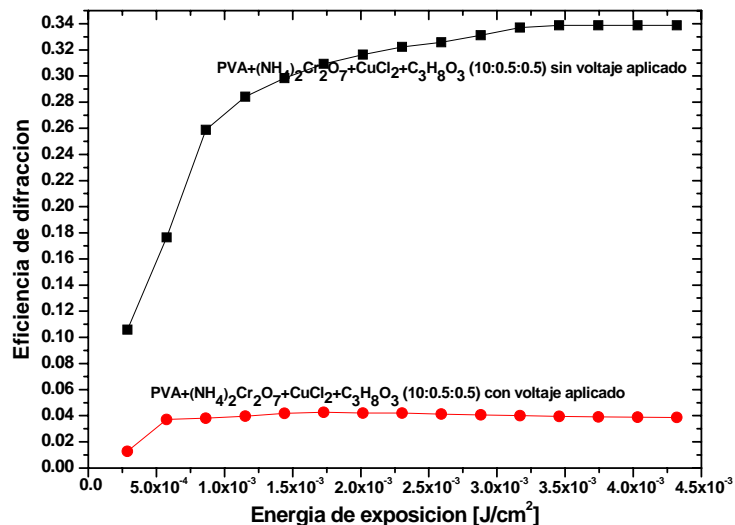


Figura 4.27.-Variación de la eficiencia de difracción en el grabado holográfico en tiempo real para la película PVA+(NH₄)₂Cr₂O₇+CuCl₂+C₃H₈O₃ con y sin voltaje aplicado

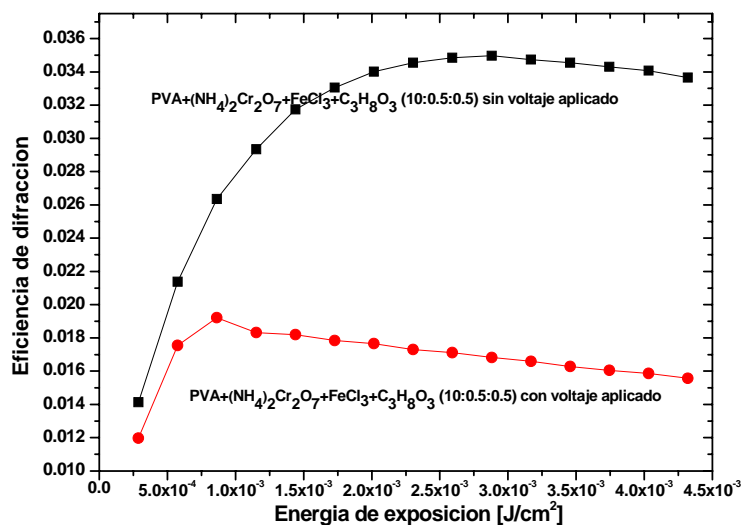


Figura 4.28.-Variación de la eficiencia de difracción en el grabado holográfico en tiempo real para la película PVA+(NH₄)₂Cr₂O₇+FeCl₂+C₃H₈O₃ con y sin voltaje aplicado

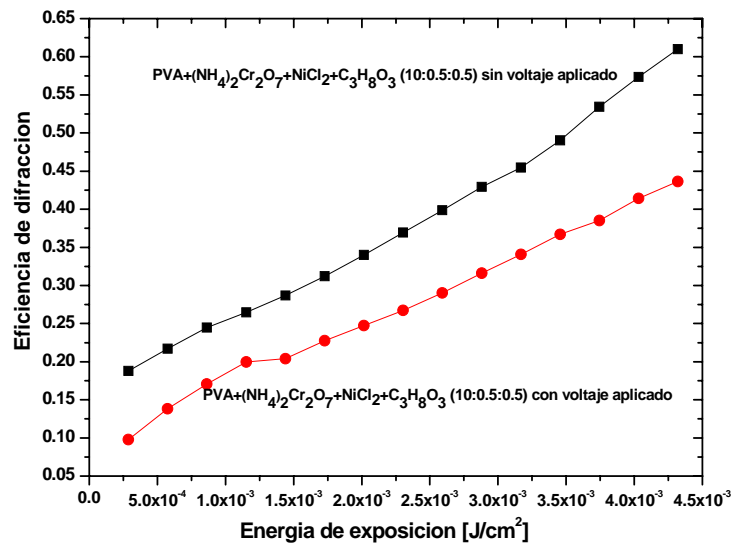


Figura 4.29.-Variación de la eficiencia de difracción en el grabado holográfico en tiempo real para la película PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+NiCl<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> con y sin voltaje aplicado

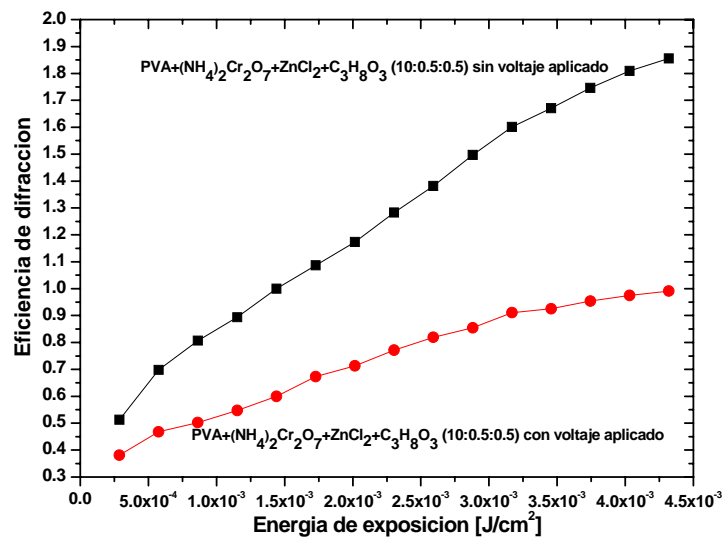


Figura 4.30.-Variación de la eficiencia de difracción en el grabado holográfico en tiempo real para la película PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+ZnCl<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> con y sin voltaje aplicado

Se realizó una lectura de la eficiencia de difracción de las películas grabadas 48 horas después de realizar el grabado holográfico, con el objetivo de verificar si habría alguna diferencia en eficiencia tanto del spot grabado con voltaje y el spot grabado sin voltaje y respecto al tiempo para ambos casos. Los resultados que se obtuvieron se presentan a continuación en la siguiente figura.

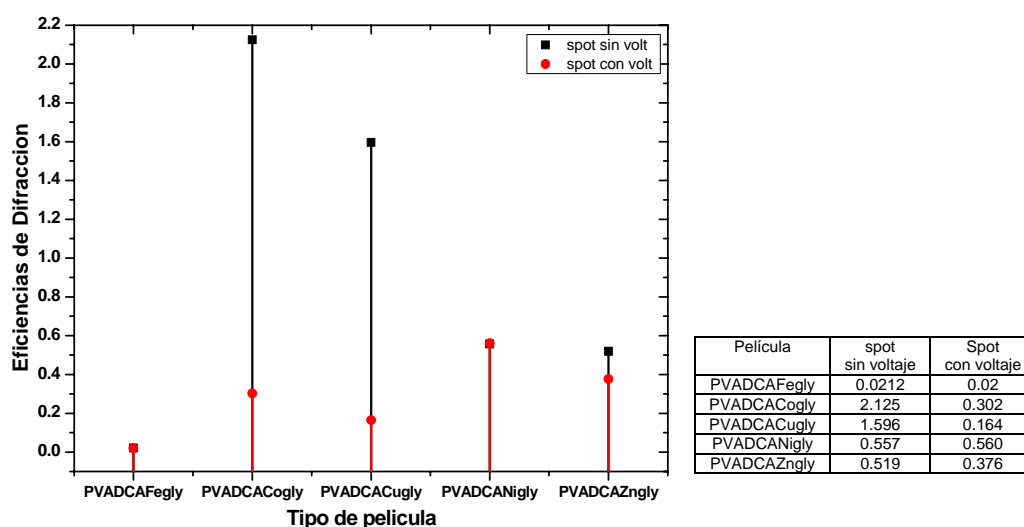


Figura 4.31.- Lectura de spot de  $PVA(NH_4)_2Cr_2O_7+SM+C_3H_3O_3$  grabadas con voltaje y sin voltaje, medidas dos días después de ser grabado

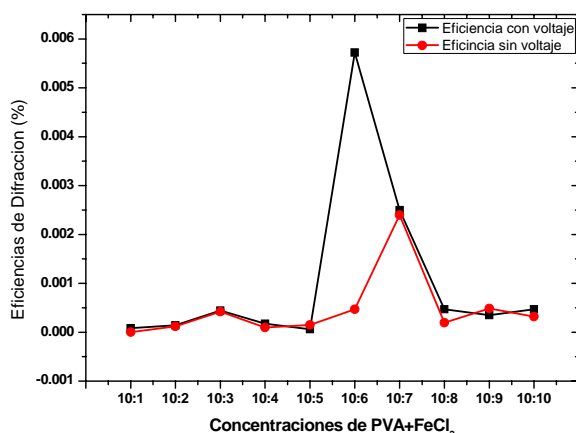
Los mejores resultados obtenidos en eficiencia de difracción después de pasar 48 horas se encuentran en las películas formadas con el  $CoCl_2$  teniendo la mejor eficiencia en el spot sin voltaje aplicado. Para el caso de la película con  $FeCl_3$  no se ve afectada respecto a la eficiencia de difracción en el tiempo, las eficiencias obtenidas tanto para el spot con voltaje como para el spot sin voltaje son muy cercanas, para esta película no importó el que haya sido afectada por voltaje o sin él, lo mismo ocurrió para las películas con el  $NiCl_2$ . Pero para las otras películas el hecho de haberles aplicado



voltaje en el momento del grabado si les afectó en el tiempo y se ve reflejado con los resultados de las eficiencias obtenidos 48 horas después.

#### 4.5 Grabado holográfico de películas formadas con PVA + FeCl<sub>3</sub> + glicerol con y sin voltaje aplicado

Se realizó el grabado de las películas de PVA + FeCl<sub>3</sub> + glicerol variando la concentración del Fe, con voltaje aplicado, las lecturas se realizaron en tiempo real durante 15 minutos, siguiendo la misma metodología bajo las mismas condiciones. A continuación se muestran los resultados obtenidos de las eficiencias máximas para cada tipo de película.

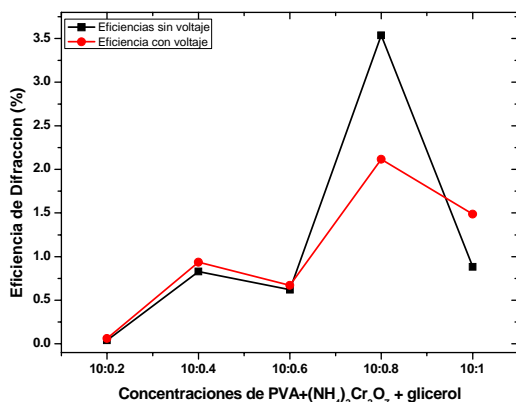


Concentración	Eficiencia con voltaje	Eficiencia sin voltaje
10:1	$8.1 \times 10^{-5}$	$7.7 \times 10^{-7}$
10:2	$1.4 \times 10^{-4}$	$1.22 \times 10^{-4}$
10:3	$4.44 \times 10^{-4}$	$4.19 \times 10^{-4}$
10:4	$1.75 \times 10^{-4}$	$9.34 \times 10^{-5}$
10:5	$6.2 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-4}$
10:6	0.00572	$4.69 \times 10^{-4}$
10:7	0.0025	0.0024
10:8	$4.68 \times 10^{-4}$	$1.97 \times 10^{-4}$
10:9	$3.48 \times 10^{-4}$	$4.88 \times 10^{-4}$
10:10	$4.68 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-4}$

Fi

gura 4.32.-Variación de la eficiencia de difracción en el grabado holográfico en tiempo real a diferentes concentraciones de la película PVA+FeCl<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub> con y sin voltaje aplicado

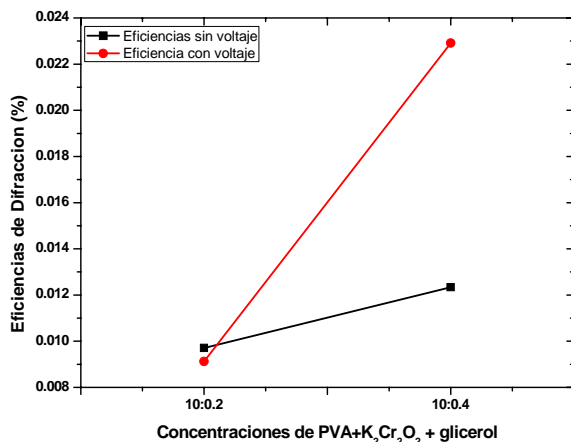
### 4.6 Grabado holográfico de películas formadas con PVA + $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + glicerol con y sin voltaje aplicado



Concentración	Eficiencia con voltaje	Eficiencia sin voltaje
10:0.2	0.0398	0.061
10:0.4	0.829	0.935
10:0.6	0.621	0.67
10:0.8	3.537	2.115
10:1	0.883	1.488

Figura 4.33.-Variación de la eficiencia de difracción en el grabado holográfico en tiempo real a diferentes concentraciones de la película PVA+ $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  +  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3$  con y sin voltaje aplicado

### 4.7 Grabado holográfico de películas formadas con PVA + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + glicerol con y sin voltaje aplicado



Concentración	Eficiencia con voltaje	Eficiencia sin voltaje
10:0.2	0.0097	0.0091
10:0.4	0.0229	0.0123

Figura 4.34.-Variación de la eficiencia de difracción en el grabado holográfico en tiempo real a diferentes concentraciones de la película PVA+ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  +  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3$  con y sin voltaje aplicado

## Conclusiones del capítulo 4

En el capítulo 5 se pudo observar las diferencias cualitativas y cuantitativas de las películas para grabado holográfico y la diferencia de éstas respecto a la eficiencia de difracción cuando se les incluyó glicerina.

En este capítulo 6 se caracterizaron eléctricamente las películas con glicerol, las cuales tienen la característica de ser películas conductoras. El glicerol les permite a cada película capturar moléculas de agua, que por su característica polar le da a la película esta característica conductora. Se pudo observar en los resultados que la conductividad de cada película está determinada por el tipo de cloruro metálico y por la proporción de éste. Se determinaron dos características eléctricas importantes en las películas, que para este tipo de material es la resistividad de superficie (SR, Surface Resistivity por sus siglas en inglés) y la resistividad de volumen (VR, Volume Resistivity). Con la resistividad de superficie de cada película se puede calcular el comportamiento de la conductividad de cada una en tiempo real, donde están involucrados varios parámetros determinantes en los resultados. Estos parámetros son la longitud que hay entre cada electrodo, el espesor de la película, la resistencia del material al flujo eléctrico, la cual está a su vez determinada por la proporción del cloruro metálico y el tipo de cloruro que se esté utilizando en cada caso. Además de los parámetros involucrados para la obtención de la resistividad de superficie, en la resistividad de volumen también se debe de tomar en cuenta la diferencia de potencial que se aplica a los electrodos, el área de la muestra o película que es perpendicular al flujo de la corriente que se genera en el medio al aplicarle la diferencia de potencial

En este capítulo se muestran también los resultados que se obtuvieron tanto de SR como de VR, con el objetivo de tener una visión preliminar del comportamiento de cada película al aplicarle una diferencia de potencial antes de ser utilizadas para el grabado holográfico. Con estos resultados se

llegó a la conclusión de hacer la siguiente prueba experimental de grabado holográfico con voltaje aplicado. Para este proceso sólo se llevó a cabo con las películas con concentraciones de 10:0.5:0.5 y aplicándoles una diferencia de potencial de 30 volts.

De esta manera, el siguiente proceso experimental fue el grabado de la rejilla por la mezcla de dos ondas, siguiendo el mismo arreglo óptico y bajo las mismas condiciones de grabado que se ha realizado a lo largo de todo el trabajo de investigación; pero ahora, además en el momento del grabado se le aplica una diferencias de potencial a la película. Los resultados que se obtuvieron pada cada caso se pueden observar en cada una de las figuras que se muestran. La diferencia que hay entre la eficiencia obtenida con y sin voltaje en la mayoría de los casos no es despreciable. La respuesta en eficiencia de difracción se ven afectada por la diferencia de potencial que se le aplica en el proceso. Podemos resumir en la siguiente tabla los resultados obtenidos de las eficiencias de difracción obtenidas para cada película, para los casos de sin voltaje aplicado y con voltaje aplicado.

Solución	Máxima eficiencia de difracción sin voltaje	Máxima eficiencia de difracción con voltaje
PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +CoCl <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	1.45	0.7
PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +CuCl <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	0.34	0.043
PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +FeCl <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	0.035	0.019
PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +NiCl <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	0.60	0.44
PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +ZnCl <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	1.85	1

Tabla 4.1.- Resultados obtenidos de las eficiencias de difracción obtenidas para cada película, para los casos de sin voltaje aplicado y con voltaje aplicado.

En los capítulos 5 y 6, se muestran los resultados gráficos que se obtuvieron en cada proceso experimental que se realizó. En algunos casos se dio una breve explicación del fenómeno que ocurrió, para justificar o explicar lo que sucedía, pero en el siguiente capítulo 7, se muestra una recopilación de los resultados para cada experimento. Y se da la explicación de cada resultado y la razón de éstos.

# CAPITULO 5

## RESUMEN, ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

### 5.1 Introducción

Cuando realizamos el registro de la interferencia de las dos ondas en el medio holográfico, se modifican algunas de sus propiedades ópticas. La intensidad de la interferencia de las dos ondas varía sinusoidalmente con la diferencia de fase entre esas dos ondas en cada punto del espacio. Como ya se ha mencionado, se considera que un holograma es delgado, si el periodo de la red es comparable a su espesor. Para este caso de hologramas, no se registra una estructura de planos paralelos dentro del material, porque éste presenta un espesor menor o igual que la separación que existe entre ellos y sólo aparece una estructura o rejilla superficial como responsable de los procesos difractivos.

De tal manera que cuando se hace la reconstrucción de la rejilla delgada, se obtiene a la salida luz propagándose como un conjunto de direcciones discretas, con su longitud de onda y el periodo superficial de la rejilla.

Para una rejilla de volumen, como la separación de los planos en los que la intensidad de registro es constante es mucho menor que el espesor de la emulsión, y la red periódica registrada está formada por un conjunto de planos paralelos como se muestran en la figura 5.1.

Para este tipo de hologramas sólo para un rango limitado de direcciones de incidencia se obtiene luz a la salida difractada en una dirección distinta a la de la onda incidente. Sólo existe un orden difractado. Las condiciones de

difracción son más restrictivas por que ahora se debe producir la interferencia constructiva de la luz dispersada por un conjunto de planos. Las redes de volumen quedan definidas por la distancia entre planos en los que el índice es constante  $d$  y el vector normal a dichos planos de módulo  $2\pi/d$  que recibe el nombre de vector de la red  $\vec{K}$ , como se muestra en la figura 5.1.

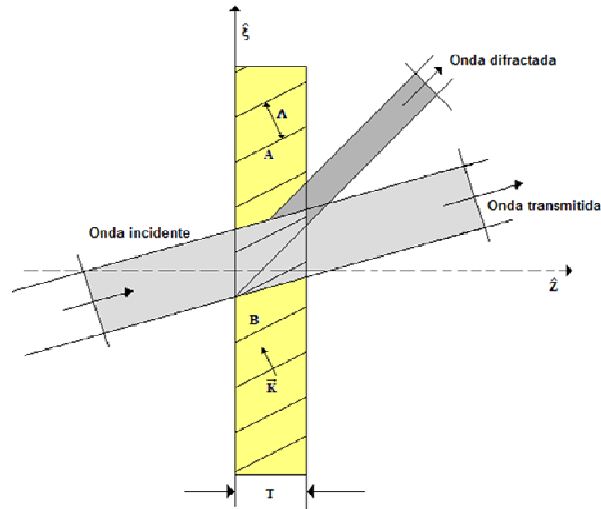


Figura 5.1.- Luz difractada para una red holográfica de volumen.

En estas redes la conductividad y la constante dieléctrica del medio son función de la posición de la red.

La relación entre el periodo de la red  $\Lambda$  (denominada también como  $d$ ) y el espesor del material  $T$  se utiliza como criterio para distinguir dos tipos de rejillas holográficas. Para  $T \gg \Lambda$  se habla de hologramas gruesos, que operan en el régimen de difracción de Bragg. Este régimen se caracteriza por la aparición de un solo orden difractado que emerge de la red junto como el haz incidente. Para  $T \sim \Lambda$  se producen redes holográficas planas que da lugar a varios órdenes difractados (régimen de difracción de Raman-Nath).

De esta manera se define el parámetro  $Q$ , el cual es el criterio más típico que define si una rejilla es de volumen:

$$Q = \frac{2\pi}{\Lambda^2} > 1, \tag{5.1}$$

Donde 
$$L > \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (5.2)$$

El mecanismo de grabado, el cual es el responsable de la creación de la difracción de las rejillas de volumen, puede variar en función de los diferentes materiales holográficos. Durante el grabado la luz incidente interactúa con el medio, alterando algunas propiedades ópticas del material.

Cuando la intensidad del patrón de interferencia modula el índice de refracción del material,  $\Delta n(r)$ , se crea una rejilla de fase, mientras que si hay una modulación en el coeficiente de absorción corresponde a una rejilla de amplitud. Cuando el medio grabado es iluminado con un haz de reconstrucción, con un vector  $K_p$ , una proporción del haz incidente es difractado por la rejilla holográfica. El haz difractado, generalmente podría tener más de un vector de onda incluso para una rejilla de onda plana. Las ondas reconstruidas corresponden a los diferentes órdenes difractados del régimen de difracción del régimen de difracción de la rejilla delgada (o Raman-Nath) y tienen todos vectores de onda los cuales son múltiplos del fundamental. Para rejillas de volumen sin embargo, la eficiencia de difracción la eficiencia es solamente apreciable cuando,  $K_\sigma = K_p - K$ , es decir se satisface la condición de Bragg. Esta propiedad surge de la selectividad de volumen (o Bragg) del medio óptico.

En términos generales se define la eficiencia de difracción de un determinado orden de difracción como el flujo energético que se propaga en esa dirección dividida por el flujo energético incidente. Cuando se mide la energía de las ondas a la salida de una red de volumen y se compara con la luz incidente se comprueba que la energía a la entrada y a la salida no es la misma, ya que parte de ella se pierde en procesos de difusión, absorción y reflexión, si el índice de refracción medio del holograma no coincide con el del medio que le rodea. Para estas rejillas reales se puede calcular distintos tipos de

eficiencias de difracción y hacer incluso un estudio muy amplio al respecto. En nuestro caso solo obtenemos la eficiencia difractiva absoluta, que es la que se obtiene de comparar el flujo en cada orden difractado con el flujo total incidente. Al obtener esta eficiencia se obtiene la cantidad de energía incidente que se consigue realmente difractar en una dirección concreta, teniendo en cuenta todos los procesos que se producen en el holograma, esta eficiencia también es denominada como eficiencia útil.

A continuación se hace el análisis de los resultados que se obtuvieron con las diferentes soluciones con y sin glicerol en cada caso.

## **5.2 Análisis de los resultados obtenidos con las películas fotosensibles formadas por PVA + FeCl<sub>3</sub>, PVA + CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, PVA + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y PVA + K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sin y con glicerol para grabado holográfico**

En la tabla 7.1, se muestran el resumen de los resultados obtenidos para esta primera etapa experimental que se realizó para los diferentes tipos de películas. Se muestran los resultados de sin y con glicerol aplicado en las películas.

### **5.2.1 Como solución acuosa**

- La calidad y características adecuadas que tenga cada una de las películas que se han utilizado como medios para grabado holográfico, está determinada desde su preparación como solución acuosa.
- Como se ha mencionado en el capítulo 4, la afinidad del PVA con el agua depende del grado de polimerización de éste y de su grado de hidrólisis.



- Los diferentes grupos hidroxilo son los causantes de que el PVA tenga una gran afinidad al agua, por lo que si se tienen fuertes enlaces de hidrógeno entre los intra e inter grupos hidróxilo la solubilidad del PVA en el agua disminuye. Aunque los grupos de acetato residual en la estructura del PVA debilita estos enlaces intra e intermoleculares de hidrógeno de los grupos hidroxilo colindantes. La presencia adecuada de estos grupos de acetato incrementa la solubilidad del PVA en el agua. Lo que nos ha permitido manipular perfectamente cada una de las soluciones acuosas para la preparación posterior de las películas y ser grabadas.
- Los cloruros metálicos que se eligieron para realizar las diferentes soluciones acuosas y posteriormente las películas para grabado holográfico tienen elementos de transición y una de sus características es que tienen incluido el orbital  $d$  en su configuración electrónica que está parcialmente lleno de electrones.
- Estos cloruros metálicos pueden ser muy estables por si mismos y buenos conductores, tanto del calor como de la electricidad. Tienen una gran versatilidad en su estado de oxidación por lo que pueden alcanzar carga negativa o positiva muy alta.
- Debido a su estructura forman muchos iones y complejos coloreados lo cual se puede observar en las diferentes soluciones acuosas y también en las películas cuando éstas se secan. La coordinación que existe en las soluciones acuosas por ligandos determina el color de éstas y esto es debido a los cambios en la energía de los orbitales  $d$  de cada compuesto.
- La diferencia de los colores en las soluciones acuosas y las películas afecta sin lugar a duda su índice de refracción, que se puede comprobar en los resultados obtenidos, donde el comportamiento en la mayoría de los casos es lineal.



ID		Parámetros			Películas secas			Películas con glicerol		
Solución	Concentración (%)	pH	n	espesor	Eficiencia Máxima (%)	Tiempo de exposición (minutos)	Energía de exposición (Joules/cm <sup>2</sup> )	Eficiencia Máxima (%)	Tiempo de exposición (minutos)	Energía de exposición (Joules/cm <sup>2</sup> )
PVA+FeCl <sub>3</sub>	10:1	1.92	1.3441	50µm±0.06	12.35	6.5	1.87x10 <sup>-3</sup>	2.77 x10 <sup>-4</sup>	7	2.02 x10 <sup>-3</sup>
	10:2	1.96	1.3447		6.20	8	2.30 x10 <sup>-3</sup>	2.86 x10 <sup>-4</sup>	7	2.02 x10 <sup>-3</sup>
	10:3	2.17	1.3452		34.84	3.5	1.01 x10 <sup>-3</sup>	3.70 x10 <sup>-4</sup>	4.5	1.30 x10 <sup>-3</sup>
	10:4	2.11	1.3454		8.22	4.5	1.30 x10 <sup>-3</sup>	4.24 x10 <sup>-4</sup>	7.5	2.16 x10 <sup>-3</sup>
	10:5	2.10	1.3457		8.09	1.5	4.32 x10 <sup>-3</sup>	2.83 x10 <sup>-4</sup>	7	2.02 x10 <sup>-3</sup>
	10:6	1.98	1.346		6.94	4	1.15 x10 <sup>-3</sup>	3.53 x10 <sup>-4</sup>	2.5	7.20x10 <sup>-4</sup>
	10:7	2.32	1.3463		10.46	8	2.30 x10 <sup>-3</sup>	0.0035	7.5	2.16 x10 <sup>-3</sup>
	10:8	2.02	1.3466		24.15	8	2.30 x10 <sup>-3</sup>	3.05 x10 <sup>-4</sup>	3.5	1.01 x10 <sup>-3</sup>
	10:9	1.78	1.3464		26.16	6	1.73 x10 <sup>-3</sup>	0.0026	8	2.30 x10 <sup>-3</sup>
	10:10	1.92	1.3480		32.29	7.5	2.16 x10 <sup>-3</sup>	0.0034	7.5	2.16 x10 <sup>-3</sup>
PVA+CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	10:1	4.17	1.5085	50µm±0.05	3.12	9	2.59 x10 <sup>-3</sup>	No se logró grabado		
	10:1.5	3.46	1.5085		3.46	13	3.74 x10 <sup>-3</sup>			
	10:2	2.82	1.5155		3.48	14	4.03 x10 <sup>-3</sup>			
	10:2.5	2.42	1.5176		1.57	9	2.59 x10 <sup>-3</sup>			
	10:3	2.35	1.5181		3.27	11	3.17 x10 <sup>-3</sup>			
	10:5	2.17	1.5200		3.42	7	2.02 x10 <sup>-3</sup>			
PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	10:0.2	5.46	1.5103	38.7µm±0.015	9.37	5	1.44 x10 <sup>-3</sup>	0.2119	6.5	1.87 x10 <sup>-3</sup>
	10:0.4	5.50	1.5115		16.98	5.5	1.58 x10 <sup>-3</sup>	0.923	8	2.30 x10 <sup>-3</sup>
	10:0.6	5.60	1.5125		28.59	3.5	1.01 x10 <sup>-3</sup>	2.081	8	2.30 x10 <sup>-3</sup>
	10:0.8	5.64	1.5136		96.59	4.5	1.30 x10 <sup>-3</sup>	1.766	8	2.30 x10 <sup>-3</sup>
	10:1	5.70	1.5185		86.77	8	2.30 x10 <sup>-3</sup>	29.01	7.5	2.16 x10 <sup>-3</sup>
PVA+K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10:0.2	5.53	1.5123	38.8µm±0.016	0.31	6.5	1.87 x10 <sup>-3</sup>	0.2	6	1.73 x10 <sup>-3</sup>
	10:0.4	5.55	1.5137		1.37	7	2.02 x10 <sup>-3</sup>	0.31	8	2.30 x10 <sup>-3</sup>

Tabla 5.1.- Resumen de resultados y parámetros obtenidos de las películas con y sin glicerol para grabado holográfico

- Los colores que adquieren las soluciones acuosas y las películas son debido principalmente a:
  - La naturaleza del ión metálico, el número de electrones en los orbitales *d*
  - Orden de los ligandos alrededor del ión metálico
  - Naturaleza de los ligandos rodeando al ión metálico, si éstos son más fuertes, es mayor la diferencia de energía entre los grupos *3d*.
- Otro parámetro que se obtiene de las soluciones acuosas es su valor de pH. El pH de las diferentes soluciones acuosas nos indica la concentración de iones o cationes de hidrógeno presentes en una determinada sustancia. Se puede observar de la tabla 5.1 que las soluciones más ácidas son las formadas con el cloruro de fierro y el cloruro de cobre, su acidez nos indica que tienen mayor número de cargas positivas.
- Las variaciones de pH en cada solución son debido a las reacciones termoquímicas activas de ionización entre los elementos involucrados. Todos los cloruros metálicos interaccionan con el agua de la misma manera debido a que son haluros. La diferencia que existe entre una y otra solución es la energía de ionización de cada metal involucrado, es decir, la energía necesaria para desprender un electrón del último nivel de energía del átomo.
- En general el valor de pH en las diferentes soluciones acuosas nos indica la estabilidad de la solución para su posterior manipulación, es decir, la formación de las películas para el grabado holográfico.

### 5.2.2 Como película para grabado holográfico

- Con lo que respecta a la preparación de las películas para el grabado holográfico, todas las películas fueron preparadas bajo las mismas

condiciones de laboratorio con un 20%-40% de humedad relativa y una temperatura de entre 15°C - 25°C. Se utilizó para todos los casos el método por gravedad, obteniendo los espesores promedio para cada caso como se puede ver en la tabla 5.1. Todas las películas se protegieron de la influencia de cualquier radiación para evitar su posible presensibilización y evitar que influyera en los resultados. Para todos los casos (en esta parte experimental) se realizó el grabado holográfico bajo las mismas condiciones ópticas.

- En las estructuras poliméricas existen frecuentemente rompimientos o generación de cadenas poliméricas (crosslinking), estas pueden ser ocasionadas por temperatura, presión o radiación. Desde la generación de las soluciones acuosas del PVA existe crosslinking en el polímero, su grado se ve reflejado en el cambio de densidad del polímero lo cual puede incrementarse con las intercadenas de crosslinking. En este caso el crosslinking es debido a la presión o temperatura que pueda existir en la solución.
- Los  $\text{OH}^-$  del PVA se une a las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  o también puede unirse y formar cadenas con otras moléculas de PVA. El hierro tiene un estado de oxidación +3 mientras que el cloro tiene un estado de oxidación -1, el hierro tiende a estabilizarse con un elemento altamente negativo, es decir con los  $\text{OH}^-$  ya sea del PVA o del agua. El cloro también buscará estabilizarse en lugares altamente positivos, es decir, se unirá con los carbonos de la cadena del PVA, el cloro tendrá un acercamiento sólo para buscar la estabilidad pero no habrá un enlace. Cuando la película pierde humedad o se seca, el hierro se pega a los OH o H del PVA y los cloros se desprenden formando cloruros de hidrógeno formando ácido clorhídrico, lo cual genera gases en el proceso del secado, estos gases que se generan son muy pequeños tal que no se pueden percibir.
- Cuando la película está casi totalmente seca lo que resulta es que los carbonos permanecen pegados al oxígeno y éste a su vez está unido

al hierro. El cloro y el hidrógeno desaparece formando compuestos gaseosos llamados especies secundarias.

- Existe crosslinking en la estructura de las películas de cada solución cuando se expone a la radiación que es el fenómeno físico químico en el que se basa la formación de las rejillas holográficas cuando se hace incidir el patrón de interferencia formado por los dos haces.
- Las rejillas que se forman en el material se debe principalmente a dos fenómenos: el crosslinking del polímero generado por la radiación (fotocrosslinking) que además se activa con mayor fuerza por el agente sensibilizador que en este caso son los haluros metálicos o el dicromato, y por otro lado está el fenómeno de reducción de cada agente sensibilizador en la estructura del PVA.
- Tomando como modelo lo que ocurre con el Cromo y haciendo una analogía para el Hierro y el Cobre, se puede decir que el  $\text{Cr}^{+6}$  se va reduciendo lentamente durante la reacción fotoquímica inducida durante la exposición. Esta reacción de oxidación va tomando lugar mientras la película se sintetiza independientemente del nivel de radiación. Sin embargo no todo el  $\text{Cr}^{+5}$  se reduce a  $\text{Cr}^{+3}$  durante la exposición. Esta reducción continúa aún después del grabado. Esta reducción es más grande en las regiones más expuestas que en las regiones menos expuestas y el número de crosslinking entre el  $\text{Cr}^{+3}$  y el polímero aumenta, de esta manera el índice de modulación incrementa y se refleja en el incremento de la eficiencia de difracción
- Puede que exista difusión de los iones de  $\text{Cr}^{+3}$  lo cual es posible solo si todos los iones de  $\text{Cr}^{+3}$  no están unidos o encadenados al crosslinking.
- El stress interno en las películas se incrementa cuando decrece la humedad durante el secado y por la exposición. Si la película se expande por absorción con la temperatura de laboratorio el stress interno se relaja. Cuando la reacción de crosslinking se interrumpe el

stress interno en las películas decrece, posteriormente con la relajación, el stress puede inducir quiebres en las películas.

- Porque es menor la eficiencia de las películas de PVA+CuCl<sub>2</sub> que la solución de PVA+FeCl<sub>3</sub> ??, esto tiene que ver con el tamaño del átomo y la nube electrónica de los cloruros (Fe y Cu), si el fierro tiene una nube electrónica mucho más grande que la del cobre, entonces es más fácil que el fierro done sus electrones. Entre más pequeña sea la nube electrónica el átomo tiende a retener mas a los electrones y no los suelta tan fácilmente, por lo que necesita una energía mucho más alta. Es decir, cuando un elemento por ejemplo el Fe<sup>0</sup> (fierro cero) tiene un cierto tamaño, y pasa a Fe<sup>+2</sup>, entonces pierde electrones y su tamaño se reduce, cuando pasa a Fe<sup>+3</sup>, entonces es más pequeño, por lo tanto su energía de ionización varía. Si hablamos ahora del Cu<sup>0</sup> y si solo tiene un estado de oxidación de +1 y se reduce, y si se tiene Cu<sup>+2</sup>, su nube electrónica es mucho más pequeña y por lo tanto requiere más energía para disociarse. Es por ello que requiere de mayor cantidad de energía de exposición o tiempo de exposición para que haya fotocrosslinking y de esa manera se formen las rejillas en el medio.

De los resultados obtenidos para esta primera etapa experimental se puede observar que la inclusión del glicerol en las películas para ser utilizadas como medio de grabado holográfico, en todos los casos la eficiencia disminuye, el análisis respecto a esta parte es el siguiente:

- El glicerol dentro de la película lo que trata de hacer es atrapar la humedad del medio pero ya no dejará entrar más humedad, encapsula el medio, es ahí donde se pegan los fierros o el elemento activo.
- El glicerol se pega al PVA por los puentes de hidrogeno y el fierro o el metal (Cr) se une a los OH<sup>-</sup> ya sea de la glicerina o del Fe (o el metal).

- La cadena del glicerol es corta respecto a la cadena del PVA, se une al PVA por los  $H^+$  y los haluros metálicos se unen por los oxígenos.
- La eficiencia disminuye con el glicerol, por que el elemento activo no sabe a dónde unirse si con el  $OH^-$  del glicerol o con los  $OH^-$  del PVA.
- El glicerol dificulta la movilidad del elemento activo complicando el crosslinking en la estructura, es por esta razón principalmente por la que disminuye la eficiencia. Sin embargo la inclusión del glicerol en este tipo de películas hace que haya conductividad en el medio. Aumenta conductividad por lo tanto disminuye la resistividad.
- En las películas de PVA+CuCl<sub>2</sub>+glicerol no se obtiene ningún resultado debido al tamaño de su nube electrónica, con el glicerol la solución de PVA+CuCl<sub>2</sub> se apantalla electrónicamente y no permite que haya liberación de electrones y por tanto no se lleva a cabo el proceso de fotocrosslinking.
- Cuando se tiene el sistema PVA+SM+glicerol la eficiencia baja pero hay un incremento en conducción, hay una resistividad baja, si se tiene PVA y SM en películas secas, esta conductividad no existe, entonces cuando se aumenta el glicerol, los iones metálicos se unen a los  $OH^-$  del glicerol esta acción da la propiedad de conductividad en las películas.

### **5.2.3 Como película conductora para grabado holográfico con voltaje aplicado**

Cuando se incluye glicerol a las películas éstas adquieren la característica de ser conductoras. Se aprovecha esta característica para tener una cierta modulación en el medio, el comportamiento de cada película varía dependiendo del elemento activo que se aplique o haluro metálico que se esté empleando. Se obtienen resultados con el glicerol incluido primeramente de los haluros de  $Fe^{+3}$ ,  $Cu^{+2}$  y los dicromatos, posteriormente se forma un



sistema cuaternario, con el objetivo de incrementar la conductividad del medio. Todos los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla 7.2.

- La adición de las sales no incrementa la eficiencia, aumenta la conductividad pero no aumenta la eficiencia. El incluir una sal al sistema apantalla electrónicamente la acción del cromo.
- La resistividad de superficie de las soluciones está en Mhoms, aumenta y disminuye en función de la concentración del haluro metálico.
- El cromato como tal no interfiere con las sales metálicas, pero el amonio que contiene nitrógeno va a interactuar con el glicerol.
- En el sistema cuaternario se tienen cargas positivas y cargas negativas, las cargas positivas van a estar principalmente en los metales y el grupo amonio, eso es cuando el sistema está disociado totalmente, cuando ya se empieza a estabilizar, las cargas positivas van a quedar nada más en dos grupos, en el metal activo y el grupo amonio, el y dicromato estará en resonancia. Cuando se preparan las películas, el amonio compite con los  $\text{OH}^-$  y se forma el hidróxido de amonio aunque son cantidades pequeñísimas, el cromato se va a estabilizar con el  $\text{Fe}^{+3}$ , el cloruro va a buscar estabilizarse con los  $\text{OH}^-$  que encuentre en el sistema, pero en el ambiente se irán desprendiendo  $\text{NH}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OHCl}$ .
- El  $\text{Fe}^{+3}$  se va a asociar con el cromato, a este tipo de sales se le llaman sales dobles, el  $\text{Fe}^{+3}$  va a empezar a competir con el cromo.

Solución	Concentración (%)	Minima SR [Mohms/sq]	Max VR [kohms.cm]			Eficiencia de difracción sin voltaje	Eficiencia de difracción en tiempo real	
			10v	20v	30v		Sin voltaje aplicado	Con voltaje aplicado (30v)
PVA+FeCl <sub>3</sub> +glicerol	10:1	12.34				2.77 x10 <sup>-4</sup>	8.10x10 <sup>-5</sup>	7.70 x10 <sup>-7</sup>
	10:2	12.04				2.86 x10 <sup>-4</sup>	1.402 x10 <sup>-4</sup>	1.227 x10 <sup>-4</sup>
	10:3	11.5				3.70 x10 <sup>-4</sup>	4.44 x10 <sup>-4</sup>	4.19 x10 <sup>-4</sup>
	10:4	13.86				4.24 x10 <sup>-4</sup>	1.75 x10 <sup>-4</sup>	9.34 x10 <sup>-5</sup>
	10:5	12.45				2.83 x10 <sup>-4</sup>	1.62 x10 <sup>-4</sup>	1.5 x10 <sup>-4</sup>
	10:6	8.68				3.53 x10 <sup>-4</sup>	0.572	4.69 x10 <sup>-4</sup>
	10:7	8.50				0.0035	0.0025	0.0024
	10:8	4.6				3.05 x10 <sup>-4</sup>	4.68 x10 <sup>-4</sup>	1.97 x10 <sup>-4</sup>
	10:9	4.4				0.0026	3.48 x10 <sup>-4</sup>	4.88 x10 <sup>-4</sup>
	10:10	5.61				0.0034	4.68 x10 <sup>-4</sup>	3.20 x10 <sup>-4</sup>
PVA+CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O+glicerol	10:1	31.8						
	10:1.5	18.66						
	10:2	18.26						
	10:2.5	154.2						
	10:3	25.10						
	10:5	25.30						
PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +glicerol	10:0.2	92.46				9.37	0.039	0.061
	10:0.4	168.93				16.98	0.829	0.935
	10:0.6	76.6				28.59	0.621	0.670
	10:0.8	67.6				96.59	3.53	2.115
	10:1	74.86				86.77	0.883	1.488
PVA+K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +glicerol	10:0.2	72.2				0.31	0.0097	0.0091
	10:0.4	38.46				1.37	0.0123	0.0229
PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +CoCl <sub>2</sub> +glicerol	10:0.5:0.5	3.74	0.293	0.135	0.106	0.080 (7 min)	1.44	0.70
PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +CuCl <sub>2</sub> +glicerol	10:0.5:0.5	74.6	0.707	0.364	0.309	1.848 (2 min)	0.338	0.042
PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +FeCl <sub>3</sub> +glicerol	10:0.5:0.5	7.87	0.277	0.142	0.084	2.106 (7.5 min)	0.034	0.019
PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +NiCl <sub>2</sub> +glicerol	10:0.5:0.5	7.16	0.476	0.193	0.077	3.634 (7.5 min)	0.609	0.369
PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +ZnCl <sub>2</sub> +glicerol	10:0.5:0.5	6.02	0.598	1.455	1.395	6.083 (7.5 min)	1.855	0.99

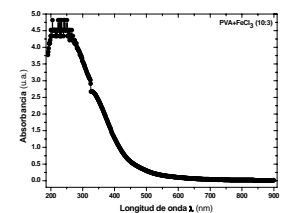




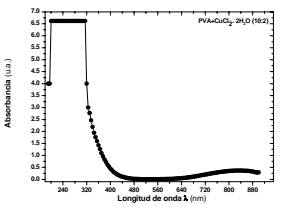

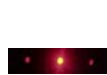
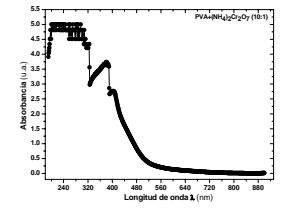




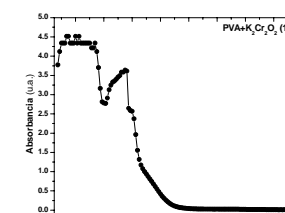



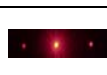
Tabla 5.2.- Resumen de resultados y parámetros obtenidos de las películas conductoras con glicerol para grabado holográfico con voltaje y sin voltaje aplicado.

- Cuando se seca la película el agua se queda atrapado entre el PVA y el glicerol. Cuando se aplica la radiación el cromo inicialmente esta como  $\text{Cr}^{+6}$ , durante la radiación pasa a  $\text{Cr}^{+5}$ , después a  $\text{Cr}^{+4}$ , después a  $\text{Cr}^{+3}$ , cuando llega a  $\text{Cr}^{+3}$  en ese instante el  $\text{Fe}^{+3}$  empieza a interaccionar con el cromo por que estarán en el mismo estado de oxidación. Esta competencia hace que la eficiencia disminuya, sin embargo se presentará el grabado de la rejilla, el fotocrosslinking que se lleva a cabo será por la reducción del cromo ( $\text{Cr}^{+6} \rightarrow \text{Cr}^{+3}$ ) y otra parte será por la reducción del fierro ( $\text{Fe}^{+3}$ ).
- La competencia de los dos metales hace que la conductividad aumente, los dos metales empiezan a sustituirse en el mismo estado de oxidación, es decir  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Cr}^{+3}$ .
- Cuando se varía el voltaje aplicado a las películas la resistividad se hace infinita. La resistividad de las películas va aumentando, las cargas en las películas se van polarizando, hay un movimiento de cargas.
- Si hay una regeneración en las películas después de aplicarles un voltaje y después de quitarle el voltaje, significa que solo hubo una polarización. Todas las cargas se están reflejando en los electrones que se están aplicando, las cargas positivas se van a las negativas y las negativas a las positivas, las cadenas del polímero se van abriendo, las moléculas de agua están manteniendo unidas las cadenas del PVA con las que se empiezan a romper básicamente. Se forma un ángulo entre los O y OH lo mismo que en el glicerol y debido al peso de la cadena será que un enlace estará más abierto que el otro y debido a la densidad de cargas que haya en el medio un enlace se romperá menos rápido que otros.
- Dependiendo de los  $\text{OH}^-$  del PVA será que las redes se rompan por el enlace con el glicerol que del PVA, ya que el PVA tiene cadenas más grandes. Si se van rompiendo las cadenas la resistividad va cambiando

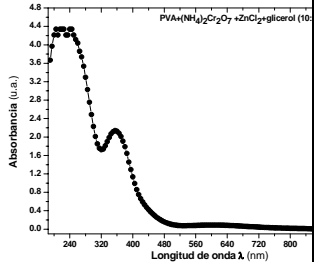


puesto que se van disminuyendo los caminos por donde haya conductividad en el medio.

- Las cadenas se empieza a abrir de manera paulatina por lo que se puede observar en la disminución de la eficiencia paulatinamente.
- Cuando se aplica un voltaje a la película conductora en el momento del grabado, la eficiencia disminuye por que el rompimiento de las cadenas es más rápido que la formación de éstas.
- Hay movimiento de cargas y cuando se restablecen hay un restablecimiento de cargas también.
- Existe crosslinking por la energía de exposición y por el gradiente de temperatura que haya en el punto de interferencia, aunque no se sabe aún cuál es el porcentaje de crosslinking.

En la tabla 5.3 se muestra en forma resumida, resultados y características ópticas de las películas con y sin glicerol para grabado holográfico, tales como el espesor de cada tipo de película, el parámetro Q, El tiempo de respuesta, la intensidad de grabado la eficiencia máxima de difracción en cada caso, sus curvas de absorbancia, fotografía de la rejilla formada en cada tipo de película, vista al microscopio y un ejemplo del patrón de difracción en cada caso.

Material Concentración	T ( $\mu\text{m}$ )	Q	Rango espectr al (nm)	Periodo ( $\text{\AA}$ )	Tiempo de respuest a	Intensidad de grabado [ $\text{J}/\text{cm}^2$ ]	Tiempo de grabado (min)	Eficiencia [%]	Sensibilidad [ $\text{cm}/\text{J}$ ]	Curvas de absorbanca	Rejilla	Patrón de difracción
PVA+FeCl <sub>3</sub> (10:3)	50	8.92	457	0.0016	3 seg.	$1.01 \times 10^{-3}$	3.5	34.84	116.88			
PVA+FeCl <sub>3</sub> + glicerol (10:7)	34	6.06	457	0.0016	5 seg.	$2.16 \times 10^{-3}$	7.5	0.0035	0.80			
PVA+CuCl <sub>2</sub> ·2H O (10:2)	48	8.56	457	0.0016	5 min	$4.03 \times 10^{-3}$	14	3.48	9.64			
PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (10:0.8)	27	4.81	457	0.0016	mseg.	$1.30 \times 10^{-3}$	4.5	96.59	279.95			
PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +glicerol (10:1)	25	4.46	457	0.0016	seg	$2.16 \times 10^{-3}$	7.5	29.01	99.74			
PVA+K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10:0.4)	28	4.99	457	0.0016	mseg.	$2.02 \times 10^{-3}$	7	1.37	20.69			
PVA+K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +glicerol (10:0.4)	25	4.46	457	0.0016	1 seg.	$2.30 \times 10^{-3}$	8	0.31	9.68			

<p><b>PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+CoCl<sub>2</sub>+glicerol (10:0.5:0.5)</b></p>	19	3.39	457	0.0016	2 seg.	2.02x10 <sup>-3</sup>	7	0.080	7.36			
<p><b>PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+CuCl<sub>2</sub>+glicerol (10:0.5:0.5)</b></p>	26	4.69	457	0.0016	3 seg.	5.76x10 <sup>-4</sup>	2	1.848	90.77			
<p><b>PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+FeCl<sub>3</sub>+glicerol (10:0.5:0.5)</b></p>	35	6.24	457	0.0016	3 seg.	2.16x10 <sup>-3</sup>	7.5	2.106	18.34			
<p><b>PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+NiCl<sub>2</sub>+glicerol (10:0.5:0.5)</b></p>	26	4.64	457	0.0016	1 seg.	2.16x10 <sup>-3</sup>	7.5	3.634	32.44			

<p><b>PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+ZnCl<sub>2</sub>+glicerol (10:0.5:0.5)</b></p>	21	3.74	457	0.0016	1 seg.	2.16x10 <sup>-3</sup>	7.5	6.083	51.96			
--	----	------	-----	--------	--------	-----------------------	-----	-------	-------	---	---	---

**Tabla 5.3.-** Resumen de resultados y características ópticas de las películas con y sin glicerol para grabado holográfico.

### 5.3 CONCLUSIONES

Las conclusiones generales que se derivan del desarrollo de este trabajo son las siguientes:

- En forma general se plantea la propuesta del desarrollo de un material basado en PVA dopado con algunos cloruros metálicos y su uso como medio para grabado holográfico.
- De los resultados experimentales que se obtuvieron, se propone el uso del  $\text{FeCl}_3$  y el  $\text{CuCl}_2$ , como sensibilizadores con un gran potencial de los cuales se obtienen resultados nada despreciables. De esta manera disminuir la dependencia del uso de los dicromatos para este tipo de medios.
- Se propone el desarrollo experimental para la generación de un medio conductor, bajo condiciones normales de laboratorio.
- Se propone el aprovechamiento de la conductividad de este tipo de medio para modular su respuesta óptica, determinada por la eficiencia de difracción, debido a una diferencia de potencial aplicado.
- Incluso, consideramos que se puede manipular la respuesta óptica del medio con mayor precisión, si se trabaja bajo otras condiciones más estrictas, de tal forma que se puede pensar en compuertas ópticas.

Considero que una de las fortalezas de este trabajo, es la generación de un material bajo condiciones normales de laboratorio, con elementos relativamente sencillos y accesibles. El proceso de elaboración no requirió condiciones muy estrictas en el medio, hubo repetibilidad y reproducibilidad en todos los casos. Sin embargo, para obtener



resultados con mayor fineza se recomienda ampliamente trabajar bajo condiciones de molaridad en el material.

A lo largo del desarrollo de este trabajo se encontraron las proporciones (volumen/volumen) adecuadas para obtener el medio idóneo para su uso en el grabado holográfico, obteniendo resultados en eficiencia de difracción considerables.

Se deja abierta la posibilidad de seguir trabajando en esta línea de investigación, para la mejora del material como medio holográfico y sobre todo el aprovechamiento de su propiedad como medio conductor y a su vez como medio holográfico, además del desarrollo teórico asociado a cada fenómeno, para finalmente obtener buenos elementos ópticos difractivos.

## APENDICE A

### PRINCIPIO BÁSICO DE LOS HOLOGRAMAS DE FASE

Para demostrar más claramente el principio de los hologramas de fase, consideremos solamente el caso de modulación de fase pura, donde  $t(x)$  que representa la función de transmisión es imaginaria pura [A.1].

Los hologramas pueden formarse con  $t(x)$  teniendo tanto su parte real como imaginaria, una de absorción y una de modulación de fase (muchos de los hologramas producidos son probablemente de este tipo puesto que es difícil eliminar la modulación de fase completamente).

Los hologramas de fase pueden hacerse de muchas maneras, uno de los primeros procesos conocidos, es el que utilizó Gabor para crear hologramas por contacto utilizando el proceso carbro (proceso utilizado para obtener copias a partir de negativos y positivos fotográficos, utilizando una emulsión que contenía partículas de carbón coloreadas. La palabra carbro viene de la combinación **carbón/bromuro**).

Nosotros generamos los hologramas de fase haciendo uso de las mascarillas (emulsiones fotográficas) de haluros de plata, ya sea utilizando la imagen de relieve o el cambio de índice o ambos. De tal manera que se coloca la mascarilla sobre la película del polímero (en nuestro caso PVA), formando variaciones de espesor. Estas variaciones de espesor son el resultado de la modulación de fase deseada de la luz transmitida.

Los hologramas de fase se pueden producir utilizando un cambio de índice de refracción del medio de grabado [A.2]. Que es lo que sucede cuando se

blanquea la película fotográfica o cuando se generan hologramas usando como material de grabado el photoresis.

Si se toma en cuenta solamente a los hologramas de fase, donde solo la fase y no la amplitud de la onda de iluminación son afectadas. Suponiendo que el medio de grabado es tal que la exposición  $E(x)$  cambia ya sea el índice  $n(x)$  o el cambio en el espesor  $h(x)$  del medio. Si el holograma expuesto es iluminado con una onda  $C(x)$ , entonces la onda transmitida tendrá una variación de fase impuesta sobre esta de la forma  $knh(x)$  o  $khn(x)$  para el tipo de índice del relieve, respectivamente. Esta modulación de fase tiene varios órdenes difractados, el  $\pm 1$ er orden produce la reconstrucción deseada.

Para hologramas gruesos sólo se produce un orden de difracción donde se puede eliminar el orden cero para ajustar la fase [A.1].

Considerando al medio de grabado como un medio para una onda objeto descrita por:

$$O(x) = O_0 e^{i\varphi_o(x)}. \quad (\text{A.1})$$

Y la onda plana de referencia  $R(x) = R_0 e^{i\beta x}$  donde  $\beta = k \sin \alpha_R$  como se muestra en la siguiente figura:

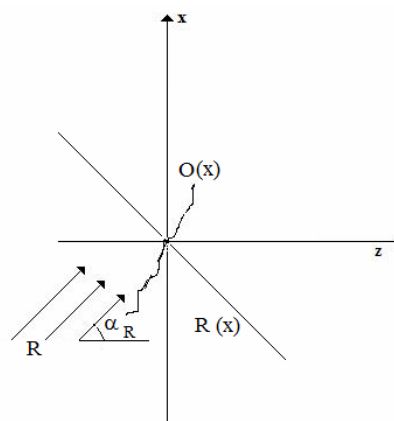


Figura A.1.- Grabando un holograma.

Se asume que la modulación de la fase final es impuesta sobre la onda de eliminación  $C(x)$  y es simplemente igual a la expuesta  $E(x)$ . Llamada esta la modulación de fase  $\varphi(x)$  tal que se puede escribir como:  $\varphi(x) = E(x)$  donde  $E(x)$  puede escribirse como (ignorando la constante de proporcionalidad):

$$E(x) = |O(x) + R(x)|^2, \quad (\text{A.2})$$

$$= O_0^2 + R_0^2 + O_0 R_0 e^{-i(\varphi_0 - \beta x)} + O_0 R_0 e^{i(\varphi_0 - \beta x)}, \quad (\text{A.3})$$

$$= O_0^2 + R_0^2 + 2O_0 R_0 \cos(\varphi_0 - \beta x). \quad (\text{A.4})$$

La función de transmitancia compleja es entonces:

$$t(x) = t_0 e^{i\varphi(x)} = t_0 e^{iE(x)}, \quad (\text{A.5})$$

$$= t_0 e^{iO_0^2} e^{iR_0^2} e^{2iO_0 R_0 \cos(\varphi_0 - \beta x)}. \quad (\text{A.6})$$

Por simplificación de la notación se puede escribir:

$$K = t_0 e^{iO_0^2} e^{iR_0^2}, \quad (\text{A.7})$$

$$\alpha = 2O_0 R_0, \quad (\text{A.8})$$

$$\theta = \varphi_0 - \beta x, \quad (\text{A.9})$$

Tal que:

$$t(x) = K e^{i\alpha \cos \theta}. \quad (\text{A.10})$$

Usando las expansiones de la función Bessel, tenemos:

$$\cos(\alpha \cos \theta) = J_0(\alpha) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n J_{2n}(\alpha) \cos(2n\theta), \quad (\text{A.11})$$

$$\sin(\alpha \cos \theta) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} J_{2n+1}(\alpha) \cos[(2n+1)\theta]. \quad (\text{A.12})$$

Y la relación:

$$e^{-ix} = \cos x + i \sin x. \quad (\text{A.13})$$

Podemos escribir:

$$t(x) = K \left[ J_0(\alpha) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_n^2(\alpha) + J_{2n}(\alpha) \cos(2n\theta) + 2i \sum_{n=0}^{\infty} J_n^2(\alpha) J_{2n+1}(\alpha) \cos[(2n+1)\theta] \right] \quad (A.14)$$

La  $J_n(\alpha)$  es la función Bessel de primer tipo. Cada  $J_n(\alpha)$  es la amplitud del n-ésimo orden de difracción. Se puede observar que en general todos los órdenes están presentes, es diferente el caso de un holograma de absorción donde la modulación de la amplitud sinusoidal da solamente el orden  $\pm 1$ . El termino anterior es el más importante a la imagen de interés es

$$K[2J_1(\alpha) \cos \theta]. \quad (A.15)$$

El cual se puede escribir como:

$$2iKJ_1(\alpha) \left( \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2} \right) = iKJ_1(\alpha) [e^{i(\varphi_0 - \beta_0)} + e^{-i(\varphi_0 - \beta_0)}]. \quad (A.16)$$

Estos dos términos representan las ondas primarias y la imagen conjugada. El término importante de transmisión en la imagen primaria es:

$$t_p(x) \exp \left[ i \left( O_0^2 + R_0^2 + \frac{\pi}{2} \right) \right] J_1(2O_0R_0) e^{i(\varphi_0 - \beta_0)}. \quad (A.17)$$

Si el holograma es iluminado con una onda  $C(x) = R(x)$  entonces obtenemos la imagen primaria de la onda.

$$\psi_p(x) = C(x)t_p(x) = R_0 e^{i\beta_0} t_p(x), \quad (A.18)$$

$$= t_0 e^{i \left( O_0^2 + R_0^2 + \frac{\pi}{2} \right)} R_0 J_1(2O_0R_0) e^{i\varphi_0}. \quad (A.19)$$

Puesto que:

$$J_1(x) = \frac{1}{2}x - \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^3}{1 \cdot 2} + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^5}{1^2 \cdot 2^2 \cdot 3} - \dots, \quad (A.20)$$

$\approx \frac{1}{2}x$  para  $x$  pequeñas

Si  $2O_0R_0$  es pequeña

$$\psi_p(x) \approx \frac{R_0}{2} e^{i(\alpha_0^2 + R_0^2 + \frac{\pi}{2})} R_0^2 O_0 e^{i\varphi_0} . \quad (A.21)$$

Lo cual se ve que a un lado de los factores de fase y amplitud no es importante. Si el producto  $2O_0R_0$  es grande, y alguna distorsión en amplitud puede presentar. De las ecuaciones anteriores se puede ver que  $2O_0R_0$  es la amplitud de la modulación de fase.

$$\varphi(x) = O_0^2 + R_0^2 + 2O_0R_0 \cos(\varphi_0 - \beta_x) . \quad (A.22)$$

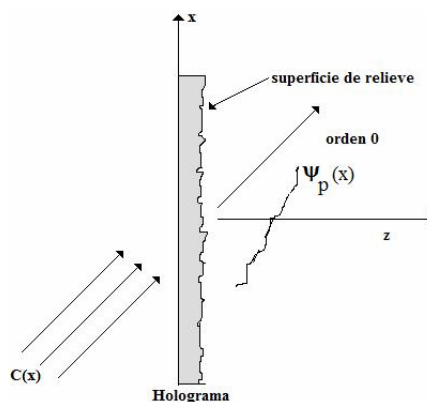


Figura A.2.- Difracción de un holograma de fase

De ahí que si el holograma de fase es de tipo imagen de relieve podríamos tener, por ejemplo:

$$\varphi(x) = knh(x) = O_0^2 + R_0^2 + 2O_0R_0 \cos(\varphi_0 - \beta_x) . \quad (A.23)$$

El cual se puede escribir de la forma:

$$\varphi(x) = kn \left[ h_0 + \frac{h_1}{2} \cos(\varphi_0 - \beta_x) \right]. \quad (\text{A.24})$$

Donde  $h_1$  es la variación pico a pico del espesor del holograma y el espesor promedio del holograma es  $h_0$  como se muestra en la siguiente figura.

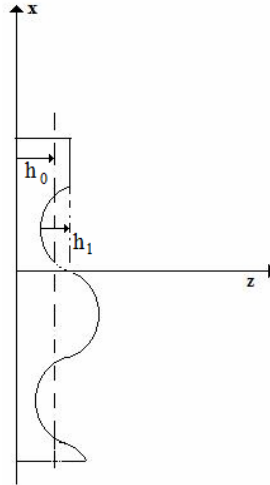


Figura A.3.-Parámetros de la imagen de relieve

Una imagen primaria (o conjugada) libre de distorsión puede formarse con un holograma de fase si la modulación de fase es pequeña. **[A.1]**

## Referencias

**[A.1]** Principles of holography, Howard M. Smith, Wiley interscience, USA, 1969.

**[A.2]** Robert D.Guenther, "Modern Optics".John Wiley and Sons, USA, 1990

## APENDICE B

### INTRODUCCIÓN A LA HOLOGRAFÍA DE VOLUMEN Y REJILLAS DE VOLUMEN

#### B.1 DEFINICIONES BASICAS DE HOLOGRAMAS DE TRANSMISION

La palabra Holografía u Holograma viene del griego, Holos: completo y Grama: imagen. **[B.1]**

Existen dos familias fundamentales de hologramas, Hologramas de transmisión y Hologramas de reflexión. Para nuestro caso particular solo nos referiremos a los hologramas de transmisión.

##### B.1.1 Hologramas de transmisión

Estos hologramas se forman con la superposición de dos o más campos que inciden sobre un solo lado del material de registro. Se pueden registrar en emulsiones delgadas ( $1\mu m$  a  $6\mu m$ ) o en emulsiones gruesas ( $7\mu m$  a  $25\mu m$  o más) sólo si el ángulo entre los haces es mayor o igual a  $20^\circ$  **[B.1]**.

La ecuación de la rejilla Para emulsiones delgadas está dada por :

$$m\lambda = d[\sin(\alpha) + \sin(\beta)]. \quad (\text{B.1})$$

Y la ecuación para emulsiones gruesas está dada por:

$$m\lambda = 2d\sin(\alpha). \quad (\text{B.2})$$



Los patrones de interferencia que se producen son de tipo Young. El cual se pueden registrar sobre la superficie o inmerso en la emulsión fotosensible.

Para usar emulsiones delgadas debe de satisfacer la siguiente relación:

$$\left[ \frac{(\alpha + \beta)}{d} \right] = \frac{\arcsen(m\lambda)}{d}, \quad (B.3)$$

$$\left( \frac{\alpha + \beta}{d} \right) \leq 20^\circ. \quad (B.4)$$

Para un ángulo mayor se usan emulsiones gruesas y la ec. de la ley de Bragg [B.9].

La resolución de los campos que interfieren esta dado por:

$$R_T \approx m\lambda. \quad (B.5)$$

La estabilidad mecánica para los hologramas de transmisión es:

$$E_T = xyR_T. \quad (B.6)$$

Donde  $x, y$  son las dimensiones de la película

La eficiencia de difracción se encuentra dada por:

$$\eta_T = \frac{I_T}{I_{\text{incidente}}}. \quad (B.7)$$

Donde la intensidad incidente y la transmitida  $I_T$  a primer orden

El poder de resolución se encuentra dado por:

$$\rho_T = \frac{L_x}{\lambda}, \quad (B.8)$$

donde  $L_x$  corresponde a la longitud de la rejilla, y del periodo.

## Densitometría

Es el campo de la ciencia que estudia el comportamiento de los materiales de registro [B.1]. Donde la exposición está dada por:

$$\bar{E} = I(x,y)T, \quad (\text{B.9})$$

donde  $I(x,y)$  es la intensidad y  $T$  el tiempo de exposición.

La intensidad de transmitancia  $\tau(x,y)$  se encuentra definida por:

$$\tau(x,y) = \left\{ \frac{I(x,y)}{I_0(x,y)} \right\}. \quad (\text{B.10})$$

### B.1.2 Rejillas de relieve con perfil triangular

Denisyuk , introdujo el concepto de producir un holograma en película con emulsión gruesa, con frentes de onda estacionaria. Se basó en los trabajos de Lippman (1894), quien al trabajar con emulsiones gruesas descubrió como las ondas estacionarias producen al reflejarse la luz del objeto, e interfieren con el haz de referencia, las cuales vienen propagándose en direcciones opuestas. Una emulsión fotográfica registra las superficies antinodales de las ondas de campo, en los halogenuros de plata, que se encuentran contenido en el volumen de la emulsión. Al revelarse la emulsión se forman placas de metal de plata sobre la superficie de la emulsión: estas superficies sirven como superficies reflectoras en el momento de la reconstrucción. La separación entre estas capas se encuentran dado por el índice de refracción de la emulsión y la longitud de onda empleada en el registro, teniendo entonces que el espacio entre estos planos de Bragg se encuentran dado por:

$$d = \frac{\lambda}{2n}, \quad (\text{B.11})$$

donde  $\lambda$ , es la longitud de onda de registro,  $n$  es el índice de refracción de la emulsión. Este es el concepto básico de los hologramas de reflexión, donde las superficies reflectoras solo reflejan la luz cuya longitud de onda es un múltiplo de  $d$  [B.1, B.2].

Usando el mismo razonamiento Sheridan, (1968) produce hologramas con perfil triangular, para poder dar preferencia en la eficiencia de difracción un orden predeterminado, Sheridan obtiene resultados al hacer hologramas con una fotorresina, usando una longitud de onda de registro de  $\lambda = 488 \text{ nm}$  reportando en su trabajo, que consistió en una rejillas blazed (aluminizada) una eficiencia de difracción de 73% (+1), 26% (0), 1% (-1).

La conclusión importante de Sheridan, es que la calidad del perfil triangular se encuentra en estrecha relación, con los frentes de onda que se emplean en el registro y en la reconstrucción, como se muestra en la siguiente figura:

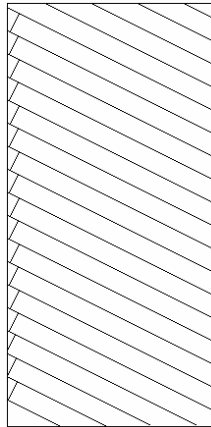


Figura B.1 .- Formación de una rejilla con perfil triangular (blazed) sobre fotorresina Siplely 1350-J.

Cuando los frentes de onda son colimados, la modulación del perfil triangular sobre la rejilla se encuentra bien comportada, mientras si los frentes de onda son arbitrarios, la modulación del perfil triangular no es bien comportada.

Hay un análisis más formal al respecto que hizo un año después Kermisch (1969), quien introdujo un modelo teórico que describe el proceso de los cambios de modulación del perfil triangular, debidos a los cambios de intensidad las cuales se introducen en cambios de fase de los frentes de onda, tanto en el registro como en la reconstrucción **[B.3]**.

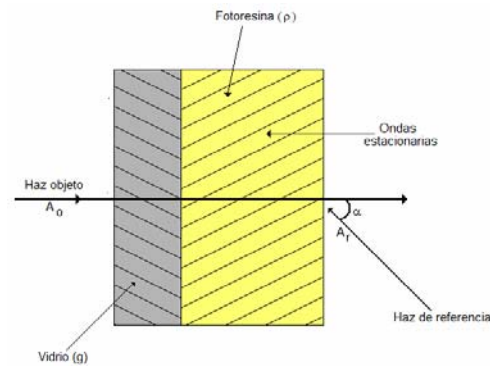


Figura B. 2 .- Formación de rejillas con perfil triangular (blazed), donde  $g$  y  $\rho$  denotan, el vidrio y la capa de fotorresina respectivamente,  $A_o$  y  $A_r$  representan el frente de onda objeto y el frente de onda del haz de referencia.

De la teoría escalar de la propagación de la luz, representando la distribución de campo que incide sobre la superficie de la fotorresina se puede representar por las siguientes expresiones:

$$A_o = a_o(r) e^{i\mu_o(r)} , \quad (B.12)$$

$$A_r = a_r(r) e^{i\mu_r(r)} , \quad (B.13)$$

donde  $a_r$  es constante,

$$l = (-1)^{1/2} , \quad (B.14)$$

$$\mu_o = \frac{2\pi}{\lambda} [x \sin(\alpha) - \cos(\alpha)] , \quad (B.15)$$

Donde  $\lambda$ , es la longitud de onda usada en el registro,  $\alpha$ , es el ángulo del haz de referencia medida desde el eje  $z$ . La distribución total del campo sobre la superficie de la fotorresina esta dado por:

$$A_e = A_o + A_r . \quad (B.16)$$

Donde la irradiancia se representa por:

$$I = |A_r|^2 = a_r^2 + a_0^2 + 2a_r a_0 \cos(\mu_0 - \mu_r). \quad (\text{B.17})$$

## B.2 Holografía de volumen y rejillas de volumen

Cuando el espesor del medio de grabado holográfico es más grande que el espaciado promedio de las franjas, los efectos de volumen del material no se pueden despreciar [B.4].

Cambiando las técnicas de grabado holográfico o las propiedades del material de grabado se puede lograr variaciones en la intensidad del patrón de interferencia produciendo cambios en su índice de refracción o espesor del holograma [B.5].

Los hologramas grabados en medios cuyo espesor es menor al espaciado de las franjas de interferencia (hologramas delgados) pueden ser clasificados como hologramas de amplitud y hologramas de fase.

Los hologramas grabados en medios gruesos (hologramas de volumen) pueden ser subdivididos en hologramas de transmisión-amplitud y hologramas de transmisión-fase u hologramas de reflexión-amplitud y hologramas de reflexión-fase [B.6].

Por otra parte, el ángulo entre el haz de referencia y el haz de señal afecta a las propiedades del holograma y también puede ser usado para clasificarlos [B.7].

La clasificación de los hologramas de acuerdo al ángulo ( $\theta$ ) entre el haz de referencia y el haz de señal se muestra a continuación:

**1.- Cuando  $\theta$  es pequeño (hologramas delgados):** Para muchas emulsiones fotográficas, las cuales tiene un espesor de 5 a 16  $\mu\text{m}$  de

espesor, cuando usamos ángulos menores de  $10^\circ$ . El espaciamiento entre las franjas de interferencia entre las ondas de referencia y señal, están del mismo tamaño que el espesor del medio de grabado, comportándose estas como bidimensionales. Este tipo de hologramas son llamados hologramas delgados. La difracción para las franjas de los hologramas delgados obedece la ecuación de rejilla plana, donde  $k$  es el número de onda y  $d$  el periodo de la rejilla:

$$\beta = \frac{kd}{2} (\text{sen}\theta_1 + \text{sen}\theta_d) \quad (\text{B.18})$$

Las franjas son registradas en la superficie del holograma por las ondas de referencia y señal, las cuales han sido ondas planas, donde inciden a un ángulo igual con respecto a la normal de la superficie del holograma. La teoría describe la difracción de un holograma que es idéntico a la teoría usada para describir la difracción de la luz por ondas acústicas y la aproximación Raman-Nath de la teoría que genera soluciones para aplicar a hologramas delgados [B.7].

**2.- Cuando  $\theta$  es moderadamente grande (hologramas gruesos o de volumen):** Para emulsiones fotográficas estas tiene un ángulo en el rango de  $10$  a  $20^\circ$ . Los hologramas de este tipo son llamados hologramas gruesos, por que el espaciamiento entre las franjas es pequeño comparado al espesor del medio de grabado. La teoría usada para describir la luz difractada por las rejillas en un holograma grueso es idéntica a la teoría basada en la aproximación de Bragg de la difracción de ondas acústicas de la luz. El resultado de la aproximación de Bragg es una ecuación llamada Ley de Bragg. La reconstrucción de los hologramas gruesos, es muy sensible a la onda de reconstrucción con la que se hizo el holograma. Tienen sensibilidad angular en donde pueden ser grabados un gran número de hologramas en

un espacio pequeño del material usando el haz de referencia a diferentes ángulos a este se le conoce como multiplexado angular [B.7].

**3.- Cuando  $\theta$  es grande:** El haz de referencia y el haz de señal se superponen desde los lados opuestos del medio de registro y las franjas de registro son cercanamente paralelas a la superficie del medio con un periodo de alrededor  $\frac{\lambda'}{2n}$  (donde  $\lambda'$  es la longitud de onda en el medio de grabado y  $n$  es el índice de refracción). El arreglo experimental para la construcción de un holograma debe tener la condición como se ve en la siguiente figura (Figura 2.3). Este tipo de hologramas son llamados de reflexión o de luz blanca. Estos pueden ser iluminados con luz blanca y pueden actuar como filtros de longitud de onda (efecto Lippman), reconstruyendo la onda señal para una banda limitada de longitudes de onda determinada. Este es relativamente sensible a un cambio en la dirección de la onda de iluminación pero más sensible a la longitud de onda [B.7].

La siguiente figura muestra un medio de grabado posicionado en el campo de las franjas producidas por dos fuentes puntuales.

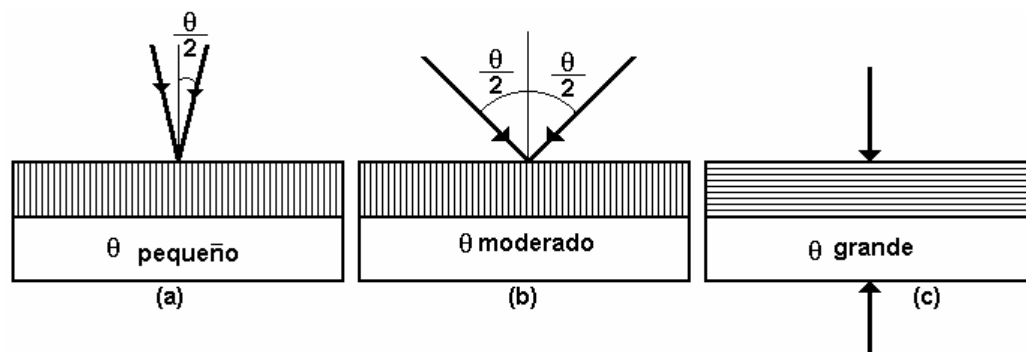


Figura B.3.- Geometría asociada a tres clases de hologramas. (a) un holograma delgado, donde el espaciamiento de las franjas son relativamente más grandes respecto al espesor del medio de registro. (b) un holograma grueso, donde el espaciamiento de las franjas es más pequeña respecto al

espesor del medio de grabado. (c) un holograma de reflexión, donde las franjas son paralelas a la superficie del medio de registro **[B.7]**.

Para el estudio de registro de la rejilla de onda plana, la representación de la señal analítica del campo eléctrico es:  $E_i = \hat{e}_i A_i \exp[i(k_i \cdot r - \omega t)]$  que es suficiente para describir la variación de la onda plana en el tiempo ( $t$ ) y espacio ( $r$ ), de acuerdo a la frecuencia óptica  $\omega$ . La  $i$  distingue a las dos ondas, las cuales son típicamente denotadas con  $s$  (señal) y  $r$  (referencia),  $A$  representa la amplitud del campo complejo y  $\hat{e}_i$  que es el vector unitario de polarización.

Durante el grabado la interacción de la luz incidente con el medio, altera las propiedades ópticas del material. Cuando la intensidad del patrón de interferencia modula el índice de refracción del material,  $\Delta n(r)$  genera la rejilla de fase, mientras si se modula el coeficiente de absorción corresponde a una rejilla de amplitud.

Cuando el medio de registro es iluminado con un haz de reconstrucción con vector de onda  $K_p$ , una porción de la luz incidente es difractada por la rejilla holográfica. El haz difractado (reconstruido) generalmente puede tener más de un vector de onda, igual para una rejilla de onda plana. Las ondas reconstruidas corresponden a los órdenes de difracción del régimen de difracción de la rejilla delgada (o Raman-Nath) y tiene todos los vectores de onda los cuales son un múltiplo de la misma fundamental  $K_\sigma$ . Para rejillas holográficas de volumen, sin embargo, la eficiencia de difracción es apreciable solo cuando  $K_\sigma = K_p - K$ , es decir, cuando satisface las condiciones de Bragg. Esta propiedad aumenta la selectividad de volumen (o Bragg) del medio óptico.



### B.2.1 Rejillas de volumen

Podemos definir una rejilla de volumen como una pieza dieléctrica en el cual la permitividad  $\epsilon$  o la conductividad  $\sigma$  (o ambos) varía continuamente en el espacio y casi de manera periódica. Cuando solo la permitividad varía nosotros hablamos de rejillas de fase, cuando sólo la conductividad varía hablamos de rejillas de amplitud o de absorción y cuando ambos de los dos varían, el término aceptado es de rejillas mixtas.

Una rejilla de absorción tiene necesariamente pérdidas a cualquier conductividad finita, si varía periódicamente o no, puede conducir al decaimiento de la amplitud de una onda electromagnética incidente. Una rejilla de fase, por otro lado, no necesariamente tiene pérdidas, por que una variación periódica en permitividad no excluye la existencia de una constante variación lenta en la conductividad. Obviamente, la condición para las rejillas de baja pérdida es  $\sigma=0$  [B.8].

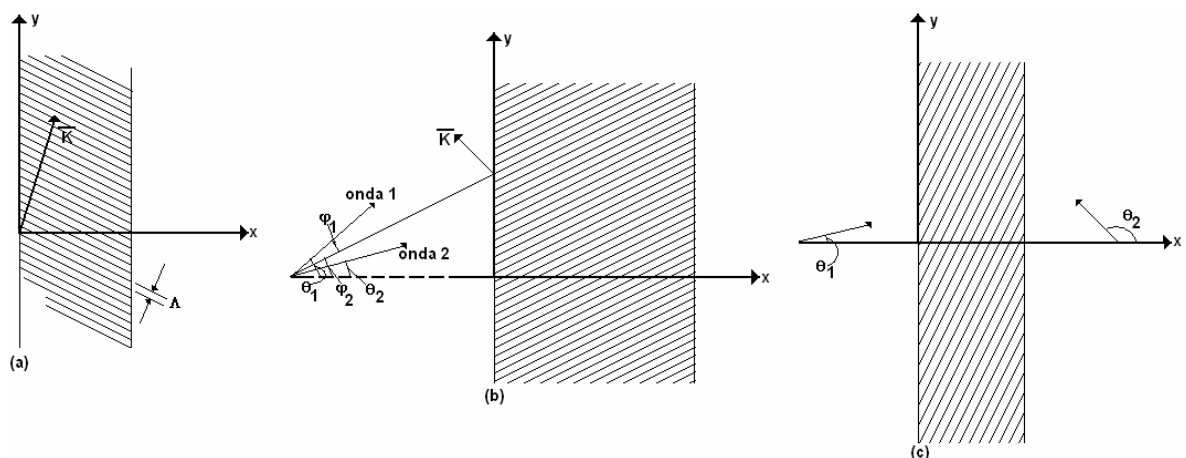


Figura B.4.- (a) Representación esquemática de una rejilla,  $\mathbf{K}$  es el vector de la rejilla y  $d$  es el periodo, (b) Grabado de un holograma por dos ondas incidentes del mismo lado, (c) Grabado de un holograma por dos ondas planas incidentes desde lados opuestos [B.8].

Un ejemplo de una rejilla unidimensional, es un dieléctrico en el cual la permitividad relativa varía de la siguiente manera:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_{r0} + \varepsilon_{r1} \cos(K \cdot r), \quad (\text{B.19})$$

donde:  $K$  es el vector de la rejilla. La permitividad es constante cuando el producto escalar  $K \cdot r$  es constante. Las líneas de la constante  $\varepsilon$  es perpendicular a la dirección del vector  $K$ , el periodo esta denotado por  $d$  y es igual a:

$$\Lambda = \frac{2\pi}{|K|}. \quad (\text{B.20})$$

La figura B.4 puede representar una rejilla de volumen no sinusoidal, dado que el periodo  $d$  es el mismo. La variación de la permitividad puede, entonces, ser expandida en una serie de Fourier, como sigue:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_{r0} + \sum_{l=1}^{\infty} \varepsilon_{rl} \cos(lK \cdot r) + \sum_{l=1}^{\infty} \varepsilon_{rl} \text{sen}(lK \cdot r). \quad (\text{B.21})$$

Una rejilla no es exactamente periódica, la profundidad de modulación puede por ejemplo, decaer en la dirección  $x$ , llevándola casi a una rejilla de volumen periódica, en la cual la permitividad varía como:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_{r0} + \varepsilon_{r1} \exp(-\alpha x) \cos(K \cdot r). \quad (\text{B.22})$$

El dibujo físico es considerablemente simplificado si el vector de la rejilla no está tampoco en la dirección  $x$  o en la dirección  $y$ . Esta entonces el término

de la rejilla sobre-escalado en contraste al caso señalado donde  $K$  está en alguna otra dirección.

Se discute además sobre las rejillas de volumen sin especificar cómo se producen. Una rejilla de volumen puede tener por su naturaleza una rejilla de cristal en estado sólido, o ser hecha a mano por ejemplo por una onda acústica en un dieléctrico. Las variaciones periódicas de permitividad pueden lograrse en materiales foto-sensitivos holográficos, al iluminarlos por cierto tiempo por ondas electromagnéticas. El material puede en algunos casos “recordar”, la distribución de intensidad espacial de estas ondas electromagnéticas y después de un proceso de revelado, reproducir las variaciones de intensidad en la forma de variaciones de permitividad o conductividad **[B.8, B.9]**.

## Referencias

**[B.1]** Arturo Olivares Pérez, “Principios básicos de holografía”, Reporte técnico No. 206, Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica, México, (1997).

**[B.2]** Sheridan K. Nicholas, “Production of Blazed Holograms”, Appl. Phys. Letts., **12**, 316-318, (1968).

**[B.3]** Kermisch D., “Wavefront-Reconstruction Mechanism in Blazed Holograms”, JOSA, **60**, 782-786 (1969).

**[B.4]** Joel E. Boyd, et. al., “Effect of film thickness on the performance of photopolymers as holographic recording materials”, Applied Optics, Vol. **39**, No. 14, (2000).

**[B.5]** Serge Caron, et. al., “Real time hologram reinforcement demonstrated by thionine/PVA photoreducible thin layers”, Applied Optics, Vol. **29**, No.4, (1990).

**[B.6]** P. Hariharan, “Basics of Holography”, University of Cambridge, 2002.

**[B.7]** Robert D. Guenther, “Modern Optics”.John Wiley and Sons, USA, 1990.

**[B.8]** L. Solymar y D.J. Cooke,” Volume Holography and Volume Gratings”, University of Oxford, (1981).

**[B.9]** Herwig Kogelnik, “Coupled Wave theory for thick Hologram Gratings”, The Bell system Technical Journal, Volume 48, No. 9, (November 1969).

## APÉNDICE C

### LEY DE BRAGG

Una derivación simple de la ley de Bragg, puede hacerse usando la siguiente figura, en donde las líneas horizontales representan la localización de la franja máxima en el holograma grueso. En una película holográfica, estas líneas pueden ser depositadas de plata [C.1].

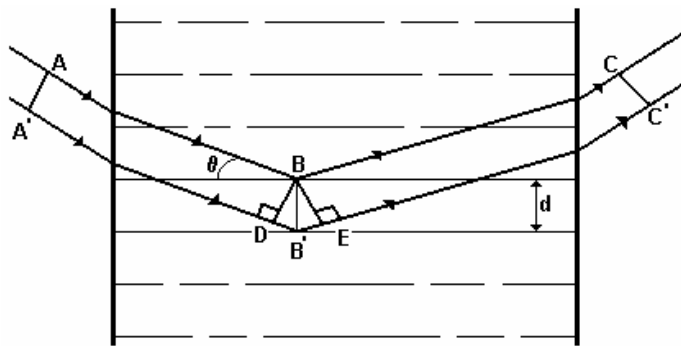


Figura c.1.- Geometría para la difracción de Bragg [C.1].

Un haz paralelo de luz con una longitud de onda  $\lambda$  es incidente sobre la franja máxima en el holograma a un ángulo  $\theta$ . Si la luz reflejada de los átomos de plata en las dos franjas máximas adyacentes están en fase. Tal que la onda plana con el frente de onda  $CC'$  existe el holograma, entonces:

$$\overline{DB'} + \overline{B'E} = n\lambda, \quad (c.1)$$

de la geometría de la figura

$$\overline{DB'} + \overline{B'E} = d \sin \theta, \quad (c.2)$$

Las reflexiones de las ondas de propagación paralelas a la onda plana  $AA'$  por otra espaciada igualmente, las franjas planas paralelas crean ondas planas paralelas al plano de la onda  $CC'$ . Estas ondas interfieren

constructivamente produciendo un máximo en la luz difractada por el sistema de franjas. El ángulo  $\theta$  por el cual este máximo en la luz difractada que ocurre esta dada por la ley de Bragg **[C.1]**:

$$2d \sin \theta = n\lambda . \quad (\text{c.3})$$

**[C.1]** Robert D. Guenther, "Modern Optics ".John Wiley and sons, USA, 1990

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 .- Proceso de polimerización del vinil acetato.....	9
Figura 1.2.- Distribución del grupo acetil residual en el PVA, determinada por el tipo de catalizador.....	10
Figura 1.3.- Forma estructural idealizada del PVA.....	10
Figura 1.4 .- Espectro UV-V de complejos quelato.....	12
Figura 1.5.- Presencia de moléculas de H <sub>2</sub> O en un compuesto.....	22
Figura 1.6.- Posición que ocupan los haluros metálicos, en la tabla periódica de los elementos.....	28
Figura 1.7.- Configuración tridimensional del Cloruro de Hierro (FeCl <sub>3</sub> ).....	29
Figura 1.8.- Configuración tridimensional del Cloruro de Cobre (CuCl <sub>2</sub> ).....	31
Figura 1.9.- Configuración tridimensional del Cloruro de Niquel (NiCl <sub>2</sub> ).....	32
Figura 1.10.- Configuración tridimensional del Cloruro de Zinc (ZnCl <sub>2</sub> ).....	33
Figura 1.11.- Configuración tridimensional del Cloruro de Cobalto (CoCl <sub>2</sub> )...	34
Figura 2.1.- Valores de índice de refracción por el cambio de concentración de PVA.....	53

Figura 2.2.- Refractómetro de Abbe utilizado en el laboratorio para obtener los índices de refracción de los diferentes materiales que se utilizan.....	54
Figura 2.3.- Comportamiento del pH en el tiempo, de las diferentes soluciones acuosas (cloruros metálicos + H <sub>2</sub> O).....	60
Figura 2.4.- Comportamiento del pH en el tiempo de la solución acuosa PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + CoCl <sub>2</sub> + glicerol.....	63
Figura 2.5 .- Comportamiento del pH en el tiempo de la solución acuosa PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + CuCl <sub>2</sub> + glicerol.....	64
Figura 2.6 .- Comportamiento del pH en el tiempo de la solución acuosa PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + FeCl <sub>3</sub> + glicerol .....	64
Figura 2.7.- Comportamiento del pH en el tiempo de la solución acuosa PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + NiCl <sub>2</sub> + glicerol.....	65
Figura 2.8 .- Comportamiento del pH en el tiempo de la solución acuosa PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + ZnCl <sub>2</sub> + glicerol.....	65
Figura 2.9 .- Comportamiento del pH en el tiempo de la solución acuosa PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + glicerol.....	66
Figura 2.10.- Valores promedio del pH de cada una de las soluciones acuosas, respecto a su concentración de sal metálica.....	66
Figura 3.1.- Arreglo óptico general utilizado para el grabado holográfico con nuestro material de registro.....	76
Figura 3.2 .- Descripción esquemática de los diferentes procesos para el registro holográfico.....	78
Figura 3.3.- Punto de interferencia perpendicular a la muestra.....	81



Figura 3.4.- Esquema de la obtención de la eficiencia de difracción por reconstrucción de los patrones de difracción para cada rejilla grabada en las diferentes películas.....	82
Figura 3.5.- Esquema de la primera prueba realizada a este tipo de soluciones como material para grabado holográfico.....	83
Figura 3.6.- Comportamiento del pH en el tiempo de la solución acuosa de PVA + FeCl <sub>3</sub> . ....	85
Figura 3.7.- Valores máximos del pH de las diferentes soluciones de PVA+FeCl <sub>3</sub> a diferentes concentraciones.....	86
Figura 3.8.- Variación del índice de refracción en función de la concentración del FeCl <sub>3</sub> .....	87
Figura 3.9.- Máximas eficiencias de difracción de las películas de PVA+FeCl <sub>3</sub> , en función de la concentración del FeCl <sub>3</sub> .....	88
Figura 3.10.- Máximas eficiencias de difracción de las películas de PVA+FeCl <sub>3</sub> , respecto a la concentración FeCl <sub>3</sub> , lectura de la eficiencia de difracción un día después del grabado y una semana después. ....	89
Figura 3.11.- Esquema del cambio del ángulo $\theta$ entre los haces de interferencia.....	90
Figura 3.12.- Eficiencia de difracción para la película PVA+FeCl <sub>3</sub> 10:3, variando el ángulo $\theta$ .....	91
Figura 3.13.- Eficiencia de difracción para la película PVA+FeCl <sub>3</sub> 10:10, variando el ángulo $\theta$ .....	91
Figura 3.14.- Eficiencia de difracción para la película PVA+FeCl <sub>3</sub> 10:9, variando el ángulo $\theta$ .....	92

Figura 3.15.- Comportamiento del pH en el tiempo de las soluciones acuosas de PVA + CuCl <sub>2</sub> . Comparación del pH del PVA y las diferentes soluciones acuosas.....	93
Figura 3.16.- Valores máximos del pH de las diferentes soluciones de PVA+CuCl <sub>2</sub> a diferentes concentraciones. ....	94
Figura 3.17.- Curvas de absorbancia para las diferentes concentraciones de las películas de PVA+CuCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O.....	94
Figura 3.18.- Eficiencia de difracción respecto a la energía de exposición de las diferentes concentraciones de PVA +CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O.....	95
Figura 3.19.- Eficiencia de difracción respecto al tipo de concentración y el pH de cada solución.....	96
Figura 3.20.- Eficiencia de difracción respecto al ángulo de Bragg.....	97
Figura 3.21.- Eficiencia de difracción respecto al ángulo de Bragg.....	98
Figura 3.22.- Comportamiento del pH en el tiempo de las diferentes concentraciones de PVA+ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	100
Figura 3.23.-Comportamiento del pH en el tiempo de las diferentes concentraciones de PVA+K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	100
Figura 3.24.- Variación del pH promedio de las diferentes soluciones de PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> y PVA+K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , respecto a la concentración de los dicromatos.....	101
Figura 3.25. .- Ejemplo de opacidad y ramificación por cristalinidad de la película cuando existe un exceso de sales (PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ó PVA+K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .).....	102

Figura 3.26- Valores de Eficiencia máxima para cada caso de variación de concentración de PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> donde se puede observar también la energía de exposición requerida para obtener la máxima eficiencia de difracción en cada caso.....104

Figura 3.27- Valores de Eficiencia máxima para cada caso respecto a la variación de concentración de PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> .....105

Figura 3.28.- Evolución en el tiempo de exposición de la Eficiencia de difracción para cada concentración de PVA+K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.....106

Figura 3.29- Valores de Eficiencia máxima para cada caso de variación de concentración de PVA+K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> donde se puede observar también la energía de exposición requerida para obtener la máxima eficiencia de difracción en cada caso.....106

Figura 3.30- Valores de Eficiencia máxima para cada concentración. Influencia del glicerol en los valores de las eficiencias.....110

Figura 3.31- Valores de pH máxima para cada concentración de PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+glicerol.....111

Figura 3.32.- Comparación de las máximas Eficiencias de difracción de PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sin y con glicerol, por concentraciones.....112

Figura 3.33- Valores de pH máxima para cada concentración de PVA+K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub> +glicerol.....113

Figura 3.34.- Comparación de las máximas eficiencias de difracción de PVA+PVA+K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sin y con glicerol, por concentraciones.....114

Figura 4.1.- Modelo físico utilizado para obtener la resistividad de superficie de cada película.....119

Figura 4.2.- Resistividad de superficie en el tiempo de las películas PVA+FeCl<sub>3</sub>+glicerol en función a la concentración de FeCl<sub>3</sub>. .....120

Figura 4.3.- Resistividad de superficie máxima de las películas PVA+FeCl<sub>3</sub>+glicerol en función a la concentración de FeCl<sub>3</sub>.....121

Figura 4.4.- Resistividad de superficie en el tiempo de las películas PVA+CuCl<sub>2</sub>+glicerol en función a la concentración de CuCl<sub>2</sub>. .....121

Figura 4.5.- Resistividad de superficie máxima de las películas PVA+CuCl<sub>2</sub>+glicerol en función a la concentración de CuCl<sub>2</sub>.....122

Figura 4.6.- Resistividad de superficie en el tiempo, de las películas PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+glicerol en función a la concentración de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. .....122

Figura 4.7.- Resistividad de superficie máxima de las películas PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+glicerol en función a la concentración de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. .....123

Figura 4.8.- Resistividad de superficie en el tiempo, de las películas PVA+K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+glicerol en función a la concentración de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. .....123

Figura 4.9.- Resistividad de superficie máxima de las películas PVA+K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+glicerol en función a la concentración de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. .....124

Figura 4.10.- Resistividad de superficie en el tiempo de las películas PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+CoCl<sub>2</sub>+glicerol en función a la concentración de CoCl<sub>2</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.....124

Figura 4.11.- Resistividad de superficie en el tiempo de las películas PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+CuCl<sub>2</sub>+glicerol en función a la concentración de CuCl<sub>2</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.....125

Figura 4.12.- Resistividad de superficie en el tiempo de las películas PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +FeCl <sub>3</sub> +glicerol en función a la concentración de FeCl <sub>3</sub> y (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	125
Figura 4.13.- Resistividad de superficie en el tiempo de las películas PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +NiCl <sub>2</sub> +glicerol en función a la concentración de NiCl <sub>2</sub> y (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	126
Figura 4.14.- Resistividad de superficie en el tiempo de las películas PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +ZnCl <sub>2</sub> +glicerol en función a la concentración de ZnCl <sub>2</sub> y (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	126
Figura 4.15.- Resistividad de superficie máxima de las películas PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +SM+glicerol para las concentraciones de 10:0.5:0.5.....	127
Figura 4.16.- Modelo físico utilizado para obtener la resistividad de volumen de cada película.....	129
Figura 4.17.- Resistividad de volumen de las películas formadas con PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + CoCl <sub>2</sub> + glicerol.....	130
Figura 4.18.- Resistividad de volumen de las películas formadas con PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + CuCl <sub>2</sub> + glicerol.....	131
Figura 4.19.- Resistividad de volumen de las películas formadas con PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + FeCl <sub>3</sub> + glicerol.....	131
Figura 4.20.- Resistividad de volumen de las películas formadas con PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + NiCl <sub>2</sub> + glicerol.....	132
Figura 4.21.- Resistividad de volumen de las películas formadas con PVA + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + ZnCl <sub>2</sub> + glicerol.....	132

Figura 4.22.- Máxima resistividad de volumen de las diferentes películas con concentración de 10:0.5:0.5.....	133
Figura 4.23.- Eficiencias máximas de películas con PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +SM+glicerol.....	134
Figura 4.24.- Eficiencias máximas de películas con PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +SM+glicerol en función al tiempo de exposición y concentración.....	134
Figura 4.25.- Arreglo óptico para la aplicación de la diferencia de potencial a las películas en el momento de realizar el grabado holográfico. ....	135
Figura 4.26.-Variación de la eficiencia de difracción en el grabado holográfico en tiempo real para la película PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +CoCl <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> con y sin voltaje aplicado.....	136
Figura 4.27.-Variación de la eficiencia de difracción en el grabado holográfico en tiempo real para la película PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +CuCl <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> con y sin voltaje aplicado.....	137
Figura 4.28.-Variación de la eficiencia de difracción en el grabado holográfico en tiempo real para la película PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +FeCl <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> con y sin voltaje aplicado.....	137
Figura 4.29.-Variación de la eficiencia de difracción en el grabado holográfico en tiempo real para la película PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +NiCl <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> con y sin voltaje aplicado.....	138
Figura 4.30.-Variación de la eficiencia de difracción en el grabado holográfico en tiempo real para la película PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +ZnCl <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> con y sin voltaje aplicado.....	138

Figura 4.31.- Lectura de spot de PVA(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +SM+C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> grabadas con voltaje y sin voltaje, medidas dos días después de ser grabado.....	139
Figura 4.32.-Variación de la eficiencia de difracción en el grabado holográfico en tiempo real a diferentes concentraciones de la película PVA+FeCl <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> con y sin voltaje aplicado.....	140
Figura 4.33.-Variación de la eficiencia de difracción en el grabado holográfico en tiempo real a diferentes concentraciones de la película PVA+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> con y sin voltaje aplicado.....	141
Figura 4.34.-Variación de la eficiencia de difracción en el grabado holográfico en tiempo real a diferentes concentraciones de la película PVA+K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> con y sin voltaje aplicado.....	141
Figura 5.1.- Luz difractada para una red holográfica de volumen.....	145
Figura A.1.- Grabando un holograma.....	165
Figura A.2.- Difracción de un holograma de fase.....	168
Figura A.3.-Parámetros de la imagen de relieve.....	169
Figura B.1 .- Formación de una rejilla con perfil triangular (blazed) sobre fotorresina Siplely 1350-J.....	173
Figura B. 2 .- Formación de rejillas con perfil triangular (blazed), donde $g$ y $\rho$ denotan, el vidrio y la capa de fotorresina respectivamente, $A_o$ y $A_r$ representan el frente de onda objeto y el frente de onda del haz de referencia.....	174
Figura B.3.- Geometría asociada a tres clases de hologramas. (a) un holograma delgado, donde el espaciamento de las franjas son relativamente más grandes respecto al espesor del medio de registro. (b) un holograma	

grueso, donde el espaciamiento de las franjas es más pequeña respecto al espesor del medio de grabado. (c) un holograma de reflexión, donde las franjas son paralelas a la superficie del medio de registro.....177

Figura B.4.- (a) Representación esquemática de una rejilla,  $K$  es el vector de la rejilla y  $d$  es el periodo, (b) Grabado de un holograma por dos ondas incidentes del mismo lado, (c) Grabado de un holograma por dos ondas planas incidentes desde lados opuestos.....179

Figura C.1.- Geometría para la difracción de Bragg.....183



## INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 .- Configuración electrónica de los elementos a usar como sensibilizadores.....	28
Tabla 2.1 .- Variación de la densidad del PVA en solución acuosa (bajo condiciones normales de laboratorio)....	52
Tabla 2.2.- Valor de pH promedio de las diferentes soluciones acuosas con PVA respecto a la proporción de éste.....	52
Tabla 2.3.- Características generales de los cloruros metálicos seleccionados.....	55
Tabla 2.4.- Propiedades químicas generales de cada elemento involucrado.....	56
Tabla 2.5.- Peso molecular y concentración molar de los diferentes elementos, para formar las soluciones acuosas finales.....	58
Tabla 2.6.- pH promedio, de las diferentes soluciones acuosas (cloruros metálicos + H <sub>2</sub> O.....	61
Tabla 2.7.- Ejemplo general de las proporciones de cada elemento para la preparación de las soluciones acuosas variando el cloruro metálico.....	62
Tabla 2.8.- Energía de ionización de cada elemento involucrado en las diferentes soluciones acuosas.....	67
Tabla 3.1.- Concentraciones de PVA+FeCl <sub>3</sub> , su ID y pH promedio de cada solución acuosa.....	84
Tabla 3.2.- Concentraciones de PVA+CuCl <sub>2</sub> , su ID y pH promedio de cada solución acuosa.....	93

Tabla 3.3.- pH promedio de PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y PVA+K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.....101

Tabla 3.4.- Variación del índice de refracción por concentración de PVA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y PVA+K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.....103

Tabla 3.5.- Concentración de soluciones de PVA+FeCl<sub>3</sub> y el contenido de glicerol para cada caso.....108

Tabla 4.1.- Resultados obtenidos de las eficiencias de difracción obtenidas para cada película, para los casos de sin voltaje aplicado y con voltaje aplicado.....143

Tabla 5.1.- Resumen de resultados y parámetros obtenidos de las películas con y sin glicerol para grabado holográfico.....149

Tabla 5.2.- Resumen de resultados y parámetros obtenidos de las películas conductoras con glicerol para grabado holográfico con voltaje y sin voltaje aplicado.....156

Tabla 5.3.- Resumen de resultados y características ópticas de las películas con y sin glicerol para grabado holográfico.....161