

Universidad de Costa Rica  
Facultad de Ciencias Básicas

Escuela de Química

**DISPERSIÓN DE CRISTALES LÍQUIDOS EN MATRICES DE ÓXIDOS MIXTOS DE  
SILICIO Y VANADIO.**

Tesis sometida a la consideración de la comisión de trabajos finales de graduación  
para optar por el grado de Licenciatura en Química

Jose Francisco Cascante Jiménez

Carne A71509

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, San Pedro de Montes de Oca,

2021

Esta tesis ha sido aceptada en su forma presente por la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias Básicas de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar por el grado de Licenciatura en Química.



---

Dr. Christopher Camacho Leandro  
Presidente del tribunal



---

M.Sc. Luis Mesén Jiménez  
Miembro del tribunal



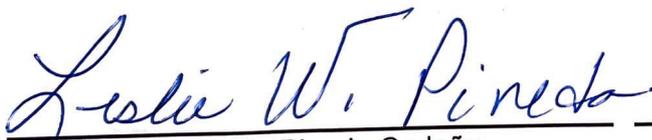
---

Dr. Erick Castellón Elizondo  
Director de tesis



---

PhD. Julio Mata Segreda  
Profesor revisor



---

Dr. Leslie Pineda Cedeño  
Profesor revisor



---

BQ. José Cascante Jiménez  
Postulante

Fecha de Presentación: 24 de Noviembre del 2021.

## Dedicatoria

A todos aquellos que siempre creyeron,  
A todos aquellos que al igual que yo, se arriesgaron,  
A todos aquellos que en los peores momentos, me apoyaron,  
Y en especial a aquellos, que nunca, a pesar de todo, me abandonaron.

...Extiendo la dedicatoria a mi padre, que en paz descansa.

## **Agradecimientos**

Primeramente, debe agradecer a mi familia, los cuales siempre han tenido fe en mí, y siempre me han brindado un apoyo incondicional. Siempre han estado allí, como el soporte y pilar de la persona y científico que hoy soy. Quiero agradecer a mi difunto padre que me enseñó que nunca se sabe suficiente y que todo conocimiento es útil de una u otra manera, básicamente me enseñó a amar aprender.

Quiero agradecer a la institución que abrió sus puertas y me permitió estudiar al becarme durante toda mi carrera. Me ha permitido abrirme paso en el camino de la ciencia y me ayudó a realizar varias pasantías de investigación.

Agradezco a Luis Mesen Jiménez, jefe de la Proveeduría de la Escuela de Química, quien desde el primer día me recibió como becario, me apoyo y depositó su confianza en mí aceptándome como asistente en lo que hoy considero mi segundo hogar.

A mi director de tesis, Erick Castellón, le agradezco la paciencia, el apoyo y la fe que puso en mí. Durante este largo periodo bajo su tutela, se convirtió no solo en mi Director y persona que admiro, sino también en mi amigo. Nuevamente agradezco la paciencia que me tuvo, ya que ha sido una larga espera para este momento. Estoy seguro que me recordará como el tesista más disperso que ha conocido. Quiero agradecer a David Levy y Marcos Zayat, por recibirme en su instituto de investigación en Madrid y a DAF por apoyarme y ser mi guía en dicho instituto. Nunca los olvidaré.

Finalmente, quiero agradecer a mi bella novia Fiorella Espinoza, quien siempre tuvo fe en mí, siempre me apoyo y fue por quien comenzó todo el proceso que me llevaría dar el paso final, escribir. También agradezco a mis amigos que me apoyaron y me regañaron cada vez que quería renunciar, sin ellos no estaría acá.

## Resumen

Los cristales líquidos (CL) son sustancias que exhiben organización molecular y fluidez en la misma fase. Dado el carácter cristalino de estas sustancias, pueden mostrar dos índices de refracción distintos (ordinario y extraordinario). Estas propiedades ópticas se aprovechan para la construcción de dispositivos electroópticos basados en dispersiones de cristal líquido. En estos dispositivos, la dispersión constituye una película delgada de una matriz sólida en la cual se encapsulan microgotas del CL. La diferencia entre los índices de refracción del CL y la matriz, hace que este material compuesto disperse luz (estado opaco u *Off* del dispositivo). Esta película delgada se deposita entre dos placas transparentes conductoras, lo cual permite aplicar un campo eléctrico que re-orienta el CL y con ello, se modifica el índice de refracción del CL exhibido en la dirección del campo. En el caso de un CL con anisotropía dieléctrica y birrefringencia positivas, el índice de refracción modulado eléctricamente en la dirección del campo es el índice ordinario. Si la matriz de encapsulamiento tiene un índice de refracción similar al índice ordinario del CL, el sistema disminuye su dispersión de luz (estado transparente u *On* del dispositivo). Uno de los retos más complejos en la fabricación de dispositivos basados en dispersiones de CL es la preparación de matrices con índices de refracción similares al índice ordinario del CL, esto con el fin de obtener la mayor transparencia posible en el funcionamiento de los dispositivos. Es por esto que, se sintetizarán matrices de óxidos mixtos de silicio y vanadio mediante la técnica sol-gel, utilizando diferentes proporciones de vanadio con el fin de modificar el índice de refracción. Estos materiales luego se usarán como matrices de encapsulamiento de CL y se ensamblarán dispositivos electroópticos.

## Índice General

Índice de figuras.....	7
Introducción .....	10
<b>Cristales Líquidos: Funcionamiento y propiedades.....</b>	<b>10</b>
<b>Síntesis química mediante el método Sol-Gel. ....</b>	<b>15</b>
<b>Objetivos .....</b>	<b>20</b>
<b>Materiales y Métodos .....</b>	<b>21</b>
<b>Optimización de la síntesis de matrices de óxidos mixtos .....</b>	<b>21</b>
<b>Caracterización de las películas delgadas.....</b>	<b>26</b>
<b>Preparación de la dispersión de CL en la matriz.....</b>	<b>29</b>
<b>Ensamblaje del dispositivo electróptico.....</b>	<b>30</b>
<b>Determinación de los parámetros de desempeño del dispositivo .....</b>	<b>31</b>
<b>Resultados y Discusión .....</b>	<b>34</b>
<b>Optimización y caracterización de las películas delgadas .....</b>	<b>34</b>
<b>Dispersiones de cristal líquido en películas delgadas. ....</b>	<b>37</b>
<b>Propiedades electrópticas y parámetros de desempeño del dispositivo.....</b>	<b>41</b>
<b>Conclusiones .....</b>	<b>54</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>56</b>

## Índice de figuras

Figura 1. Fases intermedias entre un sólido cristalino y un líquido.....	11
Figura 2. Fases mesomorfas nemáticas, esmética A, esmética C y columnar.....	12
Figura 3. Microdominios de un CL con diferentes direcciones y efecto de dispersión de la luz incidente (línea continua), la cual se refracta y refleja generando haces de luz con menor intensidad y en diferentes direcciones (líneas punteadas y continuas cortas) .....	13
Figura 4. Reordenamiento de las moléculas de CL ante la presencia del campo eléctrico.....	15
Figura 5. Microdominios formados en los GDLC, en ausencia y presencia de campo eléctrico...	15
Figura 6. Transición de sol a gel y algunos de los diferentes tipos de geles que se pueden producir según el procesamiento de los materiales.....	16
Figura 7. Conceptualización de la estructura de una matriz híbrida orgánico-inorgánica amorfa de óxidos mixtos de silicio y vanadio (silice-vanadia) sintetizada mediante la técnica sol-gel...	19
Figura 8. Recubrimiento del sustrato mediante la técnica spin coating.....	26
Figura 9. Esquema del fenómeno de reflexión interna en la película delgada, lo cual causa los picos máximos y mínimos en el espectro de transmisión de luz.....	28
Figura 10. Estructura del cristal líquido 4- <i>n</i> -pentilo-4'-cianobifenilo, utilizados en la preparación de las dispersiones.....	29
Figura 11. Esquema de ensamblaje del dispositivo.....	31
Figura 12. Ensamblaje utilizado para medir las transmitancias en funcionamiento electrótico de los dispositivos.....	33

Figura 13. a-Espectro de transmitancia en función de la longitud de onda, al variar la proporción ( $r_v$ ) de vanadio y b- fotografía de una película de depositada sobre sustrato de vidrio, cuya proporción es $r_v = 0.3$ donde se observa el color amarillento-verdoso de las película.....	35
Figura 14. Ejes ópticos de vibración y eje molecular del 5CB.....	38
Figura 15. (a) Micrografía bajo luz polarizada y analizador cruzado y (b) con retardador de onda completa adicional.....	39
Figura 16. Esquema de las configuraciones y bipolares, así como la representación esquemática del anclaje paralelo del 5CB a la superficie de la matriz híbrida depositada.....	40
Figura 17. Dispositivo ensamblado, con una proporción de vanadio de 0.2, apagado “off” y encendido “on”, y el efecto del campo en los microdominios presentes en el dispositivo.....	42
Figura 18. Transmitancia promedio en función del potencial eléctrico aplicado para dispositivos con diferentes proporciones de vanadio ( $r_v$ ) y esquema del efecto potencial en la alineación de las microgotas.....	43
Figura 19. Transmitancia medida con el espectrofotómetro Shimadzu UV1800 en función de longitud para $r_v = 0.2$ , al aumentar el potencial eléctrico aplicado al dispositivo.....	44
Figura 20. Variación de la transmitancia en función del tiempo de un dispositivo de 5CB disperso en una matriz híbrida de sílice-vanadio con proporción $\frac{V}{V+Si} = 0.20$ . Los campos eléctricos se generan con varios voltajes aplicados a 25 kHz, en modo de encendido (ON o respuesta, a-) y en modo de apagado (OFF o relajación, b-). En ambos casos se presentan los resultados a 20°C.....	46
Figura 21. Tiempos de respuesta (a) y relajación (b) de un dispositivo de 5CB disperso en una matriz híbrida de sílice-vanadio con proporción $\frac{V}{V+Si} = 0.20$ , al variar los potenciales eléctricos aplicados, ambos casos a 20°C y una frecuencia de 25 kHz.....	48

Figura 22. Variación de la transmitancia en función del tiempo de un dispositivo de 5CB disperso en una matriz híbrida de sílice-vanadio con proporción  $\frac{V}{V+Si} = 0.20$ . Los campos eléctricos se generan a 20 V y diferentes frecuencias en modo de encendido (ON o respuesta, a-) y en modo de apagado (OFF o relajación, b-). En ambos casos se presentan los resultados a 20°C. ....49

Figura 23. Variación de la transmitancia en función del tiempo de un dispositivo de 5CB disperso en una matriz híbrida de sílice-vanadio con proporción  $\frac{V}{V+Si} = 0.20$ . Los campos eléctricos se generan a 20V, 25 kHz y diferentes temperaturas, en modo de encendido (ON o respuesta, a-) y en modo de apagado (OFF o relajación, b-). .....50

Figura 24. Tiempos de respuesta de un dispositivo de 5CB disperso en una matriz híbrida de sílice-vanadio con proporción  $\frac{V}{V+Si} = 0.20$ , al variar la temperatura de trabajo del dispositivo. Se le aplica el modelo de la ecuación 31 y se observa la curva modelada (línea roja), así como los parámetros de ajuste. ....52

# 1

## Introducción

La presente tesis tiene como objetivo optimizar la síntesis de matrices de encapsulamiento de dispersiones de cristal líquido para dispositivos optoelectrónicos, dopando la matriz vítrea con vanadio, con la finalidad de que el índice de refracción de la matriz sea igual al índice del cristal líquido orientado eléctricamente. Estas modificaciones permitirán construir dispositivos optoelectrónicos con alta transparencia cuando están encendidos ("ON") y gran opacidad cuando se encuentran apagados ("OFF"). Dichos dispositivos ensamblados serán sometidos a pruebas para determinar sus parámetros de desempeño.

### **Cristales Líquidos: Funcionamiento y propiedades**

Los cristales líquidos (CL) fueron descubiertos en 1888 por el botánico austriaco Friedrich Reinitzer, observando como algunas sustancias que aisló, presentaron ciertas características, por ejemplo, dos puntos de fusión (Castellón-Elizondo, 2011; Kerlleñevich & Coche, 1989). Pero fue un año después que el físico alemán Otto Lehmann les dio el nombre con el que hoy se conocen (Pasquali, Bregni, & Serrao, 2005). Como su nombre lo indica, los cristales líquidos presentan características intermedias de los líquidos (fluidez) y los sólidos (organización molecular), por lo que se dice que constituyen mesofases (Castellón-Elizondo, 2011; Fisch, 2004; Martin-Pereda, Muriel, & Otón, 1984).

Los sólidos cristalinos presentan dos tipos de organización molecular, por simetría orientacional, el cual es un ordenamiento en la dirección de las moléculas, mientras que por simetría traslacional, hace referencia a un ordenamiento en capas (Fisch, 2004; Martin-Pereda et al., 1984). Algunas fases intermedias que se han reportados son los cristales plásticos, cristales líquidos esméticos y nemáticos (Figura 1). En el primero se mantiene organización traslacional, pero se pierde el orientacional. Cuando se tiene un CL esmético, este conserva la organización orientacional, pero se pierde parcialmente el traslacional, mientras que en los nemáticos, se mantiene el orientacional, pero se pierde totalmente la organización traslacional (Castellón-Elizondo, 2011; Hidalgo, 2006; Martin-Pereda et al., 1984).

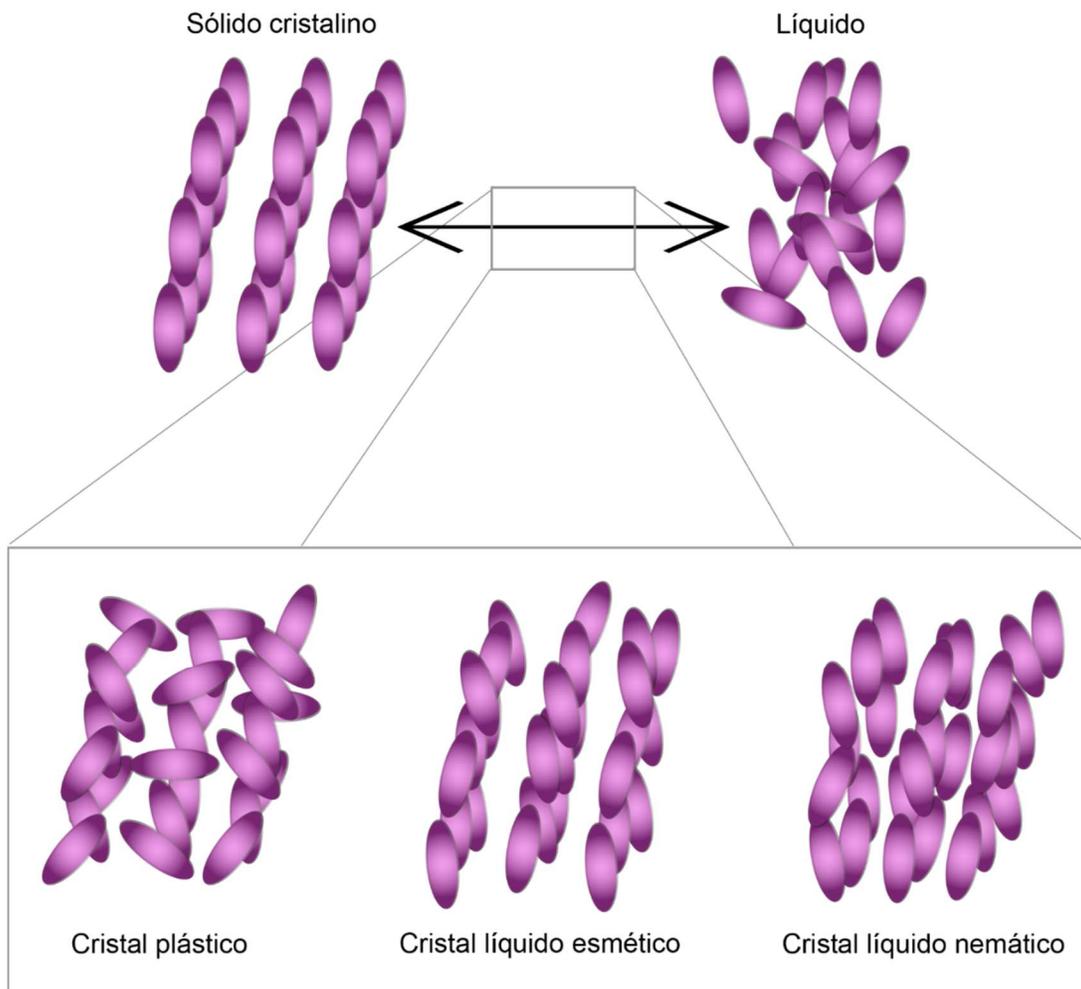


Figura 1. Algunas mesofases (fases intermedias) entre un sólido cristalino y un líquido.

Las mesofases son producto de la no esfericidad de las moléculas mesomórficas y de las interacciones moleculares entre ellas. Las moléculas de los CL presentan poca esfericidad, siendo las moléculas muy alargadas (20-40 Å de largo y 4-5 Å de ancho), para el caso de moléculas calamíticas, o bien aplanadas, las cuales se le conocen como moléculas discóticas. Algunos cristales líquidos pueden ser termotrópicos, los cuales presentan mesofases en determinados intervalos de temperatura. Otros CL forman mesofases en presencia de disolventes (mesofases liotróficas), cuando las moléculas son anfifílicas (Castellón-Elizondo, 2011; de Gennes & Prost, 1993; Kleman & Lavrentovich, 2003; Torres-Zafra, 2009).

Los cristales líquidos pueden exhibir una o varias mesofases (en este último caso se le denominan polimórficos), estas estructuras se suelen clasificar en cuatro grupos: Nematicos, los cuales no presentan ordenamiento translacional; esméticos, donde el ordenamiento translacional es unidireccional (1D); los columnares, presentan ordenamiento translacional en dos dimensiones; el último grupo incluye aquellas mesofases con ordenamientos translacionales en 3D (Castellón-Elizondo, 2011; E Castellón & Levy, 2018; de Gennes & Prost, 1993; Fisch, 2004; Jesus Matta-Menacho, 2009). A continuación se representan estas mesofases mencionadas (Figura 2).

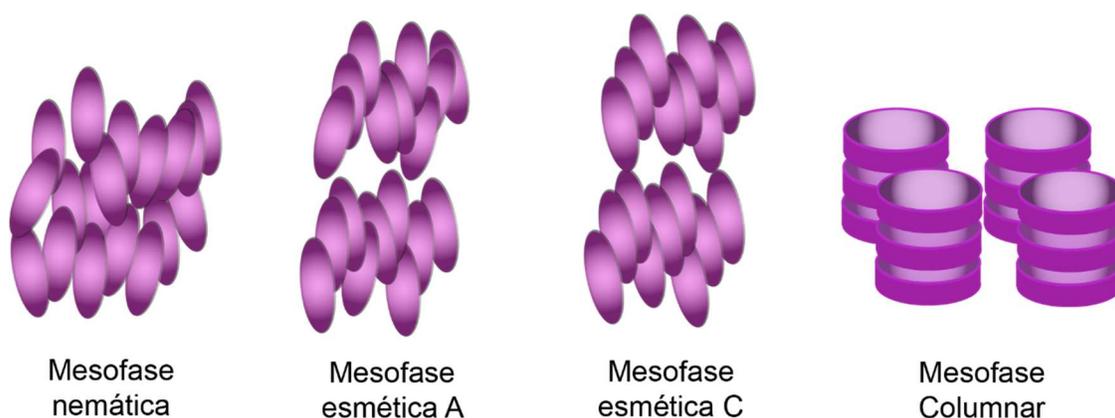


Figura 2. Fases mesomórficas nemáticas, esmética A, esmética C y columnar.

El ordenamiento que presentan los CL es responsable de la anisotropía en muchas de sus propiedades físicas, como viscosidad, susceptibilidad magnética, permitividad dieléctrica, índice de refracción, entre otros (de Gennes & Prost, 1993; Drzaic, 1995; Jesus Matta-Menacho, 2009; Kleman & Lavrentovich, 2003). Una de estas características con alto potencial tecnológico es la birrefringencia, la cual significa que los CL presentan dos índices de refracción asociados a los ejes moleculares (eje rápido y lento de oscilación). El índice extraordinario es paralelo al eje largo de la molécula, el índice ordinario es perpendicular al eje del CL, siendo en la mayoría de los casos mayor el extraordinario que el ordinario (Casillas Rodríguez & Mora González, 2006; Torres-Zafra, 2009). Además, la anisotropía óptica es responsable de la turbidez que presentan los CL, ya que estos se organizan en microdominios, que son zonas con orientación colectiva común y que presentan diferentes índices de refracción, lo que ocasiona la dispersión de la luz (Figura 3) (Castellón-Elizondo, 2011; Drzaic, 1995; Kleman & Lavrentovich, 2003; Torres-Zafra, 2009).

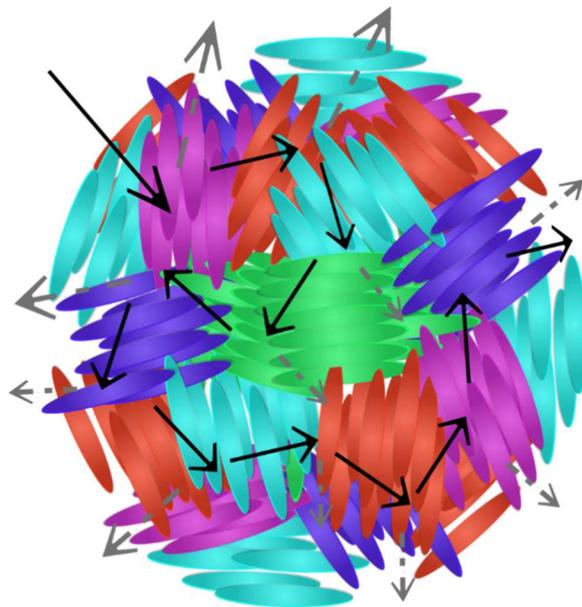


Figura 3. Microdominios de un CL con diferentes direcciones y efecto de dispersión de la luz incidente (línea continua), la cual se refracta y refleja generando haces de luz con menor intensidad y en diferentes direcciones (líneas punteadas y continuas cortas).

Gracias a todas las características mencionadas, los CL tienen un alto potencial tecnológico y han sido utilizados y siguen siendo utilizados en muchos productos de uso cotidiano como los dispositivos que utilizan LCD (*liquid crystal displays*, por sus siglas en inglés), pantallas táctiles, termómetros líquido-cristalinos, en la detección de tumores, sensores de compuestos químicos, sensores de humedad, ventanas inteligentes, conmutadores y enrutadores ópticos, filtros selectores de longitudes de onda, dispositivos de computación óptica, dispositivos de memoria digital óptica, pantallas flexibles, dispositivos ópticos difractivos y adaptativos, entre otros (Castellón-Elizondo, 2011; Erick Castellón, Zayat, & Levy, 2018; Fisch, 2004; Goossen & Wolfe, 2018; Jirón & Castellón, 2020; Koduru, Marino, & Scaramuzza, 2019; Martín-Pereda et al., 1984; Marzal et al., 2020; Mouquinho, Figueirinhas, & Sotomayor, 2019; Muriel, Martín-Pereda, & Otón, 1984; Torres-Zafra, 2009). Estos dispositivos tienen la particularidad que puede modificarse la transmisión o reflexión de la luz, mediante campos eléctricos (o cambios de temperatura para ciertos CL), los cuales cambian la orientación del CL gracias a la fluidez del cristal y la interacción del campo eléctrico con el momento dipolar de éstas moléculas.

Los CL pueden presentar anisotropía dieléctrica positiva o negativa. Esta propiedad permite la reorientación de las moléculas cuando interactúan con un campo eléctrico. En el caso de anisotropía dieléctrica positiva, las moléculas de CL alinean sus vectores directores en la misma dirección del campo eléctrico, mientras que con anisotropía dieléctrica negativa los vectores directores se orientan perpendicularmente al campo eléctrico (Figura 4) (Mandle, Bevis, & Goody, 2014; Torres-Zafra, 2009). En este trabajo, se utilizan dispersiones de cristales líquidos en matrices orgánico-inorgánicas vítreas denominadas *GDLC* (*Gel-glass dispersed liquid crystals*, por sus siglas en inglés), en donde las microgotas de CL son encapsuladas en una matriz, generando una gran cantidad de microdominios. El dispositivo creado presentará una alta dispersión de la luz (por ende gran opacidad) y mediante la modulación con la aplicación de un campo eléctrico es posible alinear dichos dominios y cambiar el índice de refracción del

dispositivo (Figura 5) (Castellón-Elizondo, 2011; E Castellón & Levy, 2018; Koduru et al., 2019; D Levy, 1997; Torres-Zafra, 2009; Zayat, Almendro, Vadillo, & Levy, 2018).

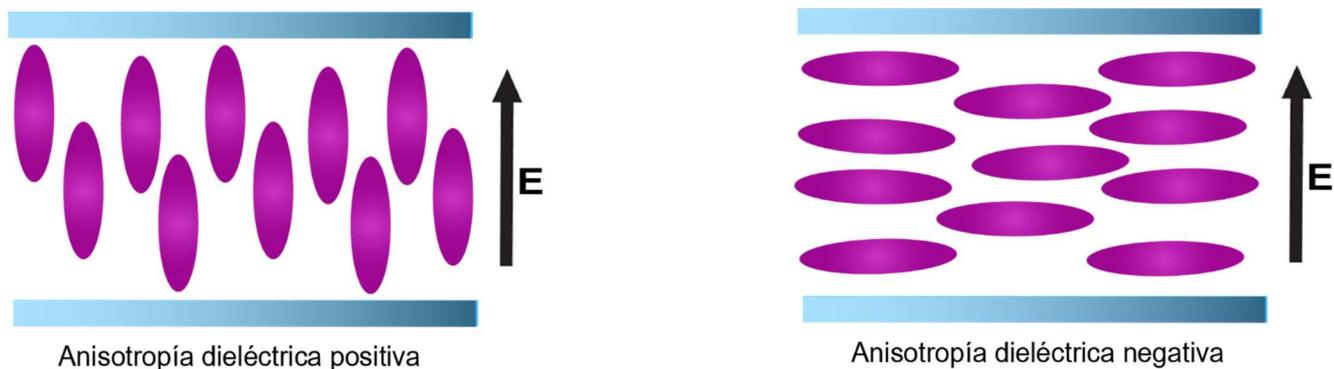


Figura 4. Reorganización de las moléculas de CL ante la presencia del campo eléctrico.

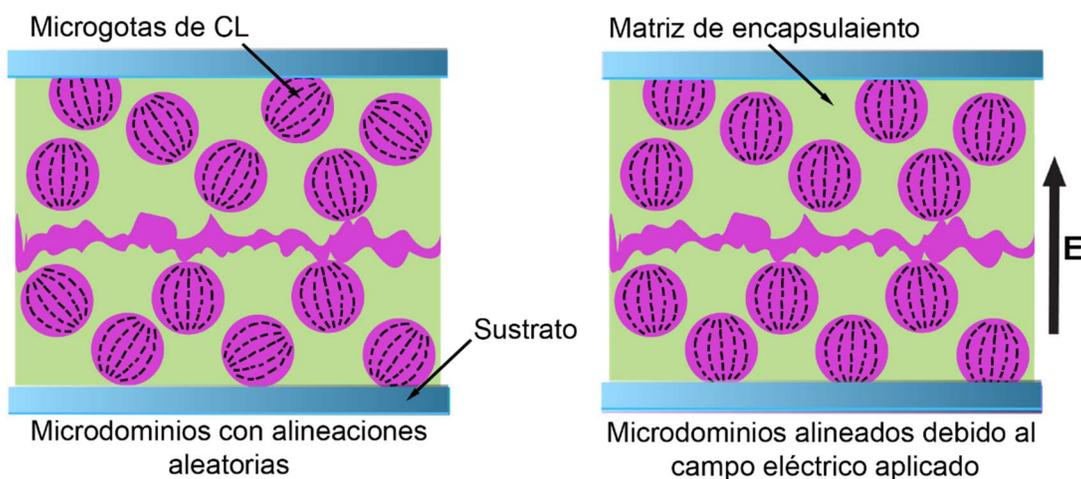


Figura 5. Microdominios formados en los GDLC, en ausencia y presencia de campo eléctrico.

### Síntesis química mediante el método Sol-Gel.

A pesar de que los materiales *sol-gel* son conocidos desde inicios de 1960's, cuando se realizó la primera síntesis inorgánica de estos materiales; la cantidad de aplicaciones desarrolladas con estos materiales son múltiples y en continuo desarrollo (David Levy & Zayat,

2015; Sakka, 2018). Su nombre hace referencia a la transición de *sol* a *gel* que ocurre durante las reacciones de polimerización asociadas al proceso (Castellón-Elizondo, 2011). Los *soles* son dispersiones coloidales de partículas muy finas en disolución que se agrupan químicamente para formar una dispersión semirrígida y porosa de partículas sólidas interconectadas entre sí, formando fases sólidas continuas llamadas *geles* (Figura 6) (Brinker & Scherer, 1990; Castellón-Elizondo, 2011; David Levy & Zayat, 2015). Esta aglomeración ocurre por fuerzas de atracción entre partículas y la minimización de la energía interfacial del sistema (Brinker & Scherer, 1990; David Levy & Zayat, 2015).

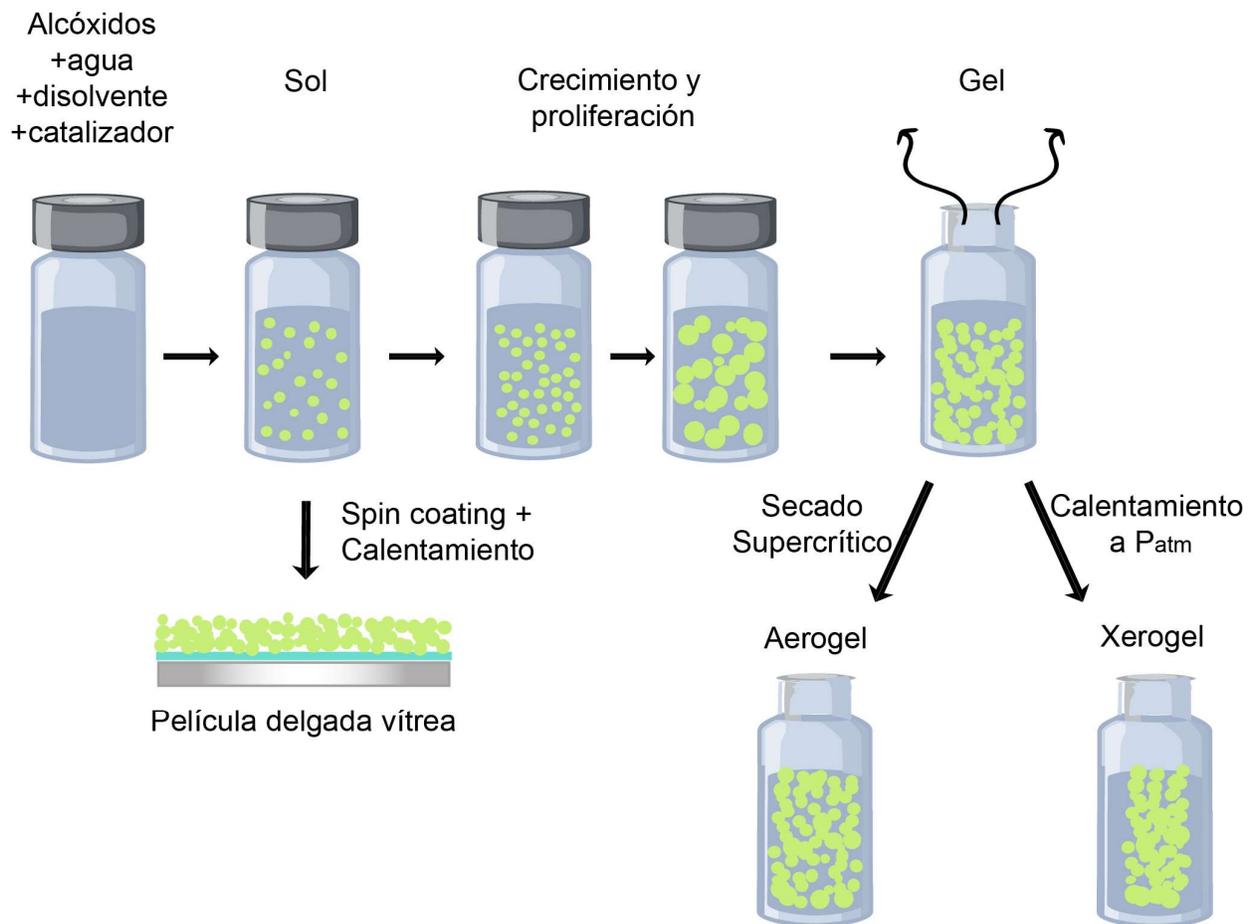


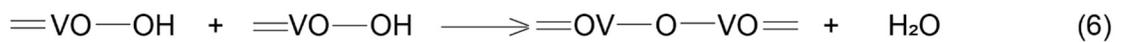
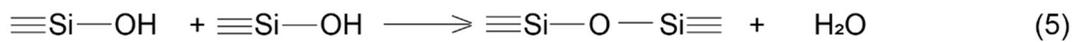
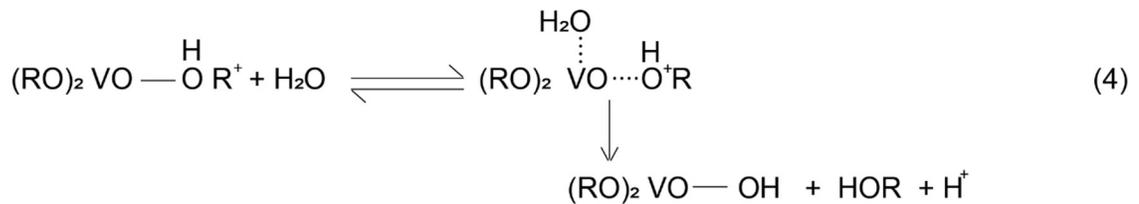
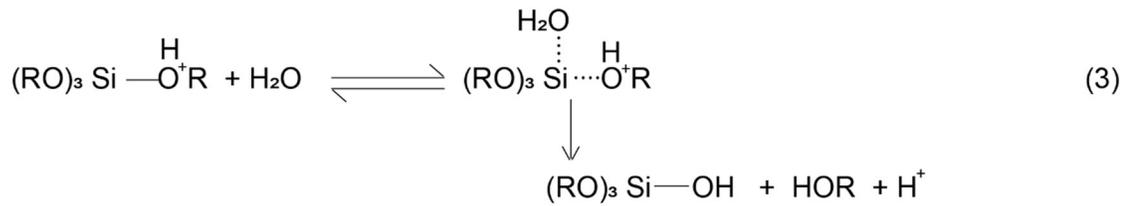
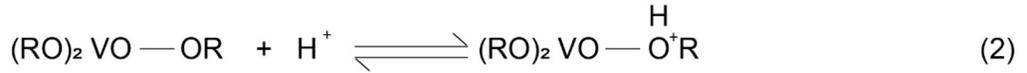
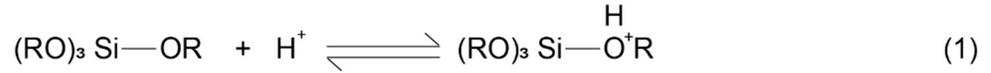
Figura 6. Transición de sol a gel y algunos de los diferentes tipos de geles que se pueden producir según el procesamiento de los materiales.

Los geles pueden ser tratados de diferentes maneras y producir así una variedad de geles con características estructurales particulares. Cuando el secado del gel ocurre a temperaturas relativamente bajas y presión atmosférica, se da aumento de las fuerzas capilares, lo que provoca la contracción de la red, a menudo esta contracción se manifiesta con una disminución del volumen en un factor de 5 a 10; estos geles se denominan *xerogeles*. Por otro lado, si el gel es secado bajo condiciones supercríticas, el tamaño de los poros se mantiene, dando origen a los *aerogeles* (Brinker & Scherer, 1990; Castellón-Elizondo, 2011; David Levy & Zayat, 2015).

Las ventajas de este método de síntesis son la simplicidad del equipo utilizado, y la pureza de los reactivos de partida (alcóxidos), lo que permite una alta reproducibilidad en las capas resultantes (Dultsev, Vasilieva, Maroshina, & Pokrovsky, 2006). Además, esta técnica no requiere altas temperaturas para realizar la síntesis, como si es necesario para las técnicas convencionales de fabricación de materiales cerámicos. Esto permite hacer un sinfín de híbridos de óxidos inorgánicos y sustancias orgánicas sin que las últimas se descompongan (Castellón-Elizondo, 2011; D Levy, 1997).

El método de síntesis sol-gel puede llevarse a cabo a pH neutro, sin embargo estas reacciones son lentas en estos medios, es por eso que usualmente se utilizan ácidos o bases como catalizadores que aceleran la rapidez de reacción (Brinker & Scherer, 1990; Castellón-Elizondo, 2011; Schubert, 2015). Los procesos realizados en este trabajo son en medio ácido, por lo que se discute este mecanismo. Primeramente, se da la protonación de alguno de los oxígenos unidos al silicio o vanadio (1) (2). Seguidamente se da la sustitución nucleofílica del agua (3) (4). Los grupos Si-OH y V-OH reaccionan sustituyendo los -OH más exteriores dando lugar al crecimiento polimérico de la matriz (condensación) (5) (6) (figura 7). En este último paso, la reacción de condensación no solo ocurre entre los grupos -OH, sino que puede ocurrir entre -OH y el grupo alcóxido, generando un alcohol en lugar de agua (Castellón-Elizondo, 2011). Entre

mayor sea la cantidad de alcóxido de vanadio utilizado, mayor presencia tendrá en la matriz polimérica.



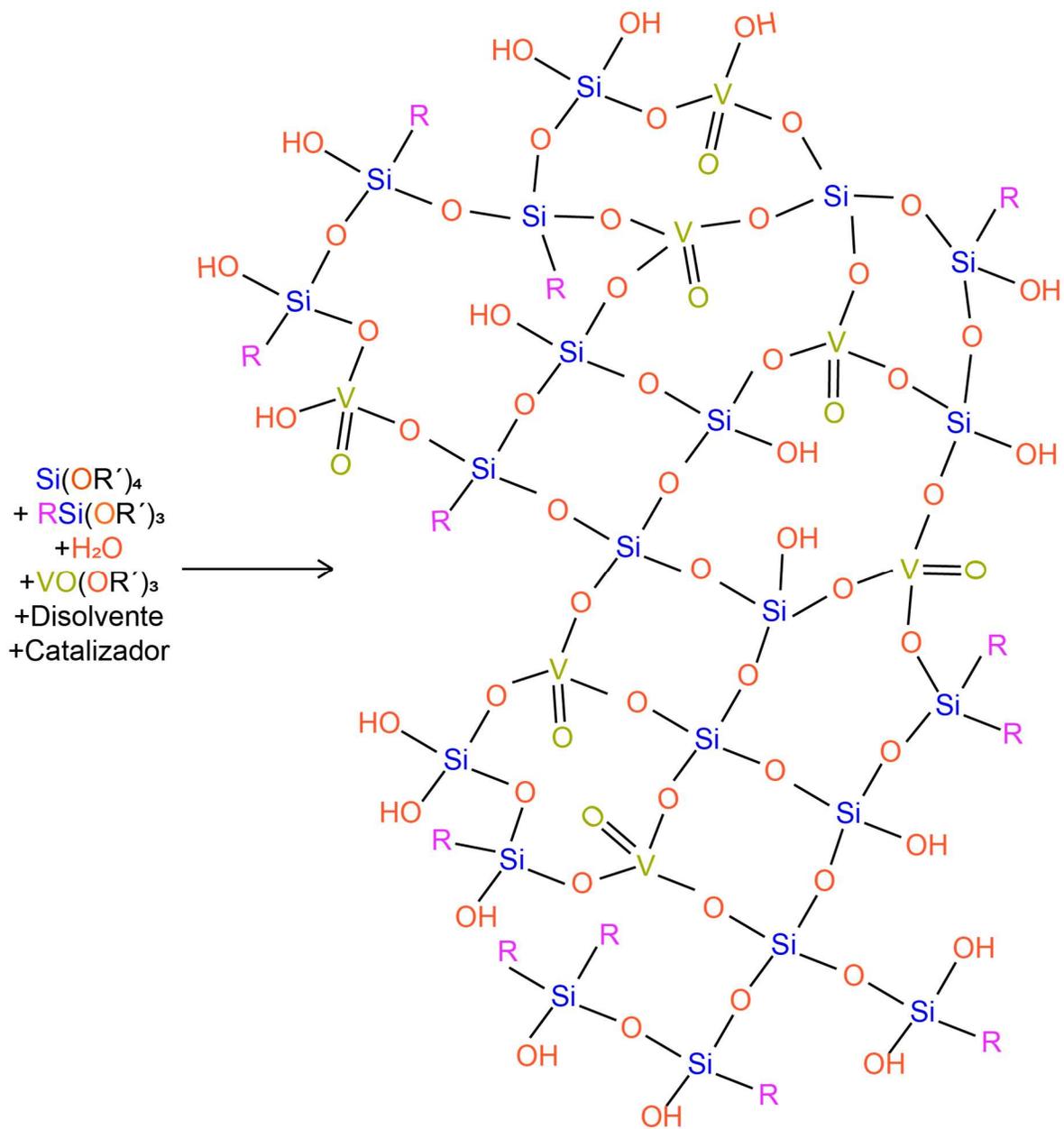


Figura 7. Conceptualización de la estructura de una matriz híbrida orgánico-inorgánica amorfa de óxidos mixtos de silicio y vanadio (sílice-vanadia) sintetizada mediante la técnica sol-gel.

## Objetivos

En este trabajo, se busca optimizar las matrices de encapsulamiento de cristales líquidos de manera que las propiedades ópticas mejoren significativamente, esto mediante el uso de óxidos mixtos de silicio y de vanadio, y la técnica sol-gel. Entonces, para alcanzar la meta propuesta, se plantean el siguiente objetivo principal y objetivos específicos:

Objetivo general: Sintetizar materiales sólidos basados en óxidos mixtos de silicio y vanadio, mediante la técnica sol-gel, con índices de refracción similares al índice de refracción ordinario del CL 4'-*n*-pentil-4-6 bifenilcarbonitrilo (5CB), para su uso como matrices de encapsulamiento en dispositivos electroópticos de dispersiones de CL.

Objetivos específicos:

1. Optimizar la ruta de síntesis de matrices de encapsulamiento, mediante el método de sol-gel, partiendo de alcóxidos de silicio y vanadio, de manera que la capa delgada formada sobre el vidrio conductor tenga la adherencia y resistencia adecuada.
2. Obtener la relación funcional entre el índice de refracción de la matriz de encapsulamiento y la proporción molar de vanadio en el óxido mixto final, para obtener una proporción de vanadio tal que, el índice de refracción de la matriz sea muy cercano al del CL.
3. Determinar los parámetros de desempeño (transmitancias *on-off*) de los dispositivos ensamblados, para evaluar la eficiencia del dispositivo ensamblado con la proporción de vanadio seleccionada.

# 2

## **Materiales y Métodos**

Se describe de manera detallada la metodología realizada para la fabricación de los dispositivos electroópticos. El proceso inicia con la optimización de la síntesis de la matriz de encapsulamiento de sílice-vanadia híbrida basada en el método sol-gel utilizando alcóxidos de vanadio y silicio como reactivos de partida. La manipulación química de las proporciones en las que se mezclan los alcóxidos es crucial para obtener materiales de encapsulamiento con índices de refracción apropiados para el funcionamiento óptimo de los dispositivos electroópticos finales. Posteriormente, se describe la caracterización de las matrices de encapsulamiento de sílice-vanadia. Para esta caracterización los materiales se procesan en forma de películas delgadas. Por último, se detalla el método para la obtención de las dispersiones de cristal líquido en las matrices de híbridas, el ensamblaje de los dispositivos electroópticos basados en estas dispersiones y la caracterización de los parámetros de desempeño de los dispositivos.

### **Optimización de la síntesis de matrices de óxidos mixtos**

Las matrices de encapsulamiento en los dispositivos de conmutación electroóptica deben cumplir con un requisito fundamental para su funcionamiento óptimo: el índice de refracción del material debe ser muy similar al índice de refracción del cristal líquido re-orientado eléctricamente (en el caso de CL con birrefringencia positiva, este índice de refracción es el ordinario). Inicialmente se trataba de preparar las películas delgadas donde se encapsularían los CL a partir sales inorgánicas como silicato de sodio y ortovanadato de sodio; y polivinil alcohol para brindarle

más flexibilidad a resultado final. Este mecanismo de síntesis generaba una rápida solidificación, por lo que no era posible realizar la deposición de la película en el sustrato, sin embargo generaba unos monolitos estables, con interesantes características para estudiar en estudios posteriores.

Es por lo anterior que en el presente trabajo, las matrices de encapsulamiento son óxidos mixtos de silicio y vanadio híbridos funcionalizados orgánicamente. La síntesis de estos materiales mediante la técnica sol-gel inicia con la mezcla de alcóxidos de silicio y vanadio. Las proporciones de estos reactivos permiten controlar el índice de refracción de los materiales finales dado que los materiales con mayor contenido de vanadio tienen índices de refracción mayores.

El primer paso es la síntesis de las matrices de óxidos mixtos mediante la hidrólisis ácida de los alcóxidos de partida: el tetraetoxisilano (TEOS), el metiltrietoxisilano (MeTES) y el trietóxido de vanadilo (Voxy). Los dos primeros actúan como fuente de silicio mientras que el último como fuente de vanadio. El MeTES asimismo aporta un grupo orgánico unido covalentemente con el cual se hibridiza orgánicamente el material final. Este grupo orgánico es crucial para el control del anclaje superficial del CL en las dispersiones finales. El método de síntesis utiliza además agua, acetilacetona (acac) como quelante, etanol absoluto (EtOH), que actúa como cosolvente que homogeniza la mezcla de reacción, y ácido nítrico concentrado como catalizador de la reacción.

La cantidad de cada uno de los reactivos se calculó fijando la proporción de cada reactivo y variando así la proporción de vanadio en el sol que se sintetiza. La proporción de vanadio ( $r_V$ ) está dada por la siguiente ecuación, donde  $n_{VOXY}$ ,  $n_{TEOS}$  y  $n_{MeTES}$  son la cantidad en mol de vanadio, TEOS y MeTES respectivamente.

$$r_V = \frac{n_{VOXY}}{n_{VOXY} + n_{TEOS} + n_{MeTES}} \quad (7)$$

De igual manera, la proporción de metilo en el material final ( $r_{Me}$ ), se controla mediante la dosificación del MeTES:

$$r_{Me} = \frac{n_{MeTES}}{n_{VOXY} + n_{TEOS} + n_{MeTES}} \quad (8)$$

La proporción del disolvente ( $r_{H_2O}$ ), está dada por la siguiente ecuación, donde  $n_{H_2O}$  es la cantidad de moles agua.

$$r_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{VOXY} + n_{TEOS} + n_{MeTES}} \quad (9)$$

Para la proporción del cosolvente ( $r_{EtOH}$ ), se utiliza la siguiente ecuación, donde  $n_{EtOH}$  es la cantidad de moles etanol.

$$r_{EtOH} = \frac{n_{EtOH}}{n_{VOXY} + n_{TEOS} + n_{MeTES}} \quad (10)$$

Finalmente, la proporción del quelante ( $r_{Acac}$ ), se calcula con la siguiente ecuación, donde  $n_{Acac}$  es la cantidad de moles de acetilacetona.

$$r_{Acac} = \frac{n_{Acac}}{n_{VOXY}} \quad (11)$$

Utilizando el procedimiento reportado por Castellón, Zayat y Levy (2016) para la síntesis de matrices híbridas organosilica-titania, se establecen los parámetros de preparación iniciales ( $r_{MeTES}$ ,  $r_{H_2O}$ ,  $r_{EtOH}$ ,  $r_{Acac}$ ,  $C_{HNO_3}$ ), los cuales se optimizan mediante modificaciones en las proporciones establecidas, para finalmente obtener las proporciones necesarias para la reacción deseada. Se utilizan las proporciones descritas en la siguiente tabla (valor inicial), y mediante un

sistema de ecuaciones resuelto con el software de computación simbólica y numérica Maplesoft, se encuentran las cantidades de los reactivos a utilizar (valor optimizado).

Tabla 1. Proporciones utilizadas para la preparación de la matriz de encapsulamiento.

Parámetro	Valor inicial*	Valor optimizado
$r_V$	-	0.0 – 0.4
$r_{MeTES}$	0.25	0.25
$r_{H_2O}$	2.0	2.0
$r_{EtOH}$	3.5	3.5
$r_{Acac}$	2.0	3.0
$C_{HNO_3}$	0.25 mol L <sup>-1</sup>	0.05

\*Tomados de Castellón, Zayat y Levy (2016).

Esta primera optimización tiene como objetivo encontrar la proporción máxima del precursor de vanadio en las preparaciones que permitan obtener soles estables y que formen películas delgadas con buena adherencia y translucidez. Proporciones muy altas del precursor de vanadio pueden producir una precipitación precoz de óxidos de vanadio debido a la alta reactividad de estos alcóxidos a la hidrólisis. Esto es inadecuado porque no se obtienen soles estables con los cuales formar películas delgadas. Además los soles derivados pueden contener materiales particulados de gran tamaño que producen una dispersión de luz deletérea en los materiales finales.

El proceso de síntesis sol-gel inicia con la adición de etanol absoluto al vial de reacción, el cual se mantiene en todo momento en agitación magnética vigorosa. Se procede a adicionar

el alcóxido de vanadio e inmediatamente el quelante, ya que este es altamente reactivo con agua. Se añaden el TEOS, MeTES y el agua y se deja en agitación por 30 segundos, para garantizar la homogenización de la mezcla de reacción. Finalmente se agrega el catalizador y se cierra el vial de reacción.

Luego de 2.5 horas de reacción con agitación magnética constante y a temperatura ambiente, se deposita 200  $\mu$ L del sol preparado a diferentes proporciones de vanadio sobre una lámina de vidrio común (1.9 cm x 1.9 cm, lavados previamente con KOH en etanol) y se forma una película delgada mediante la técnica de *spin-coating* (formación de películas por centrifugación, figura 8) utilizando un *spinner* (procesador de películas por centrifugación) Laurell, en la que el sol agregado se esparce sobre el sustrato de manera homogénea, formando una película muy delgada la cual facilita que el disolvente se evapore (D, Boissière, & Faustini, 2015).

El proceso se llevó a cabo a una velocidad de 2000 rpm por 30 segundos bajo atmosfera de nitrógeno (esto debido a la reactividad de los alcóxidos con el vapor de agua presente en condiciones atmosféricas normales). Posteriormente las películas depositadas, se colocan en una estufa a 100°C durante 24 h, para terminar de evaporar los disolventes.

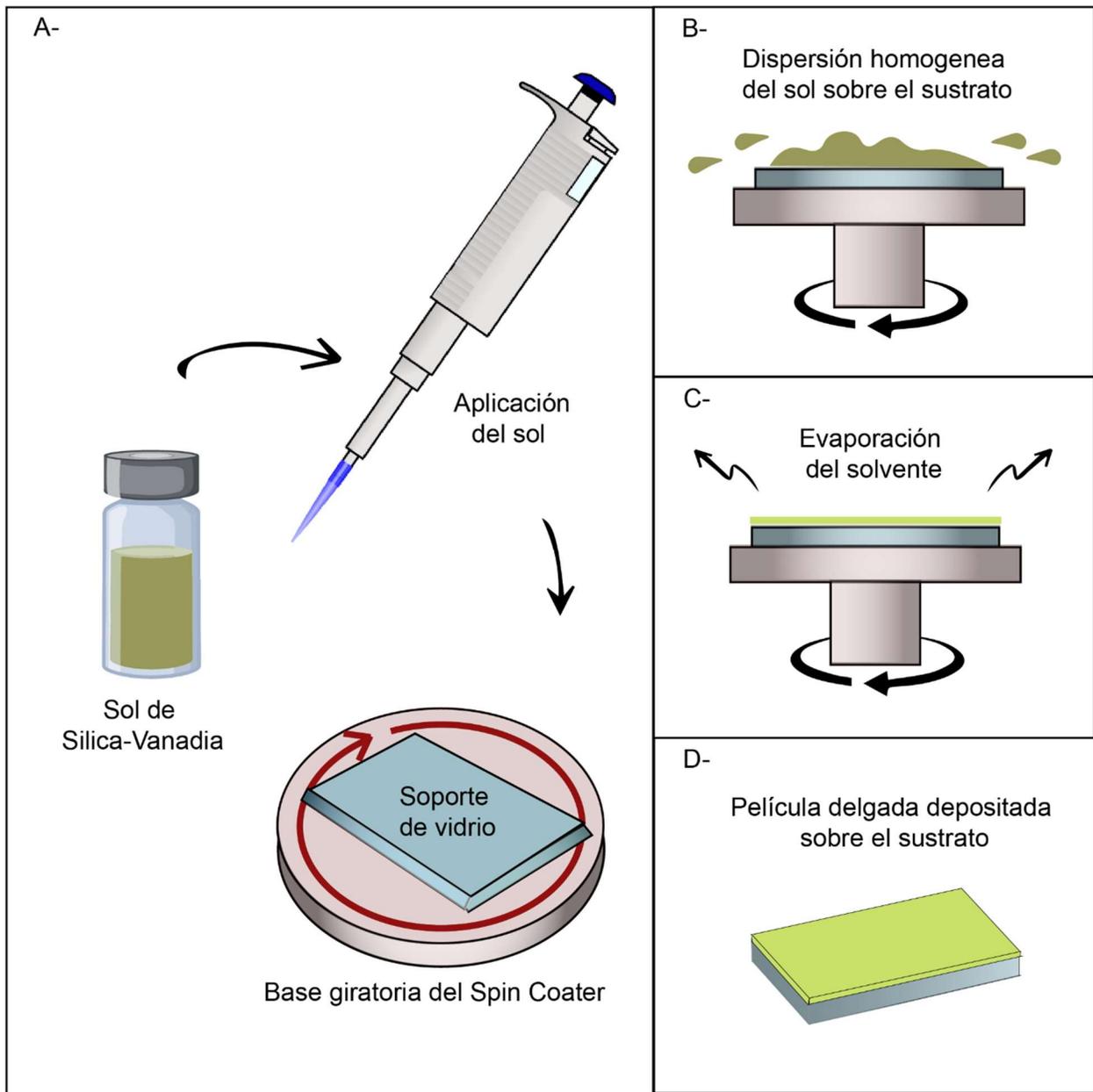


Figura 8. Recubrimiento del sustrato mediante la técnica spin coating.

### Caracterización de las películas delgadas

Las películas depositadas a diferentes proporciones del alcóxido de vanadio, se caracterizan con el fin de determinar cuál presenta un índice más cercano al del cristal líquido y garantizar así la máxima transparencia. Se determinan los espesores a las películas delgadas,

utilizando un perfilómetro Stylus Bruker DektakXT, el cual posee una punta que recorre la superficie y detecta y registra los cambios en la posición (altura) de la punta. Finalmente se obtiene un perfil de cada película depositada y por diferencia en la altura, es posible determinar el espesor. Además, se realiza un espectro de transmitancia UV-Visible con un espectrofotómetro Shimadzu UV1800.

Mediante la obtención de los espectros de transmisión de luz (transmitancia  $T$  en función de la longitud de onda  $\lambda$ ) para las diferentes películas delgadas, se determina los picos de máxima y mínima transmisión, los cuales son utilizados en el modelo Swanepoel (1983). Bajo incidencia normal de la luz, los máximos se obtienen cuando se cumple que:

$$2d \cdot n(\lambda) = m\lambda \quad (12)$$

donde  $m = 0, 1, 2, 3, \dots$ , y son producto de la interferencia constructiva de la luz. Mientras que los mínimos, deben cumplir que:

$$2d \cdot n(\lambda) = \left(m + \frac{1}{2}\right) \lambda \quad (13)$$

donde  $m = 0, 1, 2, 3, \dots$ , y estos mínimos son producto de la interferencia destructiva.

Swanepoel formuló una modelización de los espectros de transmisión de películas delgadas, la cual asocia los máximos y mínimos producto de la interferencia de la luz reflejada en las diferentes interfaces de la película delgada, con el espesor de la capa (Figura 9). Finalmente de este modelo se aproxima el índice refracción real en función de la longitud de onda mediante la comparación del espectro real y el espectro derivado del modelo, ya que las películas formadas presentan color y este color absorbe a ciertas longitudes de onda, por lo que es necesario considerar ese factor (coeficiente de absortividad) en el modelo para obtener el valor exacto del índice de refracción. Este índice, está relacionado directamente con la proporción de vanadio presente en el óxido mixto.

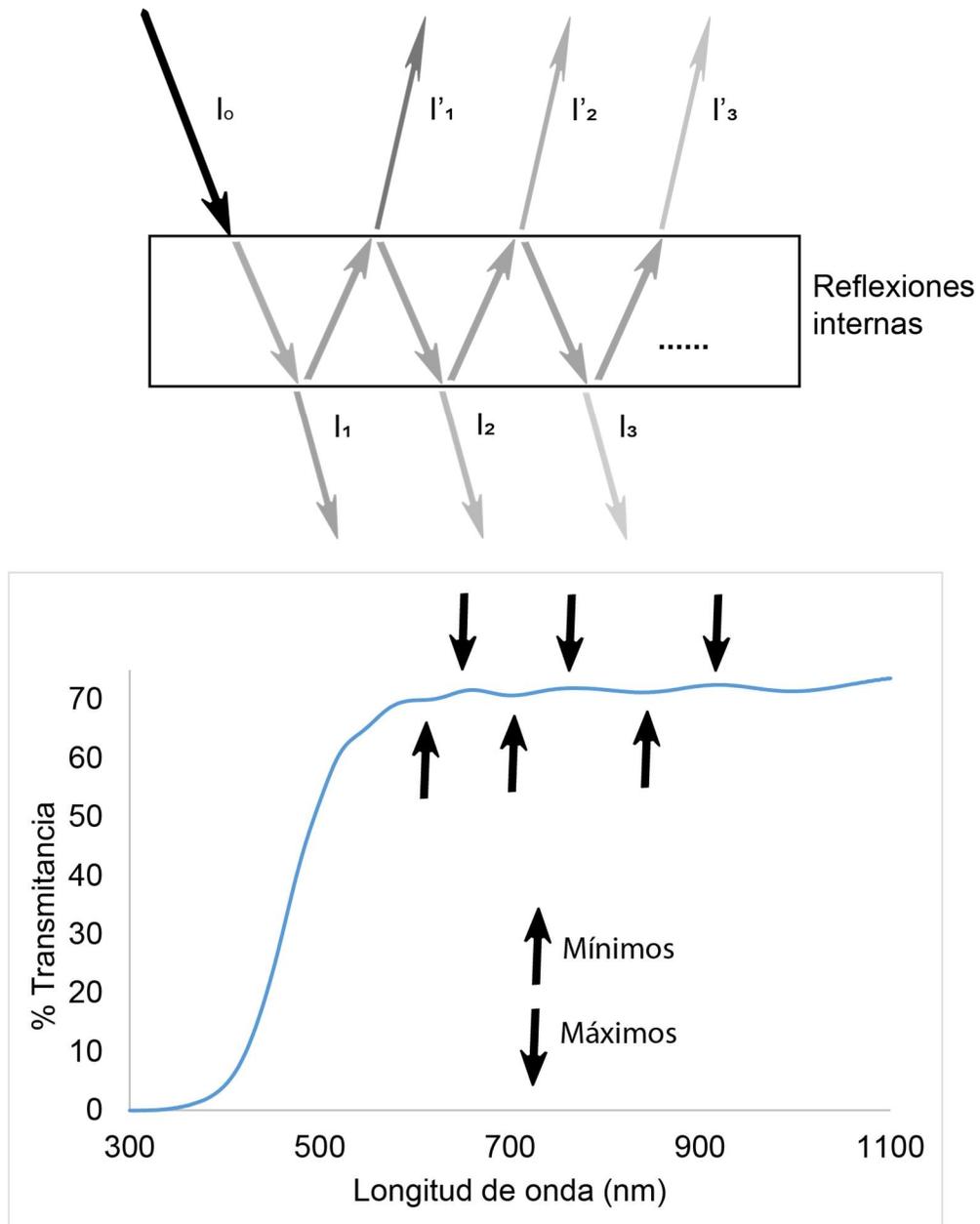


Figura 9. Esquema del fenómeno de reflexión interna en la película delgada, lo cual causa los picos máximos y mínimos en el espectro de transmisión de luz.

## Preparación de la dispersión de CL en la matriz

Para la preparación de la dispersión, se utilizó 4-n-pentil-4'-cianobifenilo (5CB) (Figura 10). Una vez obtenido el sol con las características óptimas, y estabilidad aceptable, se mezcla una determinada cantidad de sol con 5CB, procurando que no se dé una separación de fases o que se desestabilice la mezcla preparada. Es por esto que se comienza agregando pequeñas cantidades de CL y se va aumentando la cantidad de este. Para cada adición de 5CB, se forma una película delgada con la técnica mencionada anteriormente en un sustrato de vidrio recubierto con ITO (óxido de indio y estaño), una vez evaporado el disolvente, se da la separación de fases entre la matriz de encapsulamiento y el CL. Una vez formada la película delgada, se coloca en una estufa por 12 h a 80°C para eliminar el resto del disolvente. Cada una de las películas formadas se estudian, y mediante criterio de experto (se evalúa adhesión al sustrato, agrietamiento de la película delgada, opacidad de la película, tamaño de microgota), se eliminan las que presentaran grietas, poca adhesión al sustrato y poca opacidad. Finalmente se observan y seleccionan las películas cuyas microgotas tienen el tamaño adecuado (1-2µm de diámetro) mediante el uso de un microscopio óptico de luz polarizada (Olympus BX53-Pol).

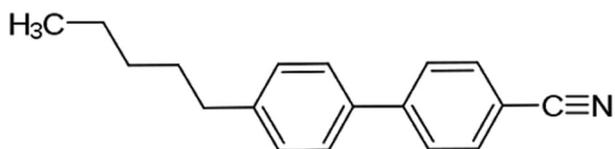


Figura 10. Estructura del cristal líquido 4-*n*-pentilo-4'-cianobifenilo, utilizados en la preparación de las dispersiones

Una vez determinada la cantidad óptima de CL en el sol (Tabla 2), se depositan varias películas sobre láminas de vidrio conductor, preparando los soles como se describen previamente y agregándole el CL al final, pasado el tiempo de reacción (2.5 h) se toma una alícuota de 200 µL y se deposita en el sustrato dentro del *spinner* a 2000 rpm por 30 segundos

en atmosfera con y sin nitrógeno. Pasado el tiempo, se colocan los vidrios en la estufa a 80°C por 12 h. Al finalizar el tiempo de cocción, se procede a ensamblar los dispositivos.

Tabla 2. Proporciones volumétricas ( $r_{CL/SOL}$ ) utilizadas para la preparación de las dispersiones de CL en el sol, para las diferentes proporciones molares de alcóxido de vanadio.

$r_V$	$r_{CL/SOL}$
0.00	0.10
0.10	0.14
0.20	0.18
0.30	0.24

### Ensamblaje del dispositivo electróptico

Para el ensamble de estos dispositivos, se procede a realizar la mezcla del sol y el CL, en las proporciones adecuadas, previamente determinadas. Se deposita la película delgada de la dispersión preparada mediante la técnica de spin-coating, usando como sustratos, vidrios conductores de ITO (vidrios recubiertos con una película delgada de óxido mixto de indio y estaño).

El secado del recubrimiento realizado se realiza en una estufa a 80 °C durante 12 h. Una vez seco el recubrimiento, se coloca dos de estos vidrios preparados, confrontando las películas depositadas y ejerciendo presión mientras se pegan estos dos vidrios (cinta adhesiva o pegamento). Una vez unidos, mediante una micropipeta se filtra CL para que este se introduzca dentro la porosidad del dispositivo (Figura 11).

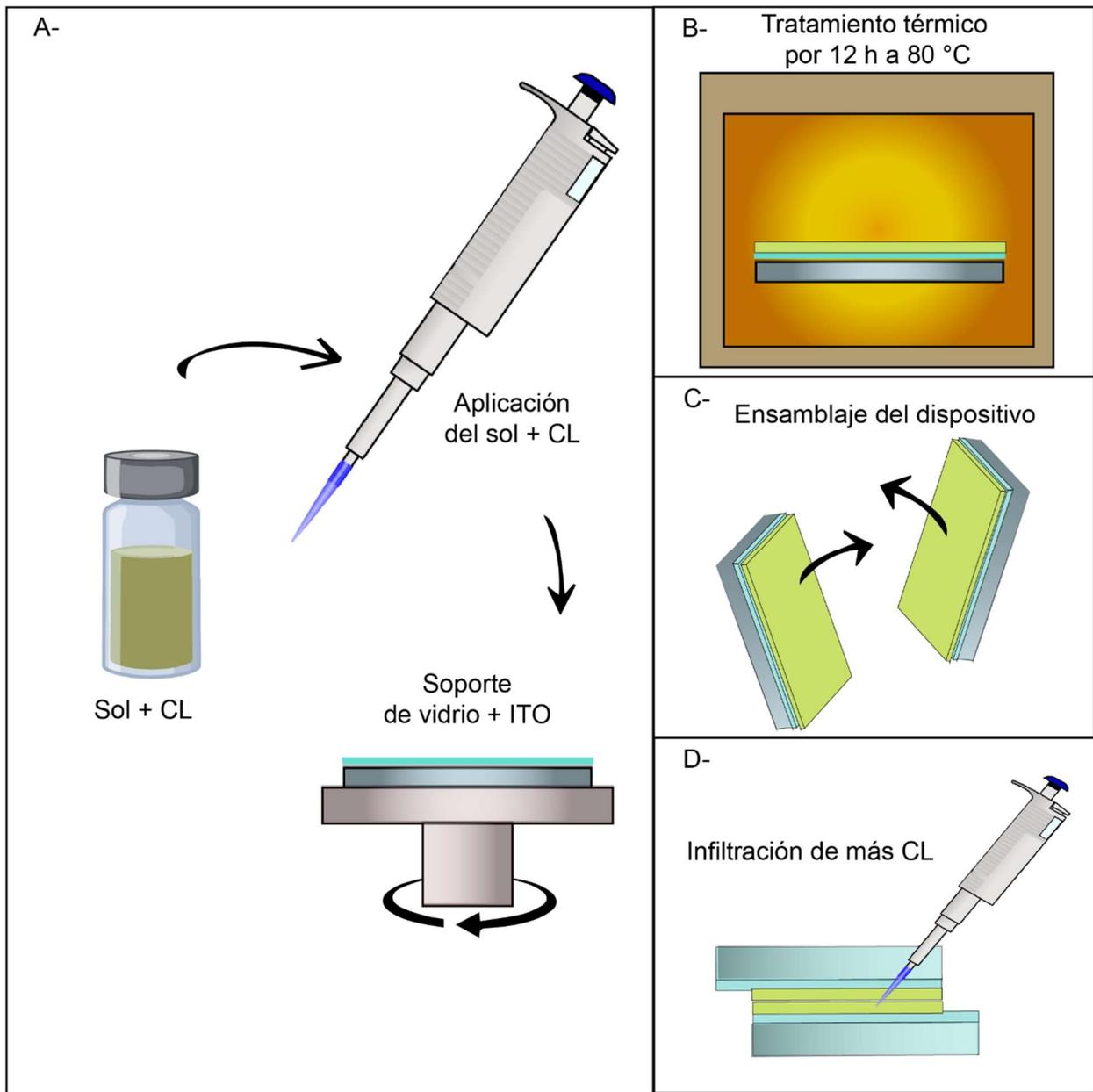


Figura 11. Esquema de ensamblaje del dispositivo.

### Determinación de los parámetros de desempeño del dispositivo

Los dispositivos ensamblados, presentan la particularidad de conmutación de la luz transmitida al ser sometidos a campos eléctricos. Es por esto que se estudia la respuesta de los dispositivos ensamblados frente a la aplicación de diferentes campos eléctricos  $E$

$$E = \frac{V}{d} \quad (14)$$

donde  $V$  es Potencial eléctrico efectivo aplicado y  $d$  es el espesor del dispositivo. Esta respuesta se expresa como transmitancia. Experimentalmente, se mide la transmisión de luz al variar el campo eléctrico al que es sometido el dispositivo. Se utiliza un espectrofotómetro Shimadzu UV1800. Además, se usa un equipo como el de la figura 12, compuesto por láser de He-Ne, cuya longitud de onda es de 632.8nm, como fuente de luz, un detector acoplado a una interfaz que va a la computadora, lo que permite transformar la señal recibida a transmitancias. La distancia entre el laser y la muestra es de 50 cm y la distancia de la muestra y el fotodetector es de 10 cm. La intensidad del laser  $I_0$  se mide cuando no hay ningún material interfiriendo la trayectoria del mismo.

La variación de las transmitancias en función del tiempo, permite estudiar la dinámica de los procesos de conmutación (reorientación de los CL) al aplicar y retirar campos eléctricos en los dispositivos. Con este método se caracteriza las velocidades de respuesta ("on") y relajación ("off") de los dispositivos ensamblados. Para el mejor dispositivo, se mide la velocidad de respuesta al variar el potencial eléctrico aplicado (10, 15, 20, 25, 30 V), mientras la frecuencia y temperatura permanecen constantes (25 kHz y 20.3 °C respectivamente). Además, se varía la frecuencia (1 kHz, 25 kHz y 40 kHz), mientras se mantienen la temperatura y el potencial eléctrico invariantes (20.3 °C y 20 V respectivamente). Finalmente, también se realizan mediciones al modificar la temperatura (20.8, 24.3, 29.6 y 32.9 °C) mientras que el potencial y frecuencia se mantienen constantes (20 V y 25 kHz respectivamente).

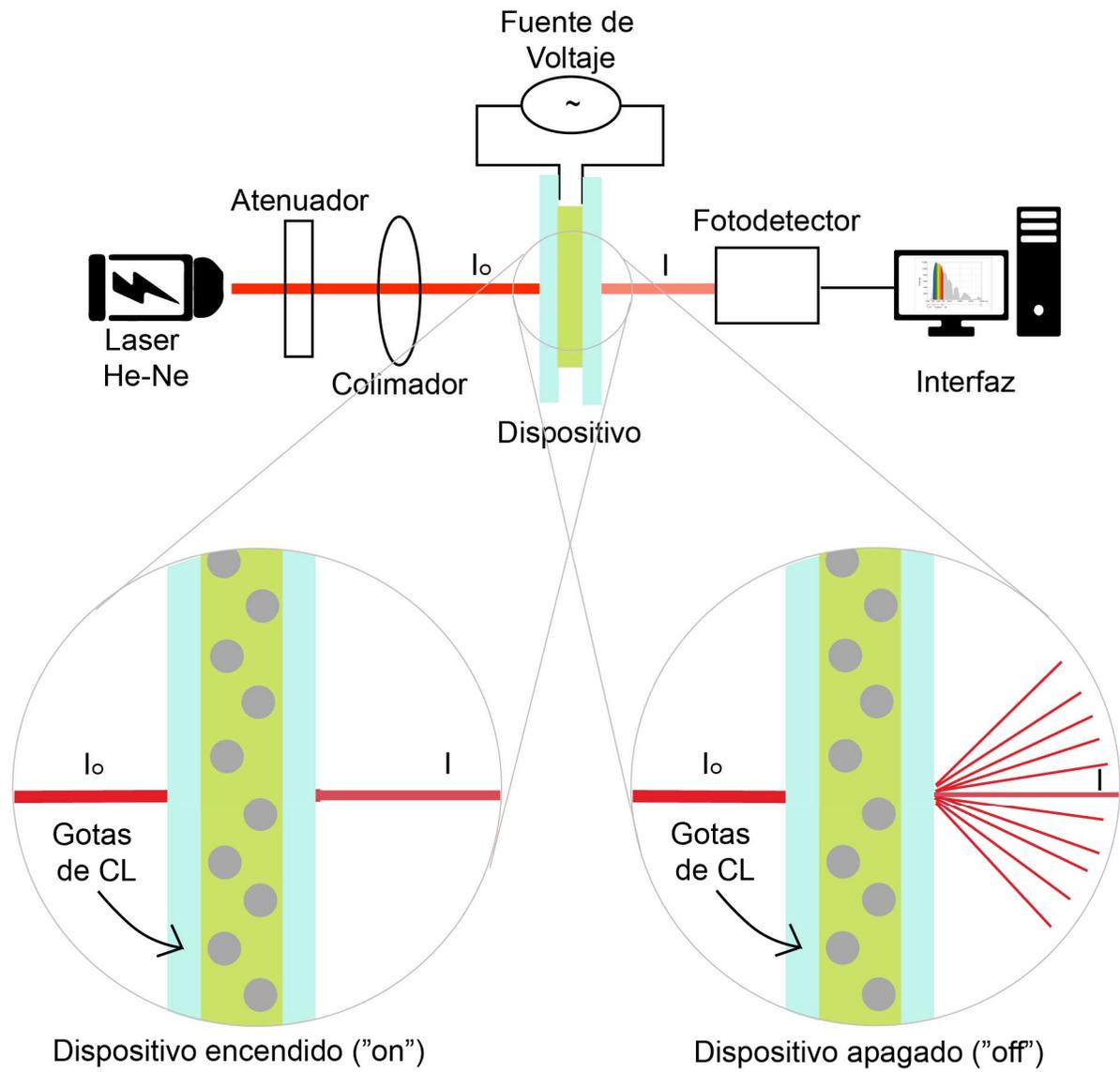


Figura 12. Ensamblaje utilizado para medir las transmitancias en funcionamiento electr3ptico de los dispositivos

# 3

## Resultados y Discusión

### Optimización y caracterización de las películas delgadas

Las películas de óxidos mixtos de silica-vanadio, depositadas sobre el sustrato, presentan una alta transparencia, muy cercana al sustrato utilizado (vidrio común) cuando la proporción de vanadio era baja. Al aumentar esta relación  $V/Si$ , la transparencia disminuye progresivamente (Figura 13a), debido al aumento de la absorción de la película depositada. Los espectros de transmitancia obtenidos presentan máximos y mínimos producto de los fenómenos de interferencia destructiva y constructiva, los cuales no son muy marcados como los reportados en otros trabajos, sin embargo permite aproximar los índices refracción mediante la comparación del espectro real y el derivado del modelo. Se puede notar además que las películas dopadas con vanadio presentan una coloración amarillenta-verduzca (Akbarzadeh, Umbarkar, Sonawane, Takle, & Dongare, 2010) (Figura 13b), y una gran absorción en el rango UV que aumenta con el  $r_v$ . Esta absorción de luz UV se ha reportado para varios estados de oxidación del vanadio y otros metales de transición y puede ser de relevancia para los dispositivos optoelectrónicos, ya que podría evitar la fotodegradación producto de estas longitudes de onda altamente energéticas (Abdelghany, ElBatal, & Marei, 2012; Abdelghany & Hammad, 2015; Akbarzadeh et al., 2010; Manning et al., 2002; Wu & Chen, 2004)

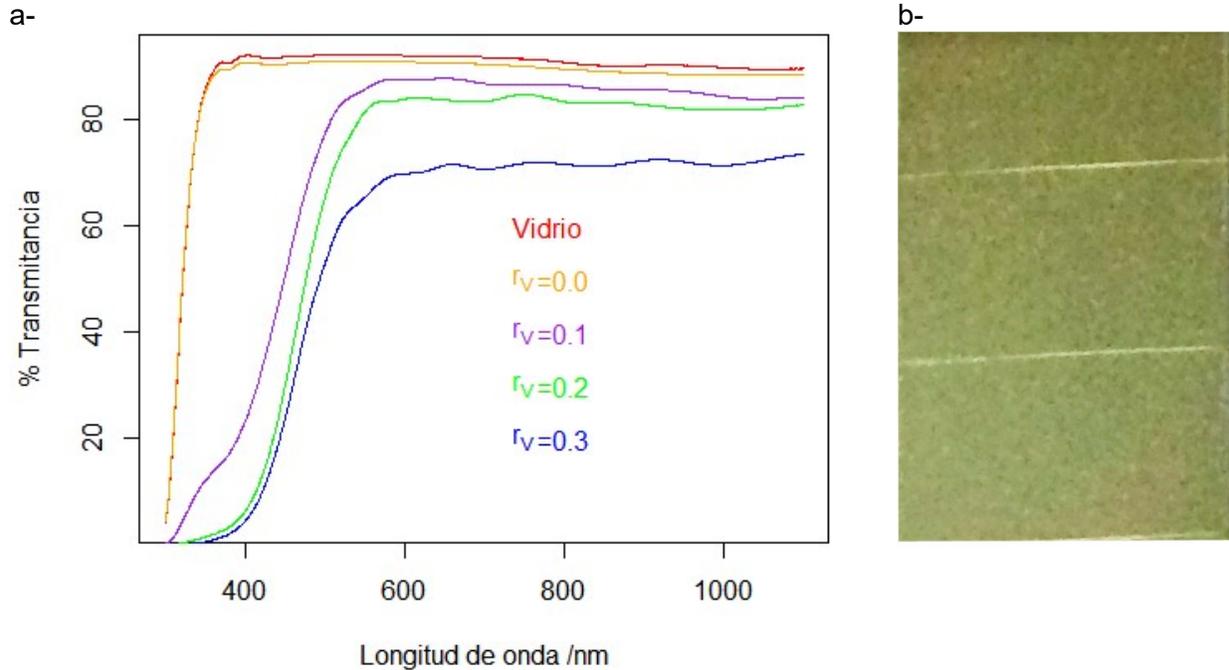


Figura 13. a-Espectro de transmitancia en función de la longitud de onda, al variar la proporción ( $r_v$ ) de vanadio y b- fotografía de una película de depositada sobre sustrato de vidrio, cuya proporción es  $r_v = 0.3$  donde se observa el color amarillento-verdoso de las película.

Como se menciona, si bien el modelo propuesto por Swanepoel permite calcular el índice de refracción real en función de la longitud de onda (Swanepoel, 1983); las películas formadas presentan color y este color absorbe a ciertas longitudes de onda, por lo que es necesario considerar ese factor (coeficiente de absortividad) en el modelo para obtener el valor exacto del índice de refracción, mediante regresión. Es por esto que se aproxima el valor del índice de refracción y se determina que la proporción  $r_v$  cuyo valor es más cercano al índice de refracción ordinario del CL es 0.2. Esta aproximación se basa en la coincidencia de máximos y mínimos entre el espectro de transmitancia ( $T$ ) en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ) real, y el modelado mediante las siguientes ecuaciones:

$$T(\lambda) = \frac{A\omega}{B - C\omega + D\omega^2} \quad (15)$$

Donde:

$$A = 16 s (n^2 + k^2) \quad (16)$$

$$B = [(n + 1)^2 + k^2] [(n + 1)(n + s^2) + k^2] \quad (17)$$

$$C = 2 [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)] \cos\phi - \\ 2k [2n^2 - 2s^2 + 2k^2 + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)] \sen\phi \quad (18)$$

$$D = [(n - 1)^2 + k^2] [(n - 1)(n - s^2) + k^2] \quad (19)$$

$$\phi = 4 \frac{\pi n d}{\lambda} \quad (20)$$

$$\omega = e^{-\alpha d} \quad (21)$$

$$\alpha = 4 \frac{\pi k}{\lambda} \quad (22)$$

donde  $n$  es la parte real y  $k$  la parte imaginaria del índice de refracción,  $d$  es el espesor de la película depositada sobre un sustrato de índice de refracción  $s$ . Para el sustrato se utiliza el modelo que se describe a continuación:

$$s(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{b_1 \lambda^2}{\lambda^2 - c_1} + \frac{b_2 \lambda^2}{\lambda^2 - c_2} + \frac{b_3 \lambda^2}{\lambda^2 - c_3}} \quad (23)$$

donde los parámetros a utilizar son:  $b_1 = 1.03961212$ ,  $b_2 = 0.231792344$ ,  $b_3 = 1.01046945$ ,  $c_1 = 0.00600069867 \mu\text{m}^2$ ,  $c_2 = 0.0200179144 \mu\text{m}^2$ ,  $c_3 = 103.560653 \mu\text{m}^2$ .

Tabla 3. Espesores de las películas depositadas sobre sustrato de vidrio mediante spin-coating a 2000 rpm, para las diferentes proporciones de vanadio ( $r_v$ ).

$r_v$	<b>Espesor (nm)</b>
0.00	1446
0.10	1986
0.20	1971
0.30	1984

### Dispersiones de cristal líquido en películas delgadas.

Los ejes ópticos de los CL están relacionados con los índices de refracción (tanto el ordinario ( $n_o$ ) como el extraordinario ( $n_e$ )). Estos índices están ligados directamente con los ejes de vibración de la luz rápido y lento respectivamente (Castellón-Elizondo, 2011; E Castellón & Levy, 2018; Erick Castellón, Zayat, & Levy, 2009), mientras que el índice de refracción promedio que presente el CL es una ponderación entre el índice ordinario (que no varía con la orientación entre el haz incidente y el eje óptico) y el índice extraordinario que sí cambia en función del ángulo de incidencia entre la luz en el CL y el eje óptico (Figura 14). La relación matemática que existe entre el ángulo de incidencia  $\theta$  y el índice de refracción extraordinario que exhiba el CL (o el microdominio) se describe con la ecuación 24.

$$n(\theta) = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_e^2 \cos^2(\theta) + n_o^2 \sin^2(\theta)}} \quad (24)$$

En la figura 15, se puede ver las micrografías bajo luz polarizada y el analizador cruzado (a), donde se aprecian las texturas de las microgotas de CL dispersas en la matriz híbrida depositada, cuyos poros están entre 0.5-2  $\mu\text{m}$  (en este rango se les considera macroporos), lo

cual facilita la formación de múltiples dominios, con múltiples índices de refracción (E Castellón & Levy, 2018; Erick Castellón et al., 2018). Esta variación en los tamaños de gotas es común en matrices no funcionalizadas o funcionalizadas con un grupo orgánico como el metilo (un aumento del tamaño de la cadena, homogeniza los tamaños de gota) (Zayat & Levy, 2003). Al colocarle un retardador de onda completa entre la muestra y el analizador (b) es posible determinar la orientación relativa de las diferentes zonas de la microgota con respecto a la orientación del eje lento del retardador. En otras palabras es posible determinar las configuraciones moleculares del CL encapsulado en la matriz (Castellón-Elizondo, 2011; Erick Castellón et al., 2009, 2016).

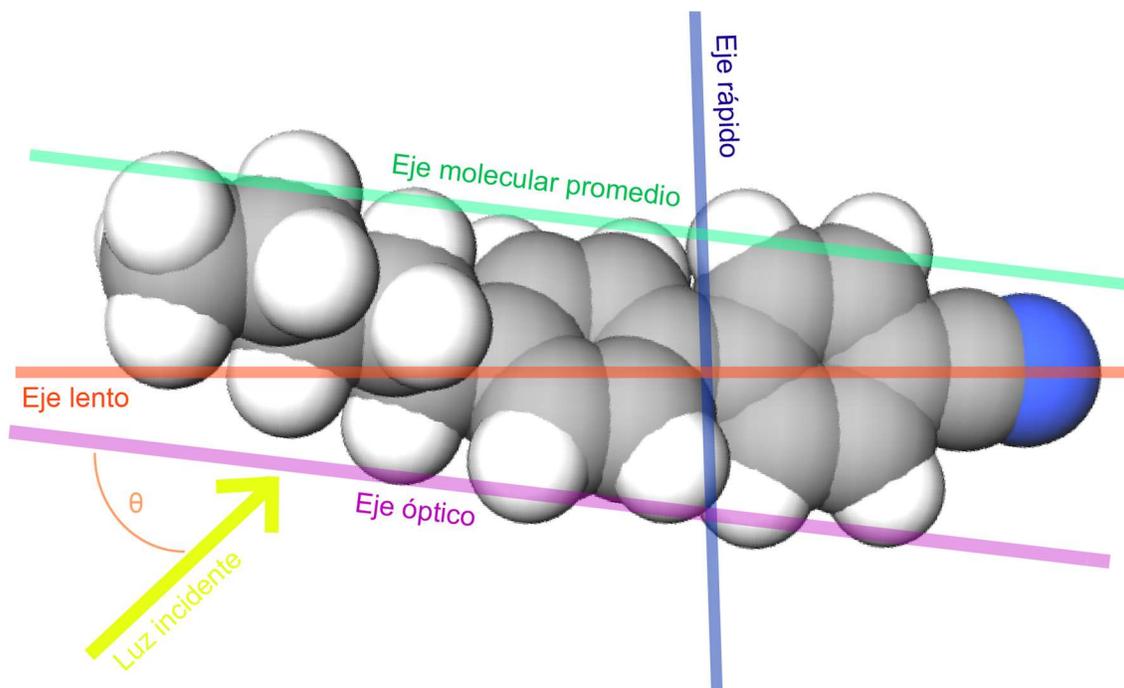


Figura 14. Ejes ópticos de vibración y eje molecular del 5CB.

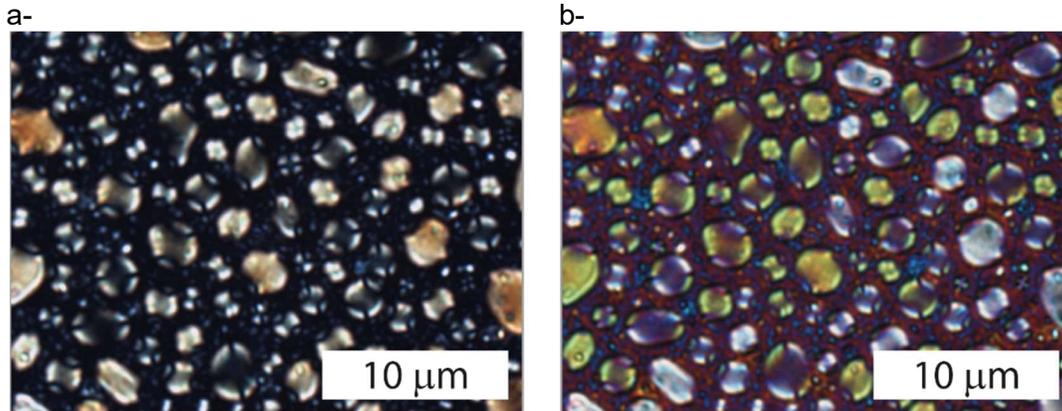


Figura 15. (a) Micrografía bajo luz polarizada y analizador cruzado y (b) con retardador de onda completa adicional.

Las moléculas de CL interactúan con las superficies de la matriz que las encapsula. Esta interacción puede ocurrir de dos maneras principalmente; la primera es perpendicular a la superficie (configuración radial) y la segunda es paralela a la superficie (configuración bipolar) (Castellón-Elizondo, 2011; Erick Castellón et al., 2009, 2016; Drzaic, 1995). Es posible concluir de las micrografías que las moléculas de CL se orientan en la configuración bipolar (Figura 16) ya que los grupos silanol ( $-\text{Si} - \text{OH}$ ) en la interfase forman puentes de hidrógeno, además el vanadilo ( $-\text{V} = \text{O}$ ) forma interacciones dipolo-dipolo, con el grupo ciano ( $-\text{C} \equiv \text{N}$ ), y los grupos metilos unido al átomo de silicio forman interacciones con la cola de orgánica del CL (Castellón-Elizondo, 2011; Drzaic, 1995; Zayat & Levy, 2005; Zayat et al., 2011).

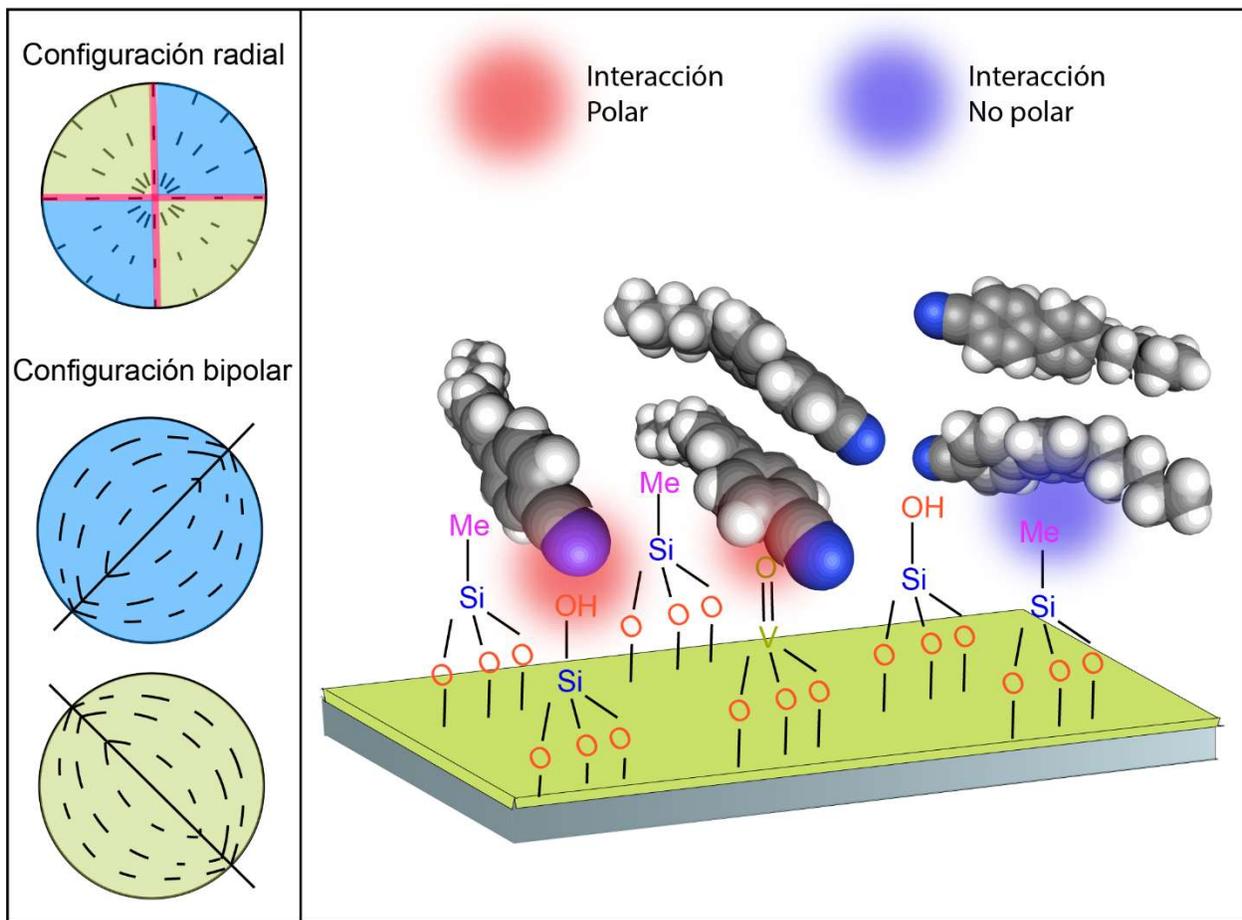


Figura 16. Esquema de las configuraciones y bipolares, así como la representación esquemática del anclaje paralelo del 5CB a la superficie de la matriz híbrida depositada.

Durante la formación de las películas de óxidos mixtos y CL se observa una tendencia a aumentar la cantidad de CL al aumentar la proporción de vanadio. Este aumento está relacionado con el aumento de disolvente y quelante, el cual favorece el proceso de disolución del CL en la matriz, y en consecuencia dificulta la formación de microgotas. Es importante controlar proceso de formación de microgotas ya que si no hay suficiente CL se pueden formar gotas muy pequeñas o muy pocas gotas, y cuando hay en exceso, puede ocurrir exudación de CL en la superficie de la película durante el secado (Zayat & Levy, 2003).

## Propiedades electrónicas y parámetros de desempeño del dispositivo.

Los dispositivos ensamblados, son fundamentalmente la unión de dos placas de vidrio conductor a las cuales se les deposita una película delgada del sol preparado con CL 5CB disuelto y entre estas dos placas se infiltra 5CB. La separación de fases inducida por evaporación del solvente puede generar rugosidad en la superficie de la película depositada (E Castellón & Levy, 2018; Zayat et al., 2018). La infiltración de este material entre las placas, permite rellenar los espacios de aire, para así evitar las diferencias en el índice de refracción del CL y el aire o entre la matriz y el aire. El resultado final de esta infiltración es un aumento notorio del rendimiento electro-óptico del dispositivo (E Castellón & Levy, 2018; Erick Castellón et al., 2016).

Para que el dispositivo sea funcional es necesario que se genere una diferencia de potencial eléctrico entre las placas donde se deposita la película, además este sustrato debe ser transparente. Estas características se logran gracias a los óxidos transparentes conductores de electricidad, que combinan una alta transmitancia en el espectro visible e infrarrojo cercano y una alta conductividad eléctrica (orden de  $10^4 \text{ S cm}^{-1}$  para el mejor óxido). Algunos de los óxidos más utilizados son: óxido de Indio, óxido de estaño dopado con indio (*Indium doped tin oxide, ITO*), óxido de zinc dopado con elementos de grupo III (por ejemplo Al y Ga), óxido de estaño y óxido de titanio, donde el ITO es el que presenta mejor conductividad y facilidad de fabricación, y es el sustrato que se usa en este trabajo (Klaus, Mientus, & Seegar, 2018; Wager, Keszler, & Presley, 2008). En la figura 17, se observa el dispositivo ensamblado apagado, donde la transmitancia es muy baja debido a la existencia de miles de microdominios alineados aleatoriamente que generan que la luz se disperse. Una vez que se enciende el dispositivo, se genera un campo eléctrico entre las placas de vidrio conductor, capaz de superar las fuerzas de anclaje del CL, que alinea todos los microdominios de CL. Durante este alineamiento ocurre un balance entre las fuerzas elásticas y las fuerzas eléctricas (Drzaic, 1995). Este evento provoca que el índice que exhibe el CL de cada microdominio, sea similar el índice refracción de la matriz de encapsulamiento, por

lo que se elimina en gran manera el fenómeno de dispersión y la transmitancia aumenta drásticamente (se observa una alta transparencia) (Castellón-Elizondo, 2011; E Castellón & Levy, 2018; Erick Castellón et al., 2018; David Levy & Zayat, 2015).

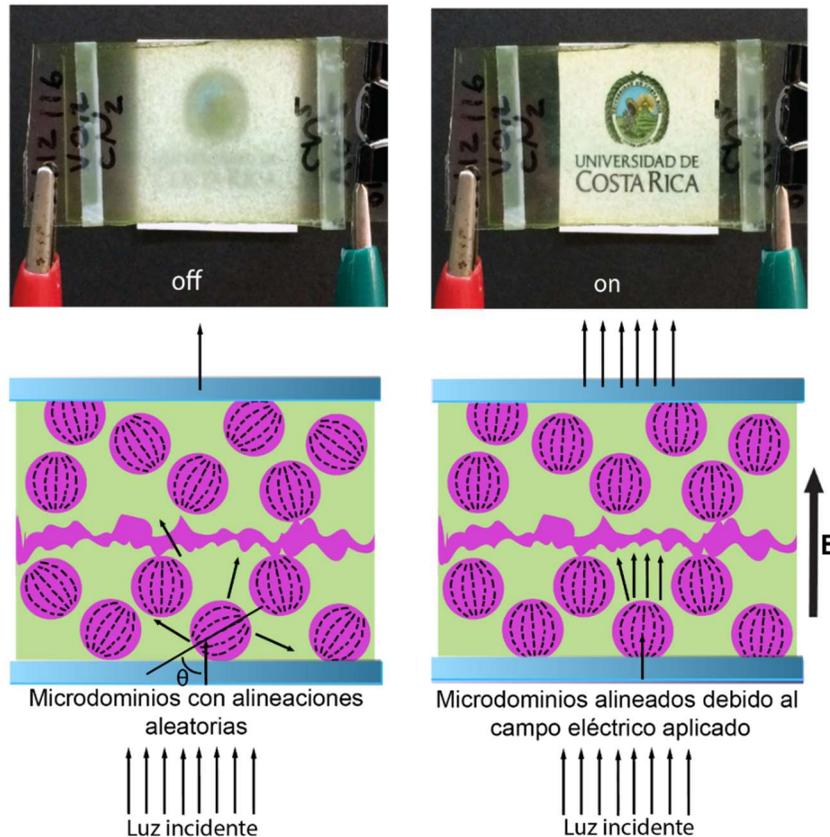


Figura 17. Dispositivo ensamblado, con una proporción de vanadio de 0.2, apagado “off” y encendido “on”, y el efecto del campo en los microdominios presentes en el dispositivo.]

A pesar de que se determinó que la proporción cuyo índice de refracción era más cercano al índice de refracción del CL era 0.2, se ensamblan dispositivos con todas las proporciones de vanadio estudiadas y se evalúa la transmitancia al variar el la tensión eléctrica aplicada al dispositivo. En la Figura 18, se puede observar como la proporción con mayor transparencia (mayor transmitancia promedio) es para la proporción  $r_v = 0.2$ . Además se observa como aumenta la transmitancia con el incremento en el voltaje aplicado, ya que aumenta el número de moléculas de CL estarán alineadas totalmente con el campo eléctrico, ya sea en gotas

completamente alineadas o parcialmente alineadas (Drzaic, 1995). Es importante recalcar que este aumento en la transparencia no es proporcional, sino que se empieza a observar un fenómeno de saturación (donde el alineamiento de todas las moléculas en todas las gotas en casi completo) a bajas tensiones (cerca de los 15 V), lo que sugiere que las fuerzas de interacción entre el CL y la superficie son débiles, por la presencia de grupos orgánicos (metilos) y la reducción del silanol; y el potencial necesario para que ocurra la conmutación es muy bajo para todos los dispositivos ensamblados (figura 18 y figura 19) (Castellón et al., 2018; Koduru et al., 2019; Mouquinho et al., 2019; Zayat et al., 2018; Zayat & Levy, 2003).

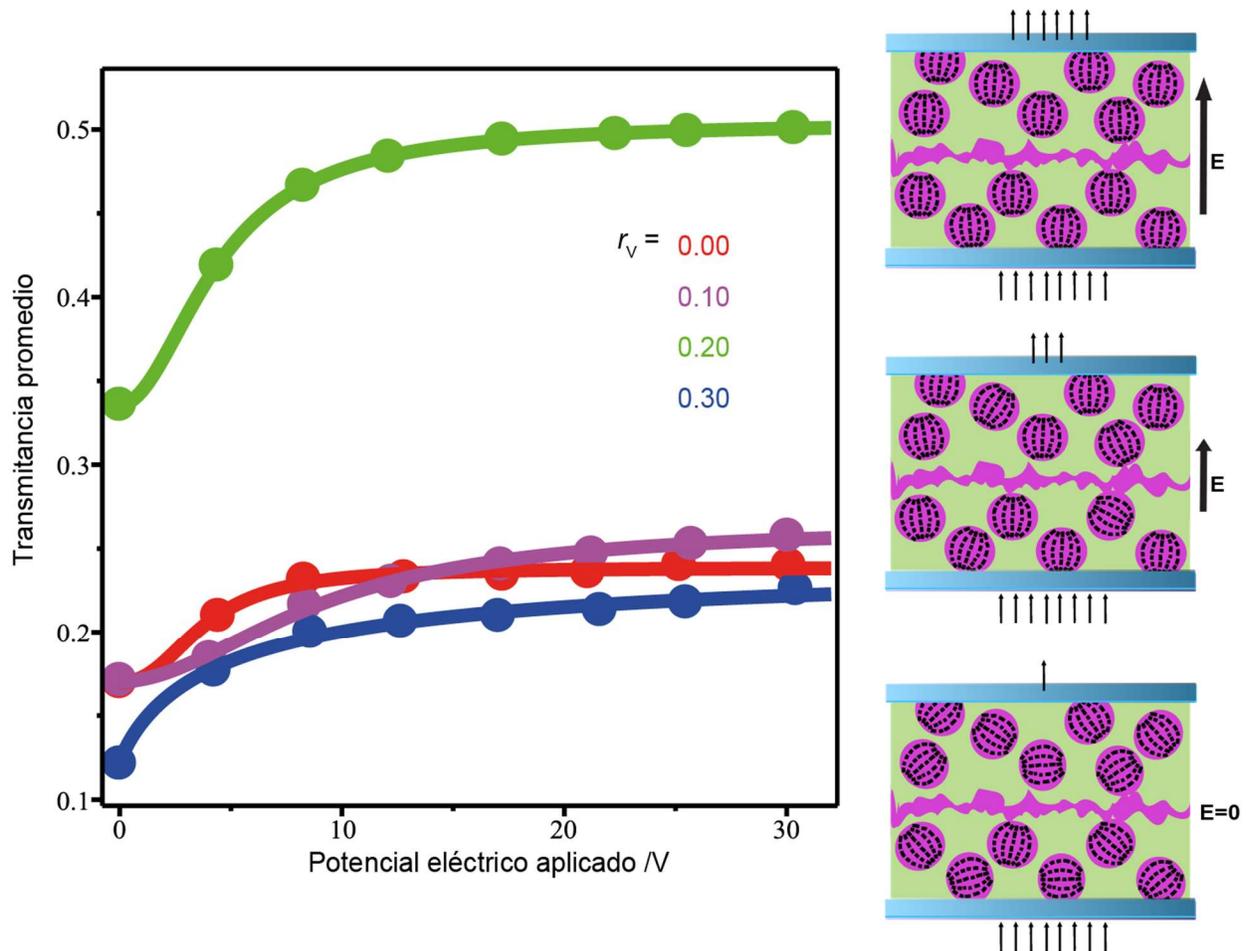


Figura 18. Transmitancia promedio en función del potencial eléctrico aplicado para dispositivos con diferentes proporciones de vanadio ( $r_v$ ) y esquema del efecto potencial en la alineación de las microgotas.

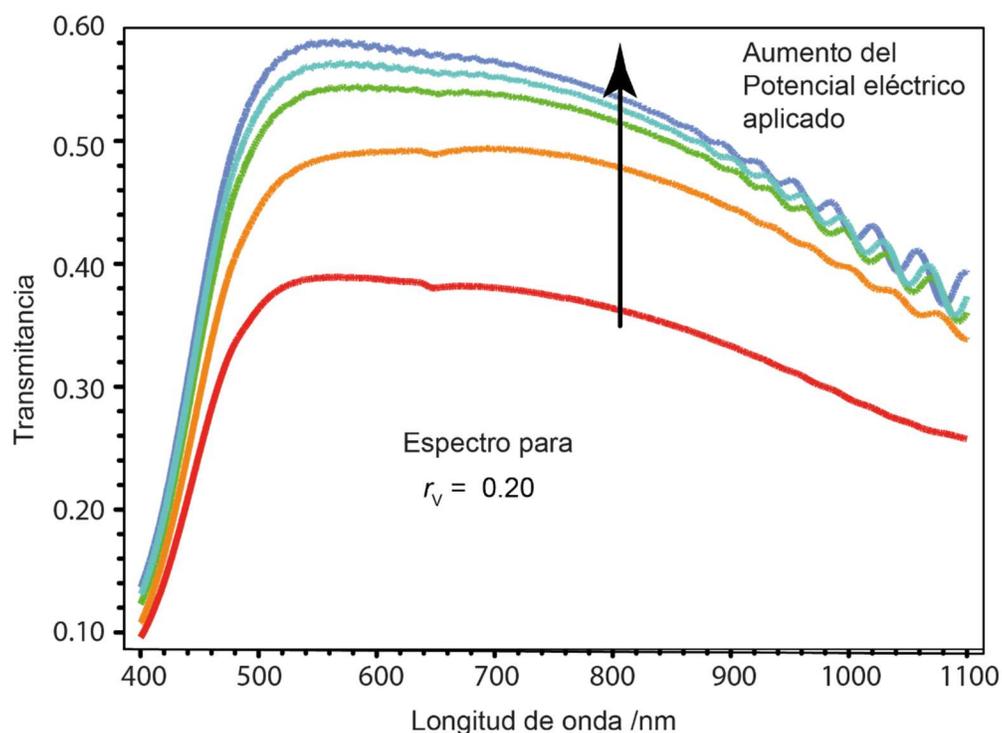


Figura 19. Transmitancia medida con el espectrofotómetro Shimadzu UV1800 en función de longitud para  $r_v = 0.2$ , al aumentar el potencial eléctrico aplicado al dispositivo

Caracterizar los dispositivos ensamblados va más allá de ver el efecto del potencial aplicado en la transmitancia, se puede estudiar los procesos de reorientación y extraer de estos parámetros que permiten evaluar los dispositivos. Cuando se aplica el potencial eléctrico y se da el alineamiento del CL se da el proceso de respuesta, mientras que al proceso inverso, el cual ocurre una vez que se elimina el campo eléctrico aplicado y las moléculas retornan a su orientación original, se le llama proceso de relajación (Castellón-Elizondo, 2011; David Levy & Zayat, 2015; Zayat & Levy, 2005).

En estos procesos mencionados, las velocidades torsionales del CL están relacionados directamente con la interacción entre el CL y la superficie de encapsulamiento (matriz). Entre mayor sea la proximidad molécula-superficie, mayor será la interacción, y dado que las moléculas presentan un grado de ordenamiento (orientación bipolar), es de esperarse que las moléculas

más cercanas a la superficie presenten interacciones más fuertes que las que están en medio de la microgota; generándose un gradiente de intensidades de interacción CL-superficie y por ende un gradiente de velocidades de reorientación (Castellón-Elizondo, 2011; Drzaic, 1995). Estudios realizados por Castellón y colaboradores (2018), determinan que entre menor sea la fuerza de interacción superficie-CL, el potencial requerido para que el dispositivo conmute será menor, el tiempo de respuesta será menor y el tiempo de relajación será mayor. Otros estudios enfocados en estudiar el efecto de grupos orgánicos en la matriz, encontraron que entre mayor sea la proporción de este grupo orgánico y entre mayor sea el tamaño del grupo orgánico, menor será el potencial necesario para la conmutación del dispositivo, por lo que es posible controlar el voltaje requerido al modificar los grupos funcionales (Zayat & Levy, 2003, 2005).

Los tiempos de respuesta de los dispositivos (o bien, las velocidades de respuesta) están relacionados con las fuerzas de anclaje (interacción CL-superficie), por lo que las moléculas más cercanas a la superficie se moverán más lentamente, por tener una mayor influencia de la fuerza de anclaje (se formará un gradiente), es por eso que en la figura 20 se puede ver como al encender el dispositivo la transmitancia aumenta rápidamente (y al apagar disminuye rápidamente) y luego aparece un proceso más lento (Castellón-Elizondo, 2011; Drzaic, 1995). Estudios realizados han reportado que entre mayor sea el potencial aplicado, el tiempo de respuesta será menor, tal y como se observa en la figura 20a y 21a (Castellón-Elizondo, 2011; Zayat & Levy, 2003).

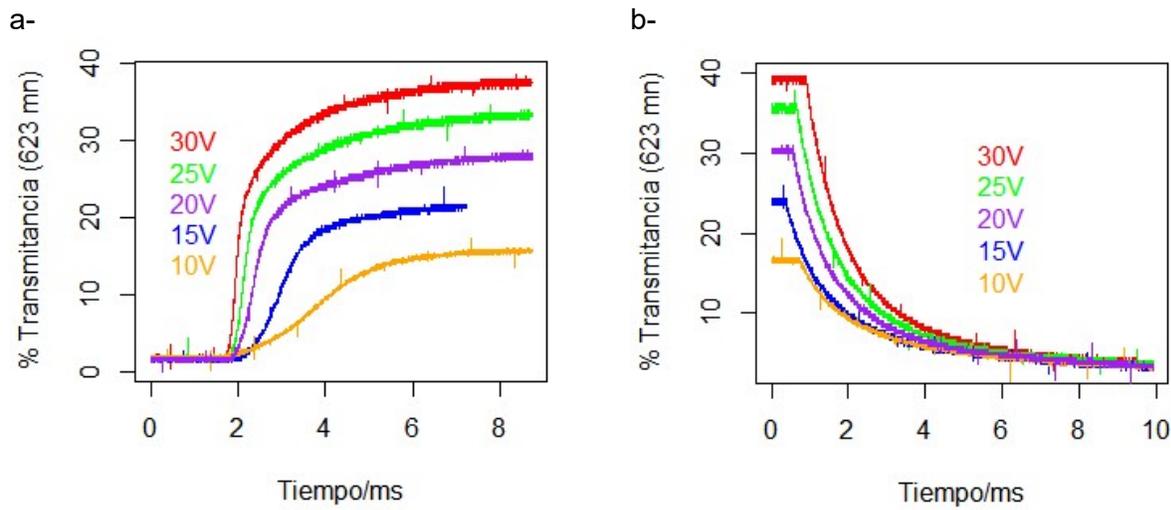


Figura 20. Variación de la transmitancia en función del tiempo de un dispositivo de 5CB disperso en una matriz híbrida de sílice-vanadio con proporción  $\frac{V}{V+Si} = 0.20$ . Los campos eléctricos se generan con varios voltajes aplicados a 25 kHz, en modo de encendido (ON o respuesta, a-) y en modo de apagado (OFF o relajación, b-). En ambos casos se presentan los resultados a 20°C.

Por otro lado, cuando se elimina el campo eléctrico y ocurre el proceso de relajación, las moléculas que se encuentran más alejadas de la superficie (centro de la gota) retornan al estado original de una manera más lenta que las que están más próximas a la superficie. Para este proceso de reorientación, las propiedades elásticas y reológicas del CL son las responsables de la velocidad de relajación por lo que los procesos de relajación son más lentos que los procesos de respuesta (Castellón-Elizondo, 2011). Para el caso de ordenamientos bipolares la deformación elástica puede ser considerada solamente tipo *bend* donde la elongación elástica es paralela al eje molecular del CL. Es posible utilizar un modelo para el tiempo de relajación del dispositivo ( $\tau_{rel}$ ), como se muestra a continuación (Castellón-Elizondo, 2011; E Castellón & Levy, 2018; de Gennes & Prost, 1993; Drzaic, 1995):

$$\tau_{rel} \approx \frac{2\gamma_{rot}}{\epsilon_0 \Delta \epsilon E_{th}^2} \quad (25)$$

Donde  $\gamma_{rot}$  es la viscosidad rotacional del CL,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $\Delta \epsilon = \epsilon_e - \epsilon_o$  es la anisotropía dieléctrica del CL (diferencia entre las constantes dieléctricas extraordinario,  $\epsilon_e$  y ordinaria,  $\epsilon_o$ ) y  $E_{th}$  es el campo eléctrico umbral. Dado que estos valores son constantes se espera que este tiempo de relajación se comporte de esta manera. En la figura 21b se observa como los tiempos de relajación presentan una tendencia, sin embargo la variación entre los tiempos es muy pequeña por lo que se podría considerar constante.

El campo eléctrico umbral ( $E_{th}$ ) es el campo eléctrico mínimo requerido para que ocurra la reorientación de las microgotas de CL (Castellón-Elizondo, 2011; E Castellón & Levy, 2018; Drzaic, 1995). En trabajos realizados modificando la matriz de encapsulamiento y cambiando grupos silanol por grupos metilo, se observa que los valores de campo eléctrico umbral disminuyen significativamente al aumentar la proporción de grupos metilo, esto debido a que se disminuyen las fuerzas de anclaje (Timusk, Järvekülg, Lõhmus, Kink, & Saal, 2010). Se ha propuesto un modelo (Castellón-Elizondo, 2011; Drzaic, 1995) que permite determinar este valor umbral, el cual esta descrito por la ecuación 26. Los datos obtenidos (figura 21a) no se ajustan a este modelo debido al corto intervalo de potenciales eléctricos que se utilizaron.

$$\tau_{res} \approx \frac{\gamma_{rot}}{\epsilon_0 \Delta \epsilon (E^2 - E_{th}^2)} = \frac{C}{E^2 - E_{th}^2} \quad (26)$$

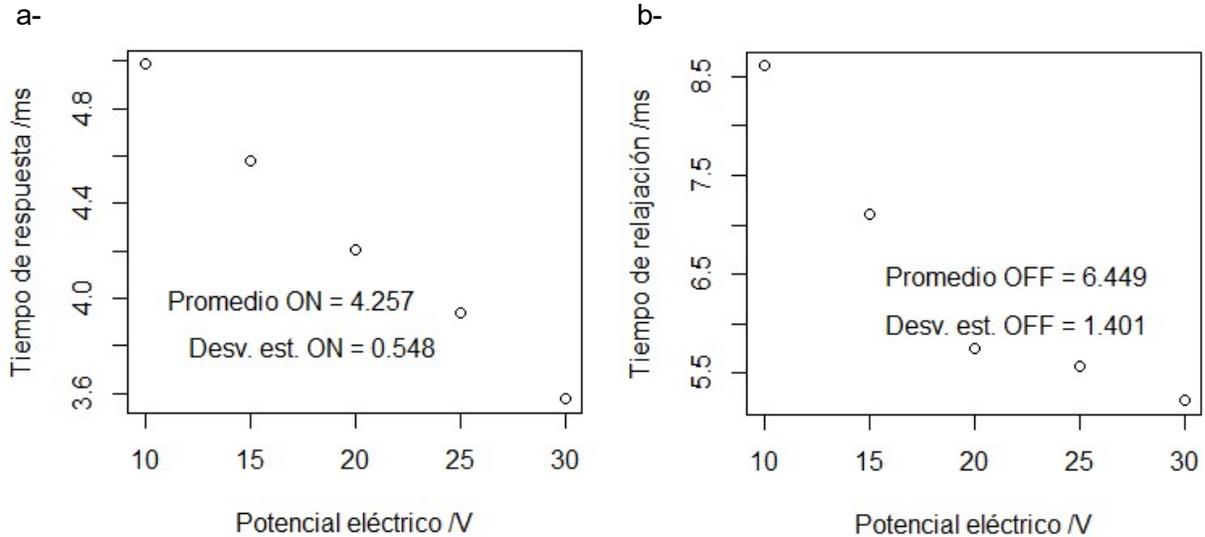


Figura 21. Tiempos de respuesta (a) y relajación (b) de un dispositivo de 5CB disperso en una matriz híbrida de sílice-vanadio con proporción  $\frac{V}{V+Si} = 0.20$ , al variar los potenciales eléctricos aplicados, ambos casos a 20°C y una frecuencia de 25 kHz.

En la figura 22, se observa como el aumentar la frecuencia del potencial eléctrico aplicado, los cristales cambian más rápidamente su orientación alineándose más veces por segundo, por lo que el efecto neto observado es una transmitancia estable y sin oscilaciones. Por otro lado, a bajas frecuencias, las velocidades de conmutación son más pequeñas y es posible seguir visualmente el cambio en las orientaciones de los cristales, al observarse máximos y mínimos de transmitancia cuando el dispositivo está encendido.

Es posible observar como la transparencia aumenta al aumentar la frecuencia aplicada, lo que sugiere que el CL encapsulado está dopado con iones, lo que genera que a bajas frecuencias, el movimiento de los iones al variar el campo, desordene la alineación de los CL, mientras que a altas frecuencias, los iones no son capaces de seguir las variaciones de frecuencia, por lo que se conserva la organización del CL (Drzaic, 1995). El dispositivo diseñado permite utilizar un amplio espectro de frecuencia, lo cual podría permitir modular el grado de transparencia deseado.

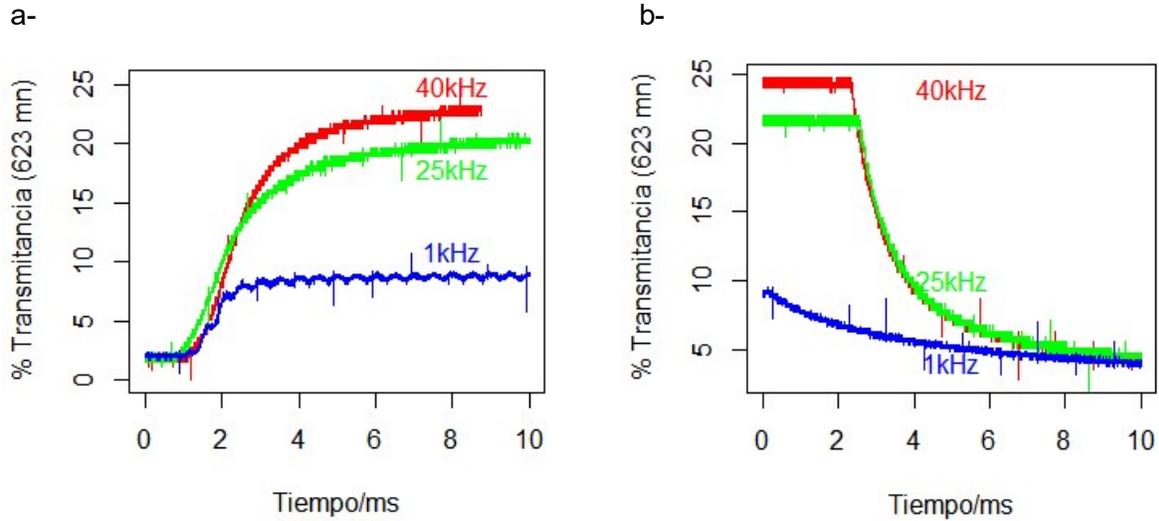


Figura 22. Variación de la transmitancia en función del tiempo de un dispositivo de 5CB disperso en una matriz híbrida de sílice-vanadio con proporción  $\frac{V}{V+Si} = 0.20$ . Los campos eléctricos se generan a 20 V y diferentes frecuencias en modo de encendido (ON o respuesta, a-) y en modo de apagado (OFF o relajación, b-). En ambos casos se presentan los resultados a 20°C.

Al aumentar la temperatura, aumenta la transparencia del dispositivo, tal como se observa en la figura 23. Si bien las temperaturas afectan la orientación del CL encapsulado, donde las temperaturas bajas favorecen la orientación radial y las altas la orientación bipolar (Castellón & Levy, 2018; Drzaic, 1995), nuestros dispositivos presentan únicamente orientación bipolar, por lo que el aumento en la transparencia está asociado a la variación del índice de refracción del CL con la temperatura, donde esta variación hace que la similitud con la matriz sea aún mayor. La disminución en la viscosidad y cambios en las constantes elásticas y un mayor movimiento de las moléculas, generan que a mayor temperatura los tiempo de respuesta del dispositivo sean menores (Drzaic, 1995).

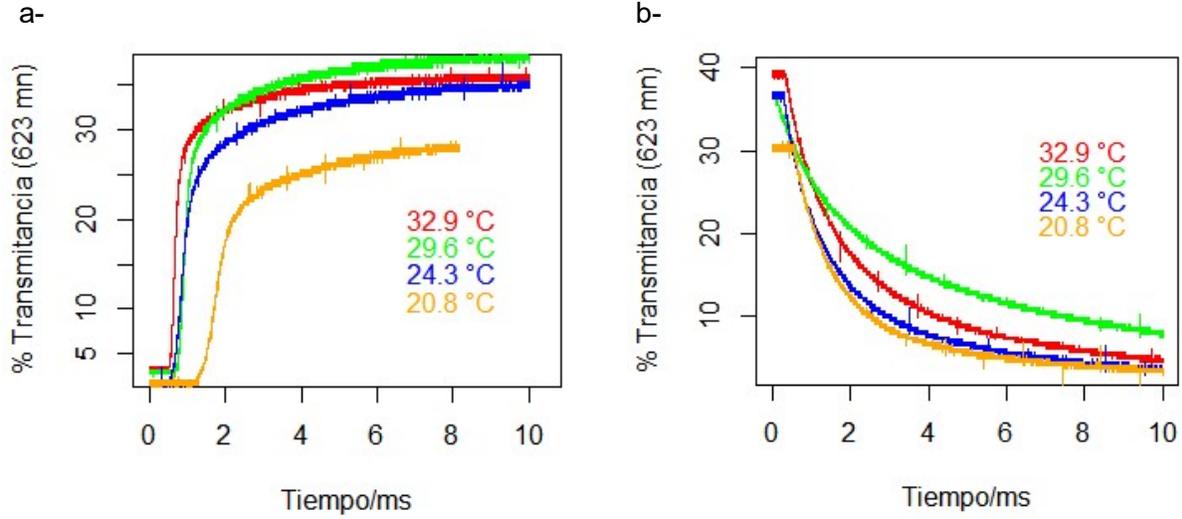


Figura 23. Variación de la transmitancia en función del tiempo de un dispositivo de 5CB disperso en una matriz híbrida de sílice-vanadio con proporción  $\frac{V}{V+Si} = 0.20$ . Los campos eléctricos se generan a 20V, 25 kHz y diferentes temperaturas, en modo de encendido (ON o respuesta, a-) y en modo de apagado (OFF o relajación, b-).

Dado que  $\Delta\epsilon$  es proporcional al nivel de organización del cristal líquido ( $S(T)$ ); y la variación de viscosidad rotacional del CL ( $\gamma_{rot}$ ) con la temperatura se expresa como se muestra en la ecuación 28, se pueden establecer las siguientes relaciones:

$$\Delta\epsilon \propto S(T) = S_0 \left(1 - \frac{T}{T_*}\right)^\beta \quad (27)$$

$$\gamma_{rot} = S(T) e^{A + \frac{B}{T}} \quad (28)$$

Al sustituir en la ecuación 26, se obtiene que:

$$\tau_{res} \approx \frac{S(T) e^{A + \frac{B}{T}}}{\epsilon_0 k S(T) (E^2 - E_{th}^2)} \quad (29)$$

Dado que se trabajó utilizando un potencial eléctrico constante (20 V) y el valor umbral también es constante es posible agrupar los valores constantes de la ecuación 29, como se muestra a continuación:

$$\tau_{res} = c' e^{A + \frac{B}{T}} \quad (30)$$

Esta ecuación (30) se comporta como una expresión tipo Arrhenius, por lo que es posible reescribirla de la siguiente manera:

$$\tau_{res} = A_0 e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (31)$$

Donde  $A_0$  es una constante (conocida como factor pre-exponencial),  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  es la constante de gas ideal y  $E_a$  es la energía de activación de flujo viscoso. Mediante un ajuste matemático a los datos experimentales (figura 24) es posible obtener este último parámetro, el cual es de  $(37 \pm 2) \text{ KJ mol}^{-1}$ . En comparación con el valor reportado para el 5CB no disperso ( $27 \text{ KJ mol}^{-1}$ ) (Praveen Kumar, Venkata Sai, & Dhara, 2018), se observa un valor mucho mayor, esto se puede deber a efectos del confinamiento en los microporos de la matriz (Castellón-Elizondo, 2011).

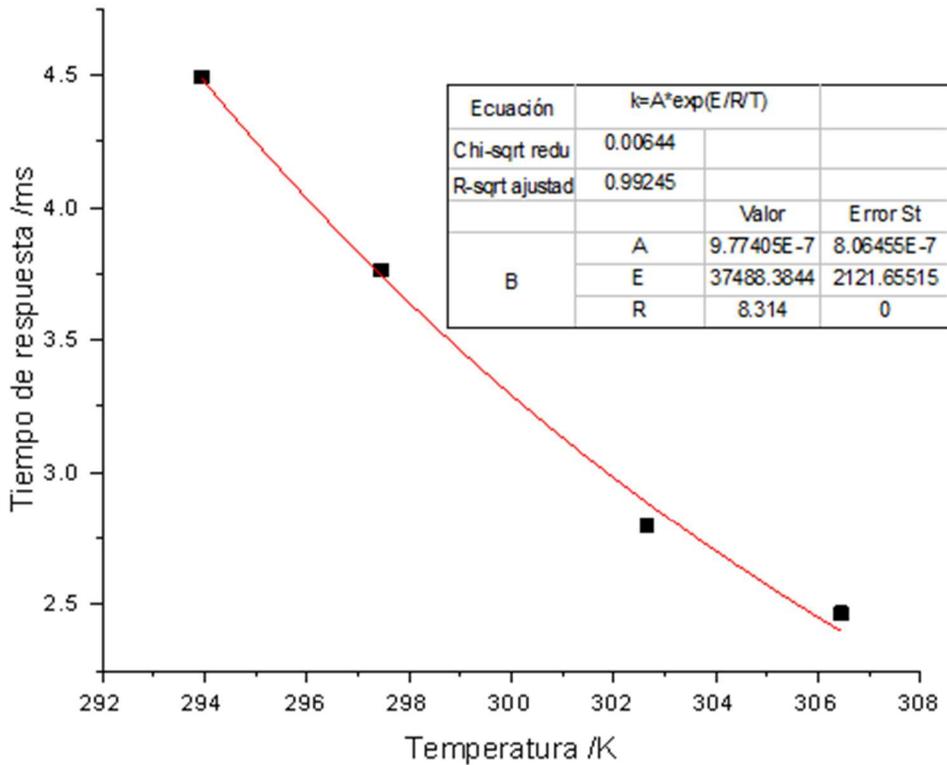


Figura 24. Tiempos de respuesta de un dispositivo de 5CB disperso en una matriz híbrida de sílice-vanadio con proporción  $\frac{V}{V+Si} = 0.20$ , al variar la temperatura de trabajo del dispositivo. Se le aplica el modelo de la ecuación 31 y se observa la curva modelada (línea roja), así como los parámetros de ajuste.

Los dispositivos electro ópticos, presentan un gran uso en la industria, de allí surge el interés en desarrollar este trabajo. Los dispositivos diseñados en este trabajo presentan una gran transparencia cuando están encendidos, los tiempos de conmutación son muy cortos, los voltajes de trabajo son pequeños y los espectros de temperatura y frecuencia son amplios, esto le da una gran versatilidad al dispositivo. Además el contenido de vanadio permite que la matriz

absorba fuertemente en la región ultravioleta del espectro, brindando protección al CL contra la degradación UV.

# 4

## Conclusiones

Es posible modular el índice de refracción de la matriz de encapsulamiento mediante la incorporación de alcóxidos de vanadilo en materiales híbridos orgánico-inorgánicos basados en óxidos mixtos de silicio y vanadio sintetizados mediante la técnica sol-gel. A mayor proporción de vanadio se consiguen mayores valores del índice de refracción. Esto permitió obtener películas delgadas de una matriz de encapsulamiento sólida cuyo índice era muy similar al índice de refracción del CL cuando está alineado eléctricamente.

Las dispersiones generadas presentaban un ordenamiento bipolar ya que al introducir otro compuesto a la matriz (el alcóxido de vanadilo), de la misma manera que los silanol, son capaces de formar puentes de hidrógeno. Además, los óxidos de vanadio presentaban interacciones polares con el grupo ciano del CL. Por otro lado, los grupos orgánicos agregados a la superficie (metilos) eran muy cortos, por lo que no presentan impedimento estérico a los grupos polares de la superficie de la matriz, además interaccionan con la parte no polar del CL.

La incorporación de vanadio a la matriz de encapsulamiento generó la presencia de color en las películas depositadas y por ende los dispositivos generados, por lo que, para determinar el índice por regresión, es necesario contemplar coeficiente de absorción. Además, se observa una fuerte absorción de longitudes de onda de alta energía (UV), lo cual le confiere una ventaja tecnológica al dispositivo, ya que estas longitudes de onda destruyen las moléculas de CL tras la prolongada exposición.

Los tiempos de respuesta y relajación determinados son muy pequeños, característica deseada en los dispositivos electroópticos. Además, se observa como el dispositivo conmuta a bajos potenciales eléctricos, y no es necesario suministrar voltajes altos para alcanzar el máximo desempeño. Las frecuencias de trabajo presentan un amplio espectro, y las temperaturas altas (antes de alcanzar la isotropización del CL) también mejoran la transparencia del dispositivo encendido.

Si bien el diseño de los dispositivos electroópticos diseñados por la técnica sol-gel aun es un procedimiento que implica altos costos, las investigaciones en los diferentes flancos de estudio (síntesis con materiales más baratos, investigaciones en materiales transparentes conductores, modificaciones de las matrices de encapsulamiento, cambios en la metodologías de producción sol-gel, entre otros), prometen abaratar dichos costos y aumentar el potencial de esta técnica, que ya hoy en día está teniendo gran auge y uso tecnológico.

# 5

## Referencias

- Abdelghany, M. A., ElBatal, H. A., & Marei, L. K. (2012). Optical and shielding behavior studies of vanadium-doped lead borate glasses. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 167(1), 49–58.
- Abdelghany, M. A., & Hammad, A. . (2015). Impact of vanadium ions in barium borate glass. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137(25), 39–44.
- Akbarzadeh, R., Umbarkar, S. B., Sonawane, R. S., Takle, S., & Dongare, M. K. (2010). Vanadia – titania thin films for photocatalytic degradation of formaldehyde in sunlight. *Applied Catalysis A: General*, 374, 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.11.035>
- Brinker, C., & Scherer, G. (1990). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press.
- Casillas Rodríguez, F., & Mora González, M. (2006). Comparación de métodos de calibración para cristales líquidos (nemáticos). *Investigación y Ciencia*, 14(36), 4–9.
- Castellón-Elizondo, E. (2011). *Orientación, interacción y dinámica en dispersiones de cristal líquido en materiales híbridos sol-gel*. Universidad Autónoma de Madrid.
- Castellón, E, & Levy, D. (2018). Smart Windows Based on Liquid Crystal Dispersions. In D Levy & E. Castellón (Eds.), *Transparent Conductive Materials Materials: Materials, Synthesis, Characterization, Applications* (pp. 337–368). Weinheim: Wiley-VCH.

- Castellón, Erick, Zayat, M., & Levy, D. (2009). Molecular configuration transitions of a nematic liquid crystal encapsulated in organically modified silicas. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(29), 6234–6241. <https://doi.org/10.1039/b903926k>
- Castellón, Erick, Zayat, M., & Levy, D. (2016). A chemical approach to control the refractive index of sol–gel matrices for liquid-crystal dispersion devices. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 78(2), 411–421. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3940-9>
- Castellón, Erick, Zayat, M., & Levy, D. (2018). Sol-gel materials for electro-optical and optically active humidity-sensitive devices. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 89(1), 56–61. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4852-2>
- D, G., Boissière, C., & Faustini, M. (2015). Thin Film Deposition Techniques. In David Levy & M. Zayat (Eds.), *The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications* (pp. 289–295). Weinheim: Wiley-VCH.
- de Gennes, P., & Prost, J. (1993). *The Physics of Liquid Crystals* (second). Oxford: Clarendon Press.
- Drzaic, P. S. (1995). *Liquid Crystal Dispersions*. Singapore: World Scientific.
- Dultsev, F. N., Vasilieva, L. L., Maroshina, S. M., & Pokrovsky, L. D. (2006). Structural and optical properties of vanadium pentoxide sol-gel films. *Thin Solid Films*, 510(1–2), 255–259. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.264>
- Fisch, M. (2004). Liquid crystals, laptops and life. In *World Scientific Publishing Company*. New Jersey.
- Goossen, K. W., & Wolfe, D. (2018). Optofluidic smart glass with wide angular performance. In T. E. Matikas (Ed.), *PROCEEDINGS OF SPIE* (Vol. 10601, pp. 1–7). <https://doi.org/10.1117/12.2296410>

- Hidalgo, P. I. (2006). *Cristales Líquidos Heterocíclicos Quirales Derivados de Oxadiazoles, con Potenciales Propiedades Ferroeléctricas: Síntesis y Propiedades*. Universidad de Concepción.
- Jesus Matta-Menacho. (2009). *Diseño, simulación e implementación de un PLL utilizando un dispositivo de cristal líquido como capacidad variable*. Universidad Carlos III de Madrid.
- Jirón, V., & Castellón, E. (2020). Increased Nematic-Isotropic Transition Temperature on Doping a Liquid Crystal with Molecularly Rigid Carboxylic Acids. *Journal of Physical Chemistry B*, 124(5), 890–899. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09567>
- Kerlleñevich, B., & Coche, A. (1989). Algunas Experiencias de Óptica Empleando Cristales Líquidos. *Anales Afa*, 1, 5–9.
- Klaus, E., Mientus, R., & Seegar, S. (2018). Metallic Oxides (ITO, ZnO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>). In D Levy & E. Castellón (Eds.), *Transparent Conductive Materials Materials: Materials, Synthesis, Characterization, Applications* (pp. 33–80). Weinheim: Wiley-VCH.
- Kleman, M., & Lavrentovich, O. D. (2003). *Soft Matter Physics: An Introduction* (1st ed.). New York: Springer-Verlag.
- Koduru, H. K., Marino, L., & Scaramuzza, N. (2019). Electro-optics of PDLC films doped with WO<sub>3</sub> nanoparticles. *AIP Conference Proceedings*, 2075(February), 1–6. <https://doi.org/10.1063/1.5091135>
- Levy, D. (1997). Materiales sol-gel para aplicaciones en óptica y electroóptica. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 343, 341–343.
- Levy, David, & Zayat, M. (2015). *The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications* (D Levy & M. Zayat, Eds.). Weinheim: Wiley-VCH.
- Mandle, R., Bevis, E., & Goody, J. (2014). Phases structures of nematic liquid crystals. In J. W.

- Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. Gleeson, P. Raynes, & V. Vill (Eds.), *Handbook of Liquid Crystals* (pp. 3–29). Wiley-VCH.
- Manning, T. D., Parkin, I. P., Clark, R. J. H., Sheel, D., Pemble, M. E., & Vernadou, D. (2002). Intelligent window coatings: Atmospheric pressure chemical vapour deposition of vanadium oxides. *Journal of Materials Chemistry*, *12*(10), 2936–2939.  
<https://doi.org/10.1039/b205427m>
- Martin-Pereda, J. A., Muriel, M. A., & Otón, J. M. (1984). Cristales Líquidos: Nuevas aplicaciones (III). *Mundo Electrónico*, *142*, 59–70.
- Marzal, V., Caño-García, M., Torres, J. C., Quintana, X., Pérez, I., & Garcia-Camara, B. (2020). Electrical Behavior of Liquid Crystal Devices with Dielectric Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, *2020*, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2020/4515432>
- Mouquinho, A., Figueirinhas, J., & Sotomayor, J. (2019). Digital optical memory devices based on polymer-dispersed liquid crystals films: appropriate polymer matrix morphology. *Liquid Crystals*, *47*(5), 636–649. <https://doi.org/10.1080/02678292.2019.1667444>
- Muriel, M. A., Martín-Pereda, J. A., & Otón, J. M. (1984). Cristales líquidos: dispositivos electroópticos de representación (II). *Mundo Electrónico*, *141*, 63–72.
- Pasquali, R., Bregni, C., & Serrao, R. (2005). Estructura de las Principales Fases Líquido-Cristalinas Liotrópicas. *Acta Farm. Bonaerense*, *24*(3), 453–457.
- Praveen Kumar, M., Venkata Sai, D., & Dhara, S. (2018). Effect of Sm- A short-range order on the activation energies of translational and rotational viscosities of nematic liquid crystals with highly polar molecules. *Physical Review E*, *98*(6), 1–7.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.98.062701>
- Sakka, S. (2018). History of the Sol-Gel Chemistry and Technology. In L. Klein, M. Aparicio, &

- A. Jitianu (Eds.), *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications* (Second, pp. 3–31). Springer.
- Schubert, U. (2015). Chemistry and Fundamentals of the Sol–Gel Process. In D Levy & M. Zayat (Eds.), *The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications* (pp. 3–28). New Jersey: Wiley-VCH.
- Swanepoel, R. J. (1983). Determination of the Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon. *J. Phys. E. Sci. Instrum*, *16*, 1214–1222.
- Timusk, M., Järvekülg, M., Löhmus, R., Kink, I., & Saal, K. (2010). Sol–gel matrix dispersed liquid crystal composite: Influence of methyltriethoxysilane precursor and solvent concentration. *Materials Science and Engineering*, *172*(1), 1–5.
- Torres-Zafra, J. (2009). *Caracterización, Modelado Eléctrico y Desarrollo de Nuevas Aplicaciones de Dispositivos Basados en Cristales Líquidos*. Universidad Carlos III de Madrid.
- Wager, J. F., Keszler, D. A., & Presley, R. E. (2008). Transparent electronics. In *Transparent Electronics*. New York: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-72342-6>
- Wu, J. C. S., & Chen, C. H. (2004). A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *163*(3), 509–515. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.02.007>
- Zayat, M., Almendro, D., Vadiillo, V., & Levy, D. (2018). Sol-Gel Materials for Optics and Electrooptics. In L. Klein, M. Aparicio, & A. Jitianu (Eds.), *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications* (second, pp. 2061–2092). Springer.
- Zayat, M., & Levy, D. (2003). Surface organic modifications and the performance of sol-gel

derived gel-glass dispersed liquid crystals (GDLCs). *Chemistry of Materials*, 15(11), 2122–2128. <https://doi.org/10.1021/cm0310014>

Zayat, M., & Levy, D. (2005). The performance of hybrid organic-active-inorganic GDLC electrooptical devices. *Journal of Materials Chemistry*, 15(35–36), 3769–3775. <https://doi.org/10.1039/b504848f>

Zayat, M., Pardo, R., Castellón, E., Torres, L., Almendro, D., Parejo, P. G., ... Levy, D. (2011). Optical and electro-optical materials prepared by the Sol-Gel method. *Advanced Materials*, 23(44), 5318–5323. <https://doi.org/10.1002/adma.201101927>