

00382

2  
Lej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"Polímeros Fotorrefractivos: Preparación,  
Física y Caracterización y sus  
Aplicaciones Fotónicas"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)  
P R E S E N T A E L  
M. EN C. JOSÉ LUIS MALDONADO RIVERA



ASESOR: DR. JORGE ALFONSO GARCIA MACEDO

MEXICO, D. F.

1999

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

272922



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PAS INACION

DISCONTINUA.



pcf

posgrado en ciencias físicas  
u n a m

M. EN C. JOSE LUIS MALDONADO RIVERA  
P R E S E N T E

Me permito comunicarle que el Comité Académico del Posgrado en Ciencias Físicas, le ha designado a los siguientes sinodales que dictaminarán si el trabajo desarrollado como tesis titulado: "POLIMEROS FOTORREFRACTIVOS: PREPARACION, FISICA Y CARACTERIZACION Y SUS APLICACIONES FOTONICAS " tiene los méritos para obtener el grado de DOCTOR EN CIENCIAS (Física).

PRESIDENTE: DR. JORGE ALFONSO GARCIA MACEDO *JMG*

SECRETARIO: DR. LUIS FERNANDO MAGAÑA SOLIS *Luis Magaña*

VOCAL: DR. ROBERTO ORTEGA MARTINEZ *R. Ortega M.*

VOCAL: DR. VICTOR CASTAÑO MENESES *Castano*

VOCAL: DR. MAYO VILLAGRAN MUNIZ *M. Villagran*

SUPLENTE: DR. SERGUEI STEPANOV *S. Stepanov*

SUPLENTE: DR. ORACIO BARBOSA GARCIA *O. Barbosa*

A T E N T A M E N T E

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Ciudad Universitaria, D.F., a 25 de febrero de 1999

EL COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

*J. Flores*  
DR. JORGE FLORES VALDÉS

*Lo conocido es finito, lo desconocido infinito; desde el punto de vista intelectual estamos en una pequeña isla en medio de un océano ilimitable de inexplicabilidad. Nuestra tarea en cada generación es recuperar algo más de tierra.*

**T. H. Huxley, 1887.**

*¿Por qué motivo tendría que ocuparme en buscar los secretos de las estrellas si tengo continuamente ante mis ojos a la muerte y a la esclavitud?*

**Pregunta planteada a Pitágoras por Anaxímenes (hacia 600 a. de C.), según Montaigne.**

*Qué vastitud la de estos orbes y que poco considerable es comparada con ellos la Tierra, el teatro sobre el cual se juegan todos nuestros poderosos designios, todas nuestras navegaciones, y todas nuestras guerras. Una consideración muy pertinente, y materia de reflexión para los reyes y príncipes que sacrifican las vidas de tantas personas sólo para halagar su ambición y convertirse en dueños de algún lamentable rincón de este pequeño lugar.*

**Christiaan Huygens, Nuevas conjeturas referentes a los mundos planetarios, sus habitantes y sus producciones, hacia 1690.**

*En las primeras edades del mundo, los habitantes de una isla cualquiera se consideraban los únicos habitantes de la Tierra, o en caso de que hubiera otros, no podían concebir que llegaran nunca a establecer comercio con ellos, porque estaban separados por el profundo y ancho mar, pero las épocas posteriores conocieron la invención del barco... Del mismo modo, quizás puedan inventarse otros medios de transporte para trasladarse a la Luna... Nos falta ahora un Drake o un Colón capaz de emprender este viaje, o un Dédalo que invente un transporte por el aire. Sin embargo, no dudo que el tiempo, que continúa siendo el padre de las verdades futuras y que nos ha revelado muchas cosas que nuestros antepasados ignoraban, también manifestará a nuestros sucesores lo que nosotros deseamos saber y no podemos.*

**John Wilkins, El descubrimiento de un mundo en la Luna, 1638.**

*Llegará una época en la que una investigación diligente y prolongada sacará a la luz cosas que hoy están ocultas. La vida de una sola persona, aunque estuviera toda ella dedicada al cielo, sería insuficiente para investigar una materia tan vasta... Por lo tanto este conocimiento sólo se podrá desarrollar a lo largo de sucesivas edades. Llegará una época en la que nuestros descendientes se asombrarán de que ignoráramos cosas que para ellos son tan claras... Muchos son los descubrimientos reservados para las épocas futuras, cuando se haya borrado el recuerdo de nosotros. Nuestro universo sería una cosa muy limitada si no ofreciera a cada época algo que investigar... La naturaleza no revela sus misterios de una vez para siempre.*

**Séneca, Cuestiones naturales,  
Libro 7, siglo primero.**

*Si se diera una fiel relación de las ideas del Hombre sobre la Divinidad, se vería obligado a reconocer que la palabra "dioses" se ha utilizado casi siempre para expresar las causas ocultas, remotas, desconocidas, de los efectos que presenciaba; que aplica este termino cuando la fuente de lo natural, la fuente de las causas conocidas, deja de ser visible: tan pronto como pierde el hilo de estas causas, o tan pronto como su mente se ve incapaz de seguir la cadena, resuelve la dificultad, da por terminada su investigación, y lo atribuye a sus dioses... Así pues, cuando atribuye a sus dioses la producción de algún fenómeno... ¿hace algo más, de hecho, que sustituir la oscuridad de su mente por un sonido que se ha acostumbrado a oír con un temor reverencial?*

**Paul Heinrich Dietrich, barón Von Holbach,**  
*Système de la Nature, Londres 1770.*

*Miramos hacia el pasado a través de millones incontables de años, y vemos la gran voluntad de vivir que lucha por salir del fango situado entre las mareas, que lucha de forma en forma y de poder en poder, que se arrastra por el suelo y luego camina con confianza sobre él, que lucha de generación en generación por dominar el aire, que se insinúa en las tinieblas de lo profundo; la vemos levantarse contra sí misma con rabia y hambre y cambiar su forma con otra nueva, contemplamos cómo se nos acerca y se hace más parecida a nosotros, cómo se expande, se elabora a sí misma, persigue su objetivo inexorable e inconcebible, hasta alcanzarnos al final y latir su ser a través de nuestros cerebros y nuestras arterias... Es posible creer que todo el pasado no es más que el principio de un principio, y que todo lo que es y ha sido es sólo el crepúsculo del alba. Es posible creer que todo lo conseguido por la mente humana no es sino el sueño antes de despertar... Surgirán... de nuestro linaje mentes que volverán su atención hacia nosotros en nuestra pequeñez y nos conocerán mejor de lo que nos conocemos nosotros. Llegará un día, un día en la sucesión infinita de días, en que seres, seres que están ahora latentes en nuestros pensamientos y escondidos en nuestros lomos, se erguirán sobre esta tierra como uno se yergue sobre un escabel y reirán y con sus manos alcanzarán las estrellas.*

**H. G. Wells, El descubrimiento del futuro**  
*Nature, 65, 326 (1902).*

## **Agradecimientos.**

Por la ayuda que me brindaron para la realización de este trabajo, en varios sentidos y formas, agradezco a las siguientes personas e instituciones:

Al *Dr. Nasser Peyghambarian* por haberme dado la oportunidad de realizar una estancia de investigación en sus laboratorios del Optical Sciences Center, Universidad de Arizona, Tucson Arizona, EUA pues el presente trabajo fue desarrollado en función de los resultados obtenidos aquí. También, le agradezco el soporte económico que me brindo durante ocho meses.

Al *Dr. Bernard Kippelen* por haber dado respuesta a muchas preguntas sobre esta interesante área de polímeros fotorrefractivos. Quiero comentar que estoy grandemente impresionado del Dr. Kippelen por su gran dinamismo académico y su gran habilidad como líder científico.

Agradezco profundamente al *Dr. Boris Leonidovich Volodin* por haber sido mi asesor experimental en el laboratorio y haberme enseñado y guiado correctamente, con gran paciencia y comprensión, en muchas habilidades técnicas. Muchas gracias Boris.

Al *Dr. Eric Hendrickx* por un gran dinamismo y convivencia en el laboratorio.

A *Dino Alejandro Pardo Guzmán* por haber conseguido la carta de invitación del Dr. Peyghambarian para formar parte de su inmenso grupo de investigación. Sin este hecho, no se que hubiera sido de mi doctorado.

Al *Dr. Jorge Alfonso García Macedo (Instituto de Física, UNAM)*, mi asesor, por su apoyo en todo lo que a su alcance estuvo.

Al *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)* por el apoyo económico que recibí durante tres años para la realización de mis estudios doctorales.

A la *Fundación UNAM* por el soporte económico total que se me otorgó por seis meses para la estancia de investigación en Tucson, Arizona así como por el apoyo económico parcial que recibí por varios meses más. También agradezco a esta institución por la ayuda económica mensual que recibí como estudiante de posgrado de su programa "Iniciación temprana a la investigación y a la docencia"

A la *Dirección General de Estudios de Posgrado* de la *UNAM (DGEP-UNAM)* por su apoyo monetario a través de su programa *PAEP-tesis doctoral* que se me otorgo en dos ocasiones.

A la *Dirección General de Asuntos del Personal Académico* de la *UNAM (DGAPA-UNAM)* y al Dr. Jorge Alfonso García Macedo, por el soporte económico de nueve meses a través del Proyecto IN-105196.

A mi *comité tutorial de doctorado*, formado por los *Drs. Jorge Alfonso García Macedo, Roberto Ortega Martínez y Rufino Díaz Uribe* por sus consejos y orientación durante cada semestre escolar.

Al *Dr. Takeshi Ogawa Murata* por sus observaciones a este trabajo.

Finalmente, por sus comentarios y correcciones, agradezco a mi *comité de revisión* constituido por las siguientes personas:

Dr. Jorge Alfonso García Macedo  
Dr. Luis Fernando Magaña Solís  
Dr. Roberto Ortega Martínez  
Dr. Victor Manuel Castaño Meneses  
Dr. Mayo Villagrán Muniz  
Dr. Serguei Stepanov y  
Dr. Oracio Barbosa García

My very special thanks to *Prof. Serguei Stepanov* for his valuable comments and advises regarding the manuscript.

## **Dedicatorias.**

Este trabajo, producto final de mi formación doctoral, cuyo contenido es resultado de la estancia de investigación que tuve la oportunidad de realizar en el *Optical Sciences Center* de la *Universidad de Arizona*; estancia con un intenso pero agradable trabajo en el laboratorio, estancia donde conocí y conviví con mucha gente de distintas nacionalidades y culturas y que ha sido un periodo trascendental de mi vida, un periodo de logros, de tristezas, de alegrías, de reflexiones, de transformaciones, de distintas experiencias, de soledad y angustia, de planes, un periodo que definitivamente me ha cambiado y enseñado mucho tanto personal, social, cultural y académicamente hablando; lo dedico:

A mi *familia* entera, en particular, a *mis padres, hermanos, abuelita y tía Luz María*.

A *Alfredo e Iván* por los ya muchos años de gran amistad en las “buenas y en las malas”.

A *Federico Cáarez y Ezequiel Rodríguez* por los varios años de amistad y de quienes en varias ocasiones he recibido su ayuda de distintas maneras.

A una persona fantástica: mi amigo *Jien Ping Jiang* por su gran sinceridad y sentido humano.

A *Eric Hendrickx*, por una gran convivencia tanto en el laboratorio como en muchas reuniones recreativas y, a *Chantal Dumortier* (Chantalita!).

A un gran y listo camarada: *Bor Chyuan Huang*, por las vivencias deportivas, las largas discusiones y las deliciosas comidas taiwanesas y mexicanas!

A mi excelente compañero *Jon Herlocker* por las interesantes pláticas e intercambio de ideas. Gracias Jon por la inolvidable fiesta sorpresa de despedida!

A *Gregoire Guillemet*, un sonriente, listo y agradable compañero (vamos a la playa!). A *Yasufumi Enami*, por los grandes partidos de fútbol soccer. A *Nicolás de la Rosa de Foxus*, por las muchas cervezas disfrutadas! A *Gabriel Ramos* por los muchos momentos de plática, de reflexiones, de fútbol y de chelas!

Finalmente, por haber sido parte central y fundamental de este trabajo, así como parte muy importante de un periodo de mi vida, lo dedico de una manera muy especial:

A Ella, porque sin Ella, el contenido de este trabajo habría sido muy distinto. A Ella, porque me dio ánimos, alegría y esperanza, día con día durante muchos meses difíciles en zonas áridas. Porque con tanta "mezcolanza de ondas" ¡esto hubiera sido un caos! Por primera vez en mi vida, por Ella, las cosas fueron distintas y todo tuvo sentido en mí. Porque cuando hay alguien que se quiere y por quien se lucha con convicción, uno se "levanta" y "sale" una y otra vez del "pogo más profundo" en que haya caído. Porque definitivamente, la vida es mucha más agradable cuando se piensa en un ser querido. Pero, en su mayoría, esto fue sólo una ilusión "óptica", un "espejismo" del desierto que se formó por mucha comunicación, posible únicamente a partir de fines de este siglo. Independientemente de mis sentimientos de hombre hacia Ella, creí ciegamente en haber encontrado un sincero amigo en quien confiar; que amargura y que tristeza tan grande el darme cuenta que esto no era verdad y que quizá nunca lo fue. Al pedir mi más humilde y sincero perdón por el "mal" que hice, sólo obtuve por respuesta, un silencio desgarrador cuyo efecto terriblemente doloroso en mí ser, hubiera sido muy inferior con un simple y sencillo "adiós" que habría entendido y que pienso, hubiera "costado" muy poco; sus razones tendrá. No obstante, por un bonito recuerdo y muchas horas de esperanza, por Ella y para Ella.

José Luis

## Reflexiones.

Hace aproximadamente diez años, cuando cursaba el segundo semestre de la Licenciatura (89-2), tuve necesidad de visitar por primera vez el Instituto de Física de la UNAM para consultar con el ayudante de un curso, algunas dudas que tenía sobre una tarea. Venía con mi amigo Alfredo y, al entrar y ver los edificios de este instituto, me estremecí de alegría y emoción y le dije a Alfredo que algún día teníamos que estar aquí; que yo iba a luchar muy fuerte y con gran entusiasmo para lograrlo. Hoy, al concluir mis estudios de Posgrado, me encuentro nuevamente muy feliz pero a su vez, extremadamente triste. Feliz, no tanto por haber terminado mis estudios, sino por tener la gran posibilidad de “liberarme” de estas instalaciones llamadas Instituto de Física, campus Ciudad de México, pues desde hace ya algún tiempo, concretamente, en el último año, mi estancia aquí ha sido dolorosamente decepcionante. Después de siete años como estudiante asociado a este instituto, me he dado cuenta del tipo de “Ciencia” que se realiza en el mayor y más importante centro académico mexicano de investigación en física. En este instituto, donde sólo los “viejitos” y/ó los “grupos de cuates unidos” hacen y deciden, de manera despótica, la vida de éste; donde (salvo excepciones) todo mundo “ataca” y desmerita el trabajo de todo mundo; donde existe una pelea feroz de “perros y gatos” por todo aquello que pueda traer un beneficio político, académico, económico, social y/ó personal pero, definitivamente, muy poco beneficio científico; donde si no se es “cuate”, “sobrino” ó “hijo”, no se tienen los “méritos necesarios”; donde... A pesar de lo dicho, tengo que reconocer que hay unas pocas personas que me parecen ejemplares y admirables, tanto por su conducta personal como por su obra científica.

Al regresar de mi estancia de investigación en Tucson Arizona, creí “una vez más” en un cambio, en “un gran cambio” y venía totalmente decidido y con un **inmenso entusiasmo** (tanto, que llegue a creer utópicamente que nada ni nadie podría frenarme) de trabajar muy fuerte y en “equipo” en el “laboratorio” de este lugar, de forma de contribuir con mi “granito de arena” a la “ciencia” del mismo. Después de esta experiencia, puedo decir con toda seguridad que, es cien por ciento preferible trabajar intensamente porque se tiene con que hacerlo que no poder hacer prácticamente nada por falta de hasta un “pequeño pedazo de masking tape”. No puedo callarlo, ni mucho menos negarlo, me encuentro totalmente decepcionado y, para mí, el haber permanecido durante todos estos años (siete) en estas instalaciones, ha sido uno de los graves y grandes errores que he cometido en lo que va de mi vida. Estoy y lo seguiré estando, muy orgulloso de mis estudios de Licenciatura, pero los estudios de Posgrado, sobre todo los de doctorado, me han dejado un muy amargo “sabor de boca”.

J. L. Maldonado  
junio de 1999.

## ÍNDICE

I.- Lista de tablas .....	i
II.- Lista de figuras .....	ii
Abstract .....	A
Resumen .....	B
<b>CAPÍTULO 1. Introducción.</b>	
1.1- Introducción .....	1
1.2- Motivación .....	2
1.3- Materiales ópticos no lineales .....	2
1.4- Requerimientos de tecnología avanzada para nuevos materiales ópticos no lineales.	5
<b>CAPÍTULO 2. Física de los polímeros fotorrefractivos.</b>	
2.1- El efecto fotorrefractivo .....	10
2.2- Mecanismos físicos del efecto fotorrefractivo y diseño de los polímeros fotorrefractivos .....	18
a) Fotogeneración .....	18
b) Transporte de carga .....	20
c) Modelo de Gas Orientado y propiedades electro-ópticas .....	21
i) Propiedades ópticas lineales y de segundo orden de polímeros orientados (poled) .....	25
2.3- Difracción en las rejillas inclinadas gruesas .....	27
2.4- Birrefringencia y rejillas fotorrefractivas electro-ópticas en polímeros con baja temperatura de transición vítrea .....	32
2.5- Autodifracción .....	35

2.6- Química de polímeros fotorrefractivos .....	37
a) Una revisión histórica de los materiales orgánicos fotorrefractivos.....	37
b) Cristales líquidos dispersos en polímeros fotorrefractivos .....	45
c) Diferencias entre materiales cristalinos inorgánicos y amorfos orgánicos .....	46

### **CAPÍTULO 3. Preparación de las muestras y técnicas experimentales.**

3.1- Preparación de las muestras .....	49
3.2- Técnicas de caracterización .....	52
a) Medidas de absorción óptica lineal .....	53
b) Experimentos elipsométricos dependientes de la frecuencia .....	57
c) Mezcla de Cuatro Ondas ( <i>FWM</i> ) .....	63
i) Obtención de datos .....	67
ii) Análisis de datos .....	68
d) Acoplamiento de Dos Ondas ( <i>TBC</i> ) .....	70

### **CAPÍTULO 4. Resultados y análisis.**

4.1- Medidas en el mezclado de Cuatro y Dos Ondas.....	73
a) Cromóforo NPADVBB y sensibilizador TNFDM.....	73
i) Acoplamiento de Dos Onda en NPADVBB.....	79
b) Cromóforo DHADC-MPN.....	83
i) Acoplamiento de Dos Onda en DHADC-MPN.....	85
ii) <i>Beam fanning</i> .....	89
c) Cristales líquidos dispersos en polímeros fotorrefractivos: PDLC's.....	98
d) Cromóforo fluoro ciano-tolano (FTCN).....	103

**CAPÍTULO 5. El correlacionador óptico.**

5.1- Aplicación específica de los polímeros fotorrefractivos: *el correlacionador óptico* . **108**

**CAPÍTULO 6. Conclusiones.**

6.1- Comentarios y conclusiones ..... **116**

**Referencias** ..... **120**

## LISTA DE TABLAS.

<b>Tabla 1.</b> Propiedades de materiales electro-ópticos y comparación de la figura de mérito $n^3r/\epsilon$ . (Tomada de [23]) .....	<b>48</b>
<b>Tabla 2.</b> Datos del mezclado de Cuatro Ondas como función de la composición de la muestra; $\lambda$ es la longitud óptica usada en los experimentos; $E_{\pi/2}$ es el valor del campo eléctrico aplicado en el cual la eficiencia de difracción alcanza un primer máximo; $\eta_{real, max}$ es la eficiencia de difracción real máxima en $E_{\pi/2}$ ; $n$ es el índice de refracción y $\Delta n$ es la amplitud de modulación del índice a un campo de $40 \text{ V}/\mu\text{m}$ .....	<b>90</b>
<b>Tabla 3.</b> Propiedades fotorrefractivas de varios compuestos poliméricos; $n$ es el índice de refracción promedio; $E_{\pi/2}$ es el valor del campo eléctrico aplicado donde la eficiencia de difracción alcanza un primer máximo; $\eta_{real,max}$ es la eficiencia de difracción externa a $E_{\pi/2}$ y $\Delta n$ es la modulación del índice al campo eléctrico externo indicado .....	<b>93</b>
<b>Tabla 4.</b> Constantes moleculares de DHADC-MPN, NPADVBB y DMNPAA determinadas en tres compuestos poliméricos (ver tabla 3) de experimentos elipsométricos dependientes de la frecuencia ( $FDE$ ) y de experimentos de mezcla de Cuatro Ondas (valores en paréntesis), en tres diferentes longitudes de onda, usando el modelo de Gas Orientado .....	<b>95</b>
<b>Tabla 5.</b> Propiedades fotorrefractivas como una función de la composición de la muestra; $\alpha_{633}$ es el coeficiente de absorción en $\lambda = 633 \text{ nm}$ con respecto a una muestra sin cromóforo; $E_{\pi/2}$ es el valor del campo eléctrico aplicado donde la eficiencia de difracción alcanza un primer máximo; $\eta_{real,max}$ es la eficiencia de difracción externa a $E_{\pi/2}$ ; $\tau_{50}$ es el tiempo necesario para alcanzar 50 % de la eficiencia de difracción real a $E_{\pi/2}$ y $\Gamma$ es el coeficiente de ganancia al campo eléctrico especificado .....	<b>96</b>

## LISTA DE FIGURAS.

<b>Figura 1.</b> Proceso de escritura de una rejilla holográfica con dos haces de luz interfiriendo .....	12
<b>Figura 2.</b> Formación de una rejilla de índices de refracción a través del efecto fotorrefractivo.....	14
<b>Figura 3.</b> Estructura esquemática de una molécula de transferencia de carga intermolecular (molécula de empuje-jalón) conocida por mostrar fuertes propiedades ópticas no lineales .....	22
<b>Figura 4.</b> Esquema del proceso de <i>poling</i> de una molécula individual en el marco del laboratorio {X,Y,Z} cuando se aplica un campo eléctrico a lo largo del eje Z. El marco {x,y,z} está sobre la molécula .....	23
<b>Figura 5.</b> Geometría del mezclado de <i>Cuatro Ondas</i> (FWM): grabado de una rejilla de índices y lectura de la misma en un polímero fotorrefractivo. El polímero está prensado entre dos placas de vidrio con electrodos transparentes .....	29 y 64
<b>Figura 6.</b> Dos diferentes configuraciones en los experimentos de acoplamiento de Cuatro Ondas .....	30
<b>Figura 7.</b> a) Campo de <i>poling</i> total en un polímero con baja temperatura de transición vítrea. b) Orientación modulada espacialmente en la muestra .....	33
<b>Figura 8.</b> Conceptos de diseño de polímeros fotorrefractivos. a) Diseño huésped-anfitrión, b) Parcialmente funcionalizado, c) Totalmente funcionalizado .....	38
<b>Figura 9A.</b> Estructuras químicas .....	40
<b>Figura 9B.</b> Estructuras químicas .....	41
<b>Figura 10.</b> Transporte de cargas en un fotoconductor orgánico .....	45
<b>Figura 11.</b> Esquema y principios de diseño de cristales líquidos dispersos en polímeros fotorrefractivos (PDLC's) .....	46
<b>Figura 12.</b> Estructura química del cromóforo DMNPAA (2,5 y 3,5) .....	50
<b>Figura 13.</b> Estructura química del cromóforo NPADVBB .....	50

<b>Figura 14.</b> Estructura química de la molécula FTCN .....	51
<b>Figura 15.</b> Estructura química y estrategia de diseño de la molécula DHADC-MPN .....	51
<b>Figura 16.</b> Fórmulas moleculares y acrónimos de los fotosensibilizadores TNF y TNFDM así como sus espectros de absorción con PVK .....	54
<b>Figura 17.</b> Densidad óptica de una muestra de NPADVBB con PVK. Hay un máximo en $\lambda = 405$ nm .....	54
<b>Figura 18.</b> Densidad óptica de NPADVBB:PVK:ECZ:TNF 39:39:20:2 % en peso (línea punteada) y NPADVBB:PVK:ECZ:TNFDM 39:39:20:2 % (línea continua). El espesor de las muestras fue $d = 105 \mu\text{m}$ .....	55
<b>Figura 19.</b> Fórmulas moleculares y acrónimos: 1) DIP, 2) PTCB .....	56
<b>Figura 20.</b> Densidad óptica de las cuatro muestras: 1) DHADC-MPN:PTCB:TNFDM 40:59:1 %, 2) DHADC-MPN:PTCB:DIP:TNFDM 37.6:49.7:12.1:0.6 %, 3) DHADC-MPN:PTCB:DIP:TNFDM 37.6:49.7:12.5:0.18%, 4) DHADC-MPN:PTCB:DIP 37.4:50.3:12.3 % en peso .....	56
<b>Figura 21.</b> Espectro de absorción de FTCN en cloroformo ( $10^{-5} M$ ) .....	57
<b>Figura 22.</b> Esquema del dispositivo para las medidas elipsométricas de simples .....	59
<b>Figura 23.</b> Respuesta elipsométrica como una función de la frecuencia para NPADVBB:PVK:ECZ:TNF 39:39:20:2 % en peso .....	62
<b>Figura 24.</b> Dispositivo óptico empleado para las medidas de mezcla de Cuatro Ondas, Dos Ondas y tiempo de grabado-borrado de una rejilla fotorrefractiva .....	66
<b>Figura 25.</b> Fotografía del dispositivo empleado para las medidas de mezcla de Cuatro Ondas, Dos Ondas y tiempo de grabado-borrado de una rejilla fotorrefractiva .....	68
<b>Figura 26.</b> Intercambio de energía entre dos haces mediante difracción por una rejilla corrida en fase .....	71

- Figura 27.** Eficiencia de difracción  $\eta$  y transmisión del haz de lectura como una función del campo eléctrico aplicado en un experimento de mezcla de Cuatro Ondas para el polímero NPADVBB:PVK:ECZ:TNF 39:39:20:2 % en peso,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $d = 105 \mu\text{m}$ . Los haces de escritura (“s” polarizados) tuvieron una potencia de  $1.1 \text{ mW}$  cada uno y el haz de lectura (“p” polarizado) de  $2.2 \mu\text{W}$ . Todos incidieron sobre la muestra en un punto de diámetro  $\approx 450 \mu\text{m}$ . De acuerdo con la figura 5,  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\Lambda = 3.1 \mu\text{m}$ ..... 74
- Figura 28.** Haz de prueba transmitido como función del campo eléctrico aplicado (electro-absorción) para la muestra NPADVBB:PVK:ECZ:TNF 39:39:20:2 % en peso en  $\lambda = 633 \text{ nm}$ .  $I_p = 1.4 \text{ mW/cm}^2$ . Haz contrapropagándose con el haz de escritura ‘l’ (figura 5). ..... 75
- Figura 29.** Amplitud de la modulación del índice de refracción  $\Delta n$ , como una función del campo eléctrico, deducida de los experimentos de acoplamiento de Cuatro Ondas para el mismo polímero de la figura 27 empleando la curva de  $\eta$  y la ec. (35),  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $\psi_{int} = 30^\circ$ . También observamos el ajuste numérico a los datos. .... 76
- Figura 30.** Eficiencia de difracción normalizada como una función del campo aplicado para NPADVBB:PVK:ECZ:TNF 39:39:20:2 % en peso,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $d = 105 \mu\text{m}$ , usando un haz de prueba “s” polarizado (potencia  $2.2 \mu\text{W}$ ). Densidad de potencia de los haces de escritura (“s” polarizados):  $I \approx 0.7 \text{ W/cm}^2$ .  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\Lambda = 3.1 \mu\text{m}$ . ..... 77
- Figura 31.** Eficiencia de difracción normalizada como una función del campo aplicado para NPADVBB:PVK:ECZ:TNFDM 39:39:20:2 % en peso,  $\lambda = 830 \text{ nm}$ ,  $d = 105 \mu\text{m}$ , usando un haz de prueba “p” polarizado.  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\Lambda = 4.1 \mu\text{m}$ . En el recuadro se muestra la modulación del índice ( $\psi_{int} = 31^\circ$ ). ..... 78

**Figura 32.** Intercambio de energía entre los haces de escritura (“p” polarizados con una densidad de potencias  $I_1 \approx 0.3 \text{ W/cm}^2$  e  $I_2 \approx 1 \text{ W/cm}^2$ ) en un experimento de mezcla de Dos Ondas en la muestra NPADVBB:PVK:ECZ:TNF 39:39:20:2 % en peso,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $d = 105 \mu\text{m}$ .  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\alpha_{1int} = 26.4^\circ$ ,  $\alpha_{2int} = 33^\circ$ ,  $\Lambda = 3.1 \mu\text{m}$ . ..... 80

**Figura 33.** Coeficiente de ganancia  $\Gamma$  como una función del campo aplicado para NPADVBB:PVK:ECZ:TNF 39:39:20:2 % en peso,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $d = 105 \mu\text{m}$ , usando haces de escritura “p” polarizados ( $I_1 \approx 0.3 \text{ W/cm}^2$  e  $I_2 \approx 1 \text{ W/cm}^2$ ).  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\alpha_{1int} = 26.4^\circ$ ,  $\alpha_{2int} = 33^\circ$ ,  $\Lambda = 3.1 \mu\text{m}$ . ..... 80

**Figura 34.** Corrimiento de fase  $\Theta$  de la rejilla de índices calculada de la ec. (46) para  $\lambda = 633 \text{ nm}$ . Fue empleado el coeficiente de ganancia  $\Gamma$  de la figura 33 y la amplitud de la modulación del índice  $\Delta n$  de la figura 29 para la muestra NPADVBB:PVK:ECZ:TNF 39:39:20:2 % en peso.  $e_1 \cdot e_2^* \approx 0.99$  para haces de escritura “p” polarizados. .... 81

**Figura 35.** Eficiencia de difracción normalizada como función del campo, medida en  $\lambda = 830 \text{ nm}$ ,  $d = 105 \mu\text{m}$  en el compuesto DHADC-MPN:PVK:ECZ:TNFDM 25:49:24:2 % en peso, para haces de escritura “s” polarizados, para el haz de lectura “s” polarizado (círculos vacíos) y para el haz de lectura “p” polarizado (círculos rellenos).  $I_1 = I_2 = 0.28 \text{ W/cm}^2$  e  $I_p = 1 \text{ mW/cm}^2$ .  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\Lambda = 4 \mu\text{m}$  ( $n = 1.69$ ). Las líneas continuas son ajustes teóricos en base al modelo de Gas Orientado y la teoría de Kogelnik (ecs. (44), (45) y (35)). ..... 83

**Figura 36.** Eficiencia de difracción normalizada como una función del campo aplicado para la muestra DHADC-MPN:PTCB:DIP:TNFDM 37.6:49.7:12.5:0.18 % en peso,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $d = 105 \mu\text{m}$ . Los haces de escritura (“s” polarizados) tuvieron una potencia de  $1.1 \text{ mW}$  cada uno e incidieron

sobre un punto de diámetro  $\approx 600 \mu m$ . La potencia del haz de lectura ("p" polarizado) fue  $1.1 \mu W$  y el diámetro del punto de incidencia fue de  $\approx 500 \mu m$ .  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\Lambda = 3.1 \mu m$ . ..... 84

**Figura 37.** Amplitud de la modulación del índice como una función del campo aplicado para la muestra de la figura 36, calculada de la teoría de Ondas Acopladas de Kogelnik (ec. (35)) y los datos para la eficiencia de difracción.  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $\psi_{int} = 29^\circ$ . También tenemos el ajuste numérico de los datos. .... 85

**Figura 38.** Eficiencia de difracción normalizada como una función del campo aplicado en  $\lambda = 633 \text{ nm}$  para los compuestos : DHADC-MPN:PVK:ECZ:TNF 40:39:19:2 % (círculos) y : DMNPAA:PVK:ECZ:TNF 50:33:16:1 % (triángulos). Para la primera muestra  $I_1 = I_2 = 0.4 \text{ W/cm}^2$  ("s" polarizados) e  $I_p = 1 \text{ mW/cm}^2$  ("p" polarizado). Para la segunda  $I_1 = I_2 = 0.7 \text{ W/cm}^2$  ("s" polarizados) e  $I_p = 0.6 \text{ mW/cm}^2$  ("p" polarizado).  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\Lambda \approx 3 \mu m$ . .... 86

**Figura 39.** Coeficiente de ganancia  $\Gamma$  como una función del campo aplicado para la misma muestra que la de la figura 36: DHADC-MPN:PTCB:DIP:TNFDM 37.6:49.7:12.5:0.18 % en peso,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $d = 105 \mu m$ . Haces de escritura ("p" polarizados)  $I_1 \approx 0.3 \text{ W/cm}^2$ ,  $I_2 \approx 1 \text{ W/cm}^2$ ,  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\alpha_{1int} = 25.6^\circ$ ,  $\alpha_{2int} = 32^\circ$ ,  $\Lambda = 3.1 \mu m$ . .... 87

**Figura 40.** Coeficiente de ganancia como una función del campo eléctrico para la muestra DHADC-MPN:PVK:ECZ 25:50:25 % en peso,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $d = 105 \text{ nm}$ . Haces de escritura ("p" polarizados)  $I_1 \approx 0.3 \text{ W/cm}^2$ ,  $I_2 \approx 1 \text{ W/cm}^2$ ,  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\alpha_{1int} = 25.7^\circ$ ,  $\alpha_{2int} = 32.3^\circ$ ,  $\Lambda = 3.1 \mu m$ . .... 87

**Figura 41.** Corrimiento de fase  $\Theta$  como una función del campo aplicado, calculado de la ec. (46) para DHADC-MPN:PTCB:DIP:TNFDM 37.6:49.7:12.5:0.18 % en peso,  $d = 105 \mu m$  (ver figuras 36, 37 y 39).  $e_1 \cdot e_2^* \approx 0.99$  para haces de escritura "p" polarizados. .... 88

<b>Figura 42.</b> Tiempo de formación de la rejilla fotorrefractiva en la muestra DHADC-MPN:PVK:ECZ:TNFDM 25:49:25:1 % en peso, $\lambda = 830 \text{ nm}$ , para un campo aplicado $E = 29 \text{ V}/\mu\text{m}$ y para $I_1 = I_2 = 0.5 \text{ W}/\text{cm}^2$ e $I_p = 1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ . A $t = 0 \text{ s}$ , sólo $I_1$ y $E$ estaban aplicados en la muestra. $\theta_0 = 10.2^\circ$ , $\psi = 60^\circ$ , $\Lambda = 4 \mu\text{m}$ .....	89
<b>Figura 43.</b> Beam fanning observado después de la muestra DHADC-MPN:PVK:ECZ:TNFDM 25:45:30:0.1 % en peso, $d = 105 \mu\text{m}$ . Sólo el haz de escritura '2' (figura 5) incidía sobre el polímero a un ángulo $\alpha_{2ext} = 70^\circ$ y al salir de la muestra, la parte central se bloqueo ( $I_2 \approx 1 \text{ W}/\text{cm}^2$ ). En a) sin campo eléctrico aplicado y en b) a un campo de $86 \text{ V}/\mu\text{m}$ . $\lambda = 633 \text{ nm}$ . .....	91
<b>Figura 44.</b> <i>Beam fanning</i> observado sobre la muestra DHADC-MPN:PVK:ECZ:TNFDM 25:45:30:0.1 % en peso, $d = 105 \mu\text{m}$ . En a) sin campo eléctrico y en b) a un campo de $86 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Sólo un haz de escritura estaba incidiendo (haz de escritura '2' (figura 5), $I_2 \approx 1 \text{ W}/\text{cm}^2$ , $\alpha_{2ext} = 70^\circ$ ) . Obsérvese la luz que "sale" de la muestra lateralmente. $\lambda = 633 \text{ nm}$ . .....	91
<b>Figura 45.</b> El campo total (de carga espacial y externo) reorienta el director nemático en las gotitas de cristal líquido, produciendo la modulación del índice de refracción. ....	99
<b>Figura 46.</b> Estructura química de PMMA .....	100
<b>Figura 47.</b> a) Eficiencia de difracción como función del campo en una muestra de TL202:PMMA:ECZ:TNFDM 40:42:17:1 % en peso y un espesor $d = 53 \mu\text{m}$ , $\lambda = 633 \text{ nm}$ . Haces de escritura "s" polarizados con una potencia de $1 \text{ mW}$ . Haz de lectura "p" polarizado con una potencia de $10 \mu\text{W}$ . $\theta_0 = 10.2^\circ$ , $\psi = 60^\circ$ , $\Lambda = 3 \mu\text{m}$ ( $n = 1.53$ ). Los haces se traslaparon en un área de $0.5 \text{ mm}^2$ . b) Los PDLC's son opacos a campo eléctrico cero y gradualmente se vuelven transparentes como función del campo aplicado. ....	101

<b>Figura 48.</b> Eficiencia de difracción como función del campo en una muestra de TL202:PMMA:ECZ:TNFDM 40:42:17:1 % en peso y un espesor $d = 105 \mu\text{m}$ , $\lambda = 633 \text{ nm}$ . Haces de escritura “s” polarizados con potencia de $1 \text{ mW}$ . Haz de lectura “p” polarizado con potencia de $10 \mu\text{W}$ . $\theta_0 = 10.2^\circ$ , $\psi = 60^\circ$ , $\Lambda = 3 \mu\text{m}$ .....	102
<b>Figura 49.</b> Coeficiente de ganancia $\Gamma$ para el PDLC TL202:PMMA:ECZ:TNFDM 40:42:17:1 % en peso. $\lambda = 633 \text{ nm}$ , $d = 53 \mu\text{m}$ . Haces de escritura “p” polarizados con una potencia de $\approx 1.1 \text{ mW}$ y $\approx 0.3 \text{ mW}$ (área de traslape $0.5 \text{ mm}^2$ ), $\theta_0 = 10.2^\circ$ , $\psi = 60^\circ$ , $\alpha_{1\text{int}} = 30^\circ$ , $\alpha_{2\text{int}} = 38^\circ$ , $\Lambda = 3 \mu\text{m}$ ..	103
<b>Figura 50.</b> Tiempo de “subida” de la señal difractada, medido en el PDLC TL202:PVK:TNF 51.2:48:0.8 % en peso, $\lambda = 633 \text{ nm}$ , $d = 53 \mu\text{m}$ . A $t = 0.1 \text{ s}$ , sólo un haz de escritura y el campo eléctrico $E$ estaban aplicados en la muestra. $\theta_0 = 10.2^\circ$ , $\psi = 60^\circ$ , $\Lambda = 3 \mu\text{m}$ .....	104
<b>Figura 51.</b> Coeficiente de ganancia y eficiencia de difracción como función del campo aplicado en una muestra de FTCN:PVK:ECZ:TNF 25:47:25:3 % en peso, $\lambda = 633 \text{ nm}$ , $d = 105 \mu\text{m}$ . Para la curva de la eficiencia de difracción: haces de escritura “s” polarizados, potencia $\approx 1 \text{ mW}$ , haz de lectura “p” polarizado, potencia $\approx 2 \mu\text{W}$ . Para la curva de ganancia: haces de escritura “p” polarizados, potencia $\approx 1.1 \text{ mW}$ y $\approx 0.3 \text{ mW}$ . $\theta_0 = 10.2^\circ$ , $\psi = 60^\circ$ .....	106
<b>Figura 52.</b> Tiempo de “subida” de la señal difractada medido en el polímero fotorrefractivo FTCN:PVK:ECZ:TNF 15:54:28:3 % en peso, $\lambda = 633 \text{ nm}$ , $d = 105 \mu\text{m}$ . A $t = 0 \text{ s}$ , sólo un haz de escritura y el campo eléctrico $E$ ( $76 \text{ V}/\mu\text{m}$ ) estaban aplicados en la muestra. $\theta_0 = 10.2^\circ$ , $\psi = 60^\circ$ .....	107
<b>Figura 53.</b> Correlacionador óptico. Los haces se superponen en el plano focal posterior de la lente L2 y forman un patrón de interferencia. El holograma grabado de la transformada de Fourier de la máscara de referencia, actúa como un filtro para el haz de lectura que lleva la información de la máscara de prueba .....	110

**Figura 54.** Esquema del correlacionador compacto. LD: láser de diodo, CB: transformador de haz elíptico a circular, BE: expansor de haz, M: espejo, PBS: polarizador-divisor de haz, BS: divisor de haz,  $\lambda/2$ : placa retardadora de media onda, FL: lente transformadora de Fourier, P1 y P2 son los planos de “entrada” donde las máscaras binarias de transmisión se colocan ..... 111

**Figura 55.** Correlación cruzada de la máscara de fase maestra y una máscara a comparar; cuando las máscaras son idénticas, se observa un pico de correlación en el centro. La distinción entre la original y la copia se logra al medir la intensidad de la luz en el centro del plano de correlación y compararla con un umbral ajustado para un nivel de seguridad escogido ..... 113

**Figura 56.** Fotografías de una versión compacta del correlacionador óptico para verificación de documentos de seguridad que emplea polímeros fotorrefractivos. Todo se incluye en un portafolios que es posible transportar a cualquier parte ..... 115

## ABSTRACT.

This dissertation refers to the preparation, physics, characterization and photonic applications of organic photorefractive polymers. Two new highly efficient photorefractive composites based on the electro-optic chromophores NPADVBB and DHADC-MPN, with an estimated lifetime of several years are presented. NPADVBB based polymers show similar photorefractive performance as previously DMNPAA based materials. DHADC-MPN based polymers showed nearly total diffraction efficiency in the visible (633 nm) and near-infrared (830 nm) regions of the light spectrum. Using the sensitizer (2,4,7-trinitro-9-fluorenylidene)malonitrile (TNFDM) provided sensitivity in the infrared. Degenerate four-wave mixing and two-beam coupling experiments were performed. Polymer composites with NPADVBB showed nearly total diffraction efficiency at 633 nm. An index modulation amplitude of  $4 \times 10^{-3}$  was obtained at an applied field of  $85 \text{ V}/\mu\text{m}$ . In polymer composites with DHADC-MPN, at 633 nm, the diffraction efficiency peaks at an applied field of  $28 \text{ V}/\mu\text{m}$ , giving an external diffraction efficiency of 71 %. At an applied field of  $50 \text{ V}/\mu\text{m}$ , a dynamic range of  $\Delta n = 8.5 \times 10^{-3}$  and a net two-beam coupling gain of  $202 \text{ cm}^{-1}$  were achieved. The performance of a new class of organic photorefractive materials, photorefractive polymer dispersed liquid crystals, is also discussed. The advances in transparent molecules generally used for liquid crystal applications: FTCN chromophores, which present a fast response time, are discussed. The experimental results are compared and analyzed with a phenomenological model based on Kukhtarev's equations, Kogelnik's Coupled-Wave theory and the Oriented Gas model. Finally, an application of photorefractive polymers, a low cost optical correlator for document security verification is presented.

## RESUMEN.

Este trabajo trata sobre la preparación, física, caracterización y las aplicaciones fotónicas de polímeros fotorrefractivos orgánicos. Se presentan dos nuevos compuestos fotorrefractivos orgánicos altamente eficientes, basados en los cromóforos electro-ópticos NPADVBB y DHADC-MPN con un tiempo de vida estimado de varios años. Los polímeros basados en NPADVBB muestran una función fotorrefractiva similar a los previos basados en DMNPAA. Los polímeros basados en DHADC-MPN mostraron prácticamente eficiencia de difracción total en las regiones visible ( $633\text{ nm}$ ) e infrarroja ( $830\text{ nm}$ ) del espectro de luz. El sensibilizador (2, 4, 7-trinitro-9-fluorenilidene)malonitrilo (TNFDM) proveyó sensibilidad en el infrarrojo. Fueron realizados experimentos degenerados de mezcla de Cuatro y Dos ondas. Los compuestos poliméricos con NPADVBB mostraron eficiencia de difracción casi total en  $633\text{ nm}$ . A un campo aplicado de  $85\text{ V}/\mu\text{m}$ , se obtuvo una amplitud de la modulación del índice de  $4 \times 10^{-3}$ . Para los compuestos con DHADC-MPN, en  $633\text{ nm}$ , se logró un pico de difracción a un campo aplicado de  $28\text{ V}/\mu\text{m}$ , dando una eficiencia de difracción externa de  $71\%$ . A un campo aplicado de  $50\text{ V}/\mu\text{m}$ , se logró un rango dinámico  $\Delta n = 8.5 \times 10^{-3}$  y un coeficiente de acoplamiento neto en la mezcla de Dos Ondas de  $202\text{ cm}^{-1}$ . También se discute la función fotorrefractiva de una nueva clase de materiales fotorrefractivos orgánicos: los cristales líquidos dispersos en un polímero fotorrefractivo. Se comentan los avances en moléculas transparentes usadas generalmente para aplicaciones de cristales líquidos: cromóforos FTCN; los cuales presentan un tiempo rápido de respuesta. Los resultados experimentales son comparados y analizados con el modelo fenomenológico basado en las ecuaciones de Kukhtarev, la teoría de Ondas Acopladas de Kogelnik y el modelo de Gas Orientado. Finalmente, se presenta una aplicación de los polímeros fotorrefractivos: un correlacionador óptico de bajo costo para verificación de la seguridad de documentos.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

### 1.1- Introducción.

Para el desarrollo de la tecnología óptica, la generación de materiales ópticos novedosos es de crucial importancia. Los avances en ellos se están centralizando en el desarrollo de materiales ópticos con alta calidad óptica, alta eficiencia, alta sensibilidad, largo tiempo de vida, bajo costo y buena capacidad de procesamiento. Recientemente, el progreso logrado en el campo de la ingeniería molecular ha conducido al desarrollo de una nueva generación de materiales fotorrefractivos orgánicos [1]. El desarrollo de los polímeros fotorrefractivos es un campo verdaderamente multidisciplinario reuniendo a físicos y químicos. En este trabajo, señalamos la motivación que existe atrás de esta área de investigación, discutimos los diversos tipos de materiales no lineales y examinamos los requerimientos de nuevos materiales ópticos que exigirán las tecnologías ópticas avanzadas. Presentamos los fotoconductores orgánicos y los cromóforos no lineales empleados en la preparación de polímeros fotorrefractivos de alta eficiencia. Los diferentes tipos de polímeros fotorrefractivos son analizados poniendo énfasis en aquellos con una alta eficiencia a una baja temperatura de transición vítrea. Estos materiales presentan una considerable eficiencia fotorrefractiva la cual se explica por los efectos que tiene la orientación (*poling*) a temperatura ambiente de los cromóforos (moléculas de transferencia de carga intermolecular), sobre las propiedades ópticas lineales y no lineales del material. También, describimos los métodos experimentales empleados para caracterizar las propiedades ópticas de los polímeros fotorrefractivos. Explicamos en detalle el dispositivo experimental de mezcla de Cuatro y Dos Ondas empleado en este trabajo y presentamos el marco teórico de conocimientos. Por último, hablamos sobre las aplicaciones fotónicas potenciales de estos polímeros.

## 1.2- Motivación.

Es innegable que la electrónica proporciona la tecnología que da vida a nuestro presente mundo en cuanto a telecomunicaciones, entretenimiento, computación, etc. En el futuro próximo será la óptica quien proporcione la tecnología para el almacenaje de datos de alta densidad y conmutación ultrarrápida, el entretenimiento holográfico tridimensional y la arquitectura de cómputo masiva y en paralelo. En este momento los sistemas ópticos están reemplazando a la electrónica de telecomunicaciones de larga distancia, la fibra óptica nos da costos menores a los del alambre de cobre, además, necesitamos menos amplificadores repetidores y tenemos un mayor ancho de banda, esto es, el intervalo de longitudes de onda donde la fibra óptica responde respecto al intervalo correspondiente para el cobre. Esto permite, por ejemplo, que existan sistemas comerciales con un par de fibras ópticas operando a  $565 \text{ Mbit/s}$ , los cuales son equivalentes a  $7680$  conversaciones de dos vías [2]. El diseño de sistemas ópticos que mediante luz controlan el paso de luz a través de materiales ópticos no lineales, da lugar a tecnologías enteramente nuevas. Tecnologías en las que es posible almacenar datos grabando un holograma tridimensional con densidades tan altas como  $8 \times 10^{12} \text{ bits}$  (un *Terabyte*) por centímetro cúbico. Esto es equivalente al almacenamiento de datos proporcionado por  $1000$  discos duros de computadora cada uno con un *Gigabyte* de capacidad, estas nuevas tecnologías se basan en las propiedades ópticas de una familia de materiales referidos como *materiales ópticos no lineales*.

## 1.3- Materiales ópticos no lineales.

Los materiales ópticos no lineales (*ONL materials*) son distinguidos de los materiales ópticos lineales ordinarios por su interacción con la luz. Materiales ópticos, tales como las ventanas de vidrio, las lentes de los anteojos y los parabrisas en automóviles, son considerados materiales

ópticos lineales debido a sus propiedades ópticas tales como reflexión, transmisión y absorción de la luz que responde al campo electromagnético de la misma. Por ejemplo, una ventana de vidrio puede reflejar 8 % de la luz incidente de una fuente de luz de 60 W, transmitir 91.99 % y absorber 0.01 %. Si cambiamos la fuente de luz de un foco de 60 W a uno de 1000 W, el porcentaje relativo de la luz reflejada, transmitida y absorbida permanece igual. Un material óptico no lineal tal como un absorbedor saturable, muestra un comportamiento muy diferente. En el caso de este absorbedor, la absorción puede ser muy alta ( $> 99$  %) para luz de baja intensidad y luego llegar a ser transparente (absorción  $< 1$  %) para luz de alta intensidad (análogo al cambio del foco de 60 W al de 1000 W). Los materiales ONL son empleados por una variedad de propósitos. El absorbedor saturable es empleado en sistemas láser ultrarrápidos que generan pulsos de luz extremadamente cortos, del orden de  $10^{-13}$  a  $10^{-14}$  s. En un láser de pulsos en modo amarrado, el material absorbedor saturable es típicamente un colorante (*dye*) orgánico disuelto en un solvente orgánico líquido. Otros usos para materiales ópticos no lineales en sistemas láser involucran la generación de segundo armónico (doblado de frecuencia), generación de tercer armónico (triplicado de frecuencia) y hasta generación del séptimo armónico [3]. Los láseres de Nd:YAG (gránate de aluminio e itrio con neodimio) dan pulsos ópticos de alta frecuencia a una longitud de onda fundamental de  $1.06 \mu\text{m}$  y son comúnmente doblados, triplicados o cuadruplicados en frecuencia usando KDP (*Potassium Dihydrogen Phosphate*), que es un cristal inorgánico ONL. Ordenes más altos en frecuencia pueden ser generados usando un gas de helio como el material no lineal bombeado por el cuarto armónico de un láser de Nd:YAG. Otra aplicación de los materiales ONL involucra el efecto electro-óptico (EO) donde el índice de refracción del material cambia bajo iluminación. Los sistemas que emplean el efecto electro-óptico para modular la transmisión de luz a través de una guía de ondas, son llamados moduladores EO. Éstos, típicamente usan el

componente semiconductor arsenuro de galio (GaAs) como el material ONL para longitudes de onda en el infrarrojo o bien el cristal inorgánico niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ) para longitudes de onda en el visible. Los moduladores EO empleando polímeros ONL se encuentran actualmente bajo desarrollo. El efecto fotorrefractivo es un efecto EO en donde hay una fotogeneración de portadores de carga, dando lugar a la formación de un campo eléctrico de carga espacial que produce el cambio en el índice de refracción. Entre las aplicaciones que involucran el efecto fotorrefractivo están el almacenamiento de datos ópticos-holográficos [4,5] y el procesamiento de imágenes. Los materiales que generalmente han sido empleados para el efecto fotorrefractivo son los cristales inorgánicos tales como titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) o niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ); sin embargo, recientes desarrollos en el área de polímeros fotorrefractivos altamente eficientes indican que estos materiales encontrarán un lugar en estas aplicaciones en el futuro.

Con estos pocos ejemplos se muestra la variedad de los tipos de materiales ONL disponibles. Los materiales más comunes empleados hasta ahora son los cristales inorgánicos y los compuestos semiconductores; debido a que estos materiales tienen buenas propiedades ópticas, grandes no linealidades, son difíciles de dañar y presentan una gran estabilidad estructural, no obstante, su costo es muy elevado. Las técnicas de fabricación y crecimiento de cristales ONL son más arte que ciencia. Un simple cristal de titanato de bario, niobato de litio ó potasio con dopaje controlado, de tan sólo unos pocos milímetros de longitud, puede costar cientos de dólares. La fabricación de semiconductores involucra el uso de sistemas epitaxiales de haz molecular con precio de un millón de dólares o más. Además de su alto costo de fabricación, tienen también rangos limitados en la longitud de onda bajo las cuales pueden operar; los materiales orgánicos ONL pueden ser optimizados para un intervalo de longitud de onda dado. Los costos de fabricación de los polímeros orgánicos y materiales amorfos son relativamente baratos involucrando una síntesis

química que puede ser adaptada a la producción en masa. Hasta hace sólo tres años, la estabilidad estructural, que había sido el tendón de Aquiles de los polímeros fotorrefractivos altamente eficientes, ha empezado a ser superada; su tiempo de vida útil era de sólo unos días. Aquí, mostraremos dos nuevos cromóforos electro-ópticos altamente eficientes: NPADVBB y DHADC-MPN que prometen una estabilidad de varios años, suficiente para aplicaciones prácticas. También, presentamos una nueva clase de materiales, los cristales líquidos dispersos en polímeros fotorrefractivos, los cuales combinan la alta resolución de los polímeros fotorrefractivos y los grandes cambios del índice de refracción mediante bajos campos eléctricos aplicados en cristales líquidos nemáticos.

#### **1.4- Requerimientos de tecnología avanzada para nuevos materiales ópticos no lineales.**

La tecnología avanzada en el almacenaje de datos ópticos, la conmutación óptica de alta velocidad, las fibras ópticas para el hogar, etc., demandarán el uso amplio de los materiales ONL. Esto requerirá también un costo de fabricación reducido para hacer los dispositivos ampliamente disponibles en el mercado; por ejemplo, considérese la perspectiva de una fibra óptica que proporcione telecomunicaciones avanzadas y televisión por cable en el hogar, ofreciendo demandantemente tales programas. Hoy, las telecomunicaciones emplean fibras ópticas de vidrio en modo simple que tienen diámetros de  $10 \mu m$  ó, para distancias cortas (menos de  $1.5 Km$ ), de fibras de vidrio multimodo con diámetros de alrededor de  $100 \mu m$ . El problema con tales diámetros es que es difícil hacer conectores que puedan acoplar dos fibras ópticas y que haya buena transmisión entre éstas. Si los dos conectores que mantienen el acoplamiento entre las fibras se desalinean por tan sólo  $10 \mu m$ , la luz que viene de una fibra puede quedar totalmente fuera de la otra resultando en una transmisión nula. Si los conectores se desalinean por algo así como un cuarto del diámetro del centro, una significativa cantidad de luz se pierde entre las dos fibras. Por

esta razón, los conectores empleados por las fibras ópticas son, ó bien muy costosos (un conector preinstalado al final de la fibra cuesta alrededor de *100 USD*) ó se requiere de un técnico con equipo especializado para realizar la conexión (aquí los conectores son baratos pero el técnico es caro). Este factor “costo” es lo que hace impráctico las fibras en el hogar en el presente. No obstante, las fibras ópticas poliméricas en desarrollo comercial que tienen un núcleo multimodo en tamaños de unos pocos milímetros en diámetro, hacen la alineación de éstas mucho más fácil debido a que las tolerancias son más amplias [6, 7, 8]. Los conectores para estas fibras poliméricas costarán alrededor de un dólar y no requerirán a un técnico o equipo especializado para su instalación. Diámetros tan grandes son imposibles de obtener en fibra de vidrio debido a la rigidez del mismo. Señalamos que los materiales orgánicos pueden ofrecer ventajas significativas en costo y, parámetros del material optimizables con respecto a los materiales inorgánicos empleados para fibras ópticas de corta distancia para el hogar. Es posible obtener similares ahorros monetarios cuando los polímeros fotorrefractivos orgánicos lleguen a sustituir los cristales inorgánicos en aplicaciones tales como el almacenamiento de datos ópticos holográficos. Hoy, el almacenamiento de datos holográficos es una novedad encontrada sólo en el laboratorio; el alto costo de los cristales inorgánicos los hace imprácticos para emplearlos como memorias normales. Cuando los materiales orgánicos, con un precio de sólo unos pocos dólares en vez de unos pocos cientos de dólares, lleguen a ser comercialmente disponibles, las capacidades de almacenaje a gran escala tendrán un efecto transformador en crear, manipular y almacenar datos. Otro requerimiento, relacionado con el costo, considera a las fuentes de luz necesarias para operar los dispositivos ONL. Los cristales inorgánicos típicamente requieren láseres potentes tales como los láseres del gas del ion argón (cuyas dos principales líneas de emisión están en el verde y azul: *515 y 488 nm*) para operar con tiempos de respuesta razonablemente rápidos. Estos láseres de gran potencia son

costosos (alrededor de *40,000 USD*), son voluminosos y generalmente requieren agua refrigerante y fuentes eléctricas especiales para operar; sobra decir que ellos no van a aparecer en la sala de un hogar en ningún futuro próximo. Los materiales orgánicos ONL requieren sólo fuentes láser de baja potencia, tales como láseres de diodo, para operar con tiempos de respuesta relativamente rápidos. Estos láseres no son costosos (alrededor de *40 USD*), son suficientemente pequeños para ajustarse dentro de una pluma fuente y pueden operar con pequeñas baterías (también ajustables a la pluma fuente) sin ningún requerimiento de refrigeración especial. No obstante, hoy en día se pueden encontrar láseres semiconductores bombeados de Nd:YAG con una cavidad para el doblado de frecuencia (emisión en el verde), con una potencia de *50 mW (cw)* por un precio del orden de *4000 USD*, pequeños, que no necesitan agua refrigerante. También existen buenos láseres semiconductores, con una potencia de salida similar y una longitud de coherencia relativamente grande, por un precio de unos *1000 USD*, los cuales pueden ser empleados para trabajar con algunos cristales fotorrefractivos.

En conclusión, los requisitos para tener tecnologías ópticas no lineales avanzadas en el mercado son: tener bajo costo, emplear fuentes ópticas de baja potencia, tener optimizabilidad para operar a diferentes longitudes de onda desde el visible al cercano infrarrojo, contar con flexibilidad tanto en los parámetros de diseño mecánico como químico, tener un largo tiempo de vida estructural estable y que sean fáciles de preparar. Mientras que los materiales ONL pueden tener durabilidad y largo tiempo de vida estructural; no cumplen con otros requerimientos. Los materiales orgánicos han sufrido de una persistente falta de durabilidad y vida estructural pero estas propiedades están siendo significativamente mejoradas; los otros requerimientos son claramente proporcionados por los materiales orgánicos ONL. Estos últimos prometen hacer realizables las tecnologías avanzadas

que les hagan estar presentes no sólo en los laboratorios de investigación de hoy sino también en los hogares normales del mañana.

En este trabajo, presentamos una aplicación particular, sobre un verificador de documentos de seguridad compacto y de bajo costo empleando un polímero fotorrefractivo altamente eficiente y que opera realizando una autocorrelación espacial óptica de dos máscaras de fase codificadas: *el correlacionador óptico*.

El principal interés para modelar las observaciones experimentales, es describir las propiedades ópticas no-lineales a un nivel macroscópico y relacionarlas con las propiedades microscópicas de los cromóforos. Esto puede ser efectuado empleando el modelo de Gas Orientado donde las propiedades ópticas macroscópicas pueden ser deducidas de la distribución orientacional de las moléculas. Con este modelo podemos estimar la modulación del índice de refracción  $\Delta n$  (parámetro de suma importancia para el grabado holográfico) como una función del campo eléctrico externo aplicado  $E$ , la densidad de moléculas  $N$ , las propiedades ópticas lineal ( $\Delta\alpha$ : anisotropía de la polarizabilidad molecular) y de segundo orden ( $\beta$ : primera hiperpolarizabilidad: efecto Pockels) del cromóforo, su momento dipolar  $\mu$ , la constante dieléctrica  $\varepsilon$  y el índice de refracción  $n$ . En la configuración de Cuatro y Dos Ondas, las propiedades fotorrefractivas, en particular el intervalo dinámico  $\Delta n$  y el intercambio de energía (entre los haces de escritura en la muestra) debido al corrimiento de fase  $\Theta$  de la rejilla de índices con respecto al patrón de interferencia, son probadas sobre películas poliméricas gruesas (53 y 105  $\mu m$ ). La eficiencia de difracción  $\eta = \eta(\Delta n)$  (razón de la intensidad de la luz difractada y la intensidad del haz de lectura (ó prueba) antes de entrar a la muestra) es modelada empleando el análisis de Ondas Acopladas de Kogelnik [9] y el factor de ganancia óptica  $\Gamma = \Gamma(\Delta n, \Theta)$  (otro parámetro muy importante, por ejemplo, para amplificación de imágenes) empleando la teoría de Kukhtarev. Altas eficiencias de

difracción, como resultado de las grandes modulaciones del índice de refracción y, rapidez de formación holográfica de décimas de segundo son observadas en varias de las muestras, empleando tanto un láser en el visible: He-Ne (*633 nm*) como un láser de diodo en el infrarrojo (*830 nm*).

## CAPÍTULO 2. FÍSICA DE LOS POLÍMEROS FOTORREFRACTIVOS.

### 2.1- El efecto fotorrefractivo.

Para entender el interés en polímeros fotorrefractivos es necesario conocer que es el efecto fotorrefractivo y por qué por muchos años ha sido objeto de extensa investigación [10]. Este fenómeno fue descubierto como un efecto no deseable en niobato de litio:  $LiNbO_3$  y considerado dañino para cristales electro-ópticos (EO) pues limitaba su uso para la conversión a una frecuencia mayor de la luz láser. No obstante, fue rápidamente reconocido como un mecanismo para inducir cambios en el índice de refracción por luz recobrando su estado inicial al quitar ésta, lo cual por supuesto, hace este fenómeno apto para el grabado holográfico en tiempo real. Ésto realmente es algo histórico muy instructivo de un efecto dañino que llegó a ser una ventaja.

El efecto fotorrefractivo ha sido observado en una variedad de cristales inorgánicos EO [4] por lo que puede ser considerado una propiedad general de los materiales EO. El intervalo de sensibilidad para un cristal EO depende de su banda prohibida y de las impurezas que proporcionan fotosensibilidad al material. El efecto fotorrefractivo en materiales EO no es el único camino por el que la luz puede modificar el índice de refracción de un medio; de hecho, hay numerosos mecanismos físicos que conducen a no-linealidades ópticas de tercer orden ( $\chi^{(3)}$ ), efecto fotocromico en materiales tales como bacteriodopsin, rejillas de plasma en semiconductores, etc. Lo que hace único al efecto fotorrefractivo (PR) es la magnitud del cambio del índice de refracción inducido por la luz por fotón absorbido o bien, su fotosensibilidad. Esto significa que muy grandes cambios en el índice pueden ser provocados en un material PR esencialmente transparente sin prácticamente inducir algún cambio por absorción y, con fuentes láser continuas (cw) de muy baja potencia (mili ó aún microwatts).

Mientras que el primer polímero fotorrefractivo fue desarrollado en 1990 [10], una amplia investigación en la fabricación de bloques de estos materiales, llamémosles materiales orgánicos ópticos no-lineales (ONL) fotoconductores, ha sido llevada a cabo desde los 70's. La investigación en materiales orgánicos fotoconductores es alentada por la multimillonaria industria de impresoras láser y xerografía. La investigación en materiales ONL, es motivada grandemente por las predicciones teóricas de grandes efectos ópticos no lineales debido a sus grandes momentos dipolares y ligaduras extendidas  $\pi$ -conjugadas, combinadas con las bajas constantes dieléctricas.

El efecto fotorrefractivo está basado en una distribución de carga fotogenerada bajo una iluminación no uniforme que conduce a un campo eléctrico interno el cual modula el índice de refracción a través del efecto electro-óptico [11]. La fotorrefractividad puede, por lo tanto, ser observada en materiales que son fotoconductivos y electro-ópticos simultáneamente. Un fotoconductor es un material que es un buen aislante en la oscuridad y llega a ser conductor bajo iluminación. La conductividad eléctrica del material es debida a la movilidad de los portadores de carga que son creados por fotones absorbidos. Los materiales fotorrefractivos son típicamente iluminados por dos haces láser coherentes con la misma longitud de onda (ver figura 1). Estos haces interfieren para producir una distribución de intensidad modulada espacialmente  $I(x)$  dada

por [12]: 
$$I(x) = I_0 \left[ 1 + m \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \right] \quad (1)$$

donde  $I_0 = I_1 + I_2$  es la intensidad incidente total,  $m = 2(I_1 I_2)^{1/2} / (I_1 + I_2)$  es la visibilidad de franjas y  $\Lambda$  es el espaciamiento de rejilla que depende de la longitud de onda y el ángulo entre los dos haces (a mayor ángulo, menor  $\Lambda$ ). Con luz visible, el periodo de la distribución de la luz sinusoidal, dado por el valor del espaciamiento de rejilla, puede variar generalmente de una

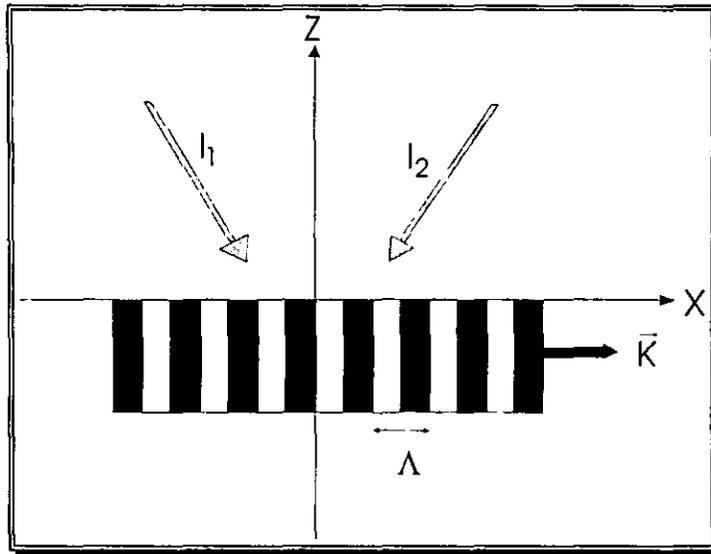


Figura 1. Proceso de escritura de una rejilla holográfica con dos haces de luz interfiriendo.

fracción de una micra a unas 30 micras. Siguiendo una fotoexcitación periódica espacial, más portadores son generados en las regiones cerca de los máximos de luz debido a que la tasa de fotogeneración puede suponerse proporcional al valor local de la intensidad óptica. En el modelo más simple, la mayoría de los portadores (electrones o huecos) emigran de las posiciones de alta intensidad donde fueron generados y dejan atrás cargas fijas del signo opuesto. En algunos materiales, la minoría de portadores pueden emigrar en la dirección opuesta pero con una movilidad que es mucho menor que la movilidad de la mayoría de los portadores. En cristales fotorrefractivos tradicionales, los mecanismos que producen la migración de los portadores son la *difusión* debida a los gradientes de concentración y la *deriva* cuando un campo eléctrico estático se aplica [13]. Estando los procesos de transporte ópticamente activados, los portadores pueden moverse lejos de las regiones brillantes a las regiones oscuras donde la conductividad es mucho más baja y donde ellos quedan atrapados. La distancia característica sobre la cual los portadores emigran en un material fotorrefractivo eficiente cae, por lo tanto, en el intervalo de unas pocas

micras. Los portadores atrapados en las regiones oscuras y los iones cargados fijos dejados atrás en las regiones brillantes dan lugar a una distribución de carga espacial inhomogénea. Esta distribución está en fase con la distribución de luz si el transporte es gobernado sólo por difusión y puede estar desfasada cuando la deriva, en respuesta de un campo aplicado, está presente. Si la luz se quita, la distribución de carga espacial puede permanecer en el lugar por un periodo de tiempo que puede variar de nanosegundos a años dependiendo de la clase del material fotorrefractivo. Para una distribución de luz unidimensional descrita por la ec. (1), una distribución de carga espacial  $\rho(x)$  en un material con una constante dieléctrica  $\epsilon$ , induce un campo de carga espacial  $E_{sc}(x)$  vía la ec. de Poisson (ó primera ley de Gauss):

$$\frac{dE_{sc}}{dx} = \frac{4\pi\rho}{\epsilon} \quad (2)$$

El último paso en la formación de la rejilla fotorrefractiva es la modulación del índice de refracción del material electro-óptico por su campo de carga espacial interno vía el efecto electro-óptico; ver figura 2. La derivada espacial que aparece en la ec. de Poisson es de suma importancia para el efecto fotorrefractivo debido a que este es el origen de la respuesta no local de los materiales fotorrefractivos: llamémosle el desfasamiento entre la rejilla de índices y la distribución inicial de luz. Este corrimiento de fase es único para materiales fotorrefractivos y puede conducir a la transferencia de energía entre dos haces incidentes. En contraste a muchos procesos estudiados en óptica no-lineal, el efecto fotorrefractivo es muy sensible debido a que resulta de un cambio en la susceptibilidad electrónica del cristal EO y puede ser observado usando potencias láser de sólo miliwatts. Los procesos no-resonantes  $\chi^{(3)}$  requieren altos picos de potencia de pulsos láser ultracortos para inducir cambios observables en el índice de refracción. Otra propiedad única de materiales fotorrefractivos es la posibilidad de almacenar

rejillas durante un periodo grande de tiempo, borrándolas cuando se desee con una fuente de luz

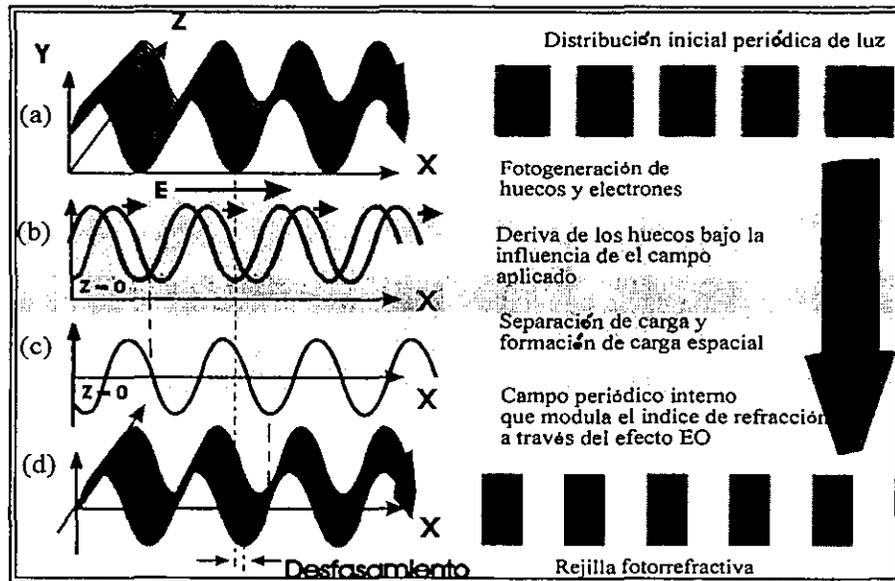


Figura 2. Formación de una rejilla de índices de refracción a través del efecto fotorrefractivo.

uniforme. La separación de carga en el material debida a los dos haces coherentes interfiriendo conduce, como ya mencionamos, a un campo eléctrico de carga espacial  $E_{sc}$ :

$$E_{sc} = \frac{4\pi en_0}{K\epsilon} = \frac{2en_0\lambda}{\epsilon} \quad (3)$$

donde  $e$  es la carga elemental,  $n_0$  la densidad de portadores creados,  $K = 2\pi/\lambda$  es la magnitud del vector de rejilla y  $\epsilon$  es la permitividad estática del medio (a mayor  $n_0$  y menor  $\epsilon$ , mayor  $E_{sc}$ ). Este campo modula el índice de refracción vía el efecto electro-óptico lineal (o Pockels):

$$\Delta n = -\frac{1}{2}n^3 r_{eff} E_{sc} \quad (4)$$

Donde  $n$  es el índice de refracción del material y  $r_{eff}$  es el coeficiente electro-óptico efectivo que puede ser una combinación de los diferentes elementos del tensor electro-óptico y, depende de la simetría y orientación del material durante los procesos de interacción. Combinado (3) y (4):

$$\Delta n = -\frac{n^3 r_{eff} n_o \lambda e}{\epsilon} \quad \text{ó} \quad \left| \frac{\Delta n}{n_o} \right| = \frac{n^3 r_{eff}}{\epsilon} \lambda e \quad (5)$$

Como vemos, la cantidad  $n^3 r_{eff}/\epsilon$  es una medida de la efectividad del material fotorrefractivo. Un valor típico para esta cantidad en un cristal electro-óptico es  $10 \text{ pm/V}$  (en  $\text{LiNbO}_3$ ) y de la ec. (5) para  $\lambda = 600 \text{ nm}$  se tiene  $|(\Delta n/n_o)| \approx 10^{-20} \text{ cm}^3$ . Expresada como el cambio del índice de refracción por unidad de energía absorbida, la figura de mérito (FOM)  $S = |(\Delta n/W)|$  es la sensibilidad de un material fotorrefractivo. Para  $\lambda = 600 \text{ nm}$  y una eficiencia cuántica de fotogeneración de portadores igual a la unidad, la sensibilidad es  $S \approx 0.1 \text{ cm}^3/\text{J}$ .

La posibilidad para grabar hologramas en tiempo real sin necesidad de algún revelado, el borrado óptico de la información grabada y la habilidad para fijar los cambios del índice inducidos, hacen a los materiales fotorrefractivos los más versátiles de todos los medios holográficos en aplicaciones tales como almacenado de datos holográficos, interferometría holográfica dinámica, procesamiento de imágenes y correlación óptica. Comparando, las placas holográficas están disponibles exclusivamente para el grabado con revelado y posteriormente sólo de lectura; los termoplásticos no pueden tampoco ser utilizados en tiempo real.

Es importante notar que la FOM  $n^3 r_{eff}/\epsilon$  es típicamente más alta para polímeros PR que para cristales inorgánicos (punto relevante para aplicaciones fotónicas), ya que en los primeros, se puede tener un alto coeficiente EO y una baja constante dieléctrica  $\epsilon$  simultáneamente. Además, debido a la baja temperatura de transición vítrea de los polímeros (temperatura ambiente ó menor), existe una contribución adicional en la modulación del índice de refracción atribuible a la birrefringencia [14] lo cual conduce a una respuesta no-lineal efectiva más alta.

Debido a la naturaleza del efecto fotorrefractivo, un material PR debe poseer simultáneamente: *a*) fotosensibilidad (generación de cargas eléctricas), *b*) fotoconductividad (transporte de las cargas)

y c) propiedades EO. Tal combinación de propiedades en una sustancia simple es más bien rara y la elección de materiales PR hasta recientemente, estuvo mayormente confinada a cristales EO inorgánicos. Tales cristales son usualmente costosos, sus propiedades son difíciles de controlar, son quebradizos y no se pueden obtener en capas flexibles de gran área lo cual es una desventaja para varias aplicaciones. Otros materiales fotorrefractivos, tales como los semiconductores de volumen y el semiconductor de paredes cuánticas múltiples así como algunas cerámicas, no han sido ampliamente estudiados aunque actualmente se encuentran bajo investigación. Contrariamente a los cristales, los polímeros PR amorfos cubren muchas de las limitaciones mencionadas arriba. Son baratos, poseen buenas propiedades para formar películas y las condiciones requeridas para el efecto PR pueden ser ajustadas casi independientemente. El modelo físico básico para fotorrefractividad en materiales inorgánicos está basado en el modelo de Kukhtarev y colaboradores [15-19]. Éste, da las componentes a primer orden del campo de carga espacial  $E_{sc}$  estacionario creado por un distribución de luz sinusoidal. La amplitud de  $E_{sc}$  está dada por:

$$E_{sc} = m \left[ \frac{(E_0^2 + E_D^2)}{(1 + E_D / E_q)^2 + (E_0 / E_q)^2} \right]^{1/2} \quad (6)$$

donde  $E_0$  es la componente del campo aplicado a lo largo del vector de rejilla. El campo de difusión  $E_D$  está definido como:

$$E_D = \frac{Kk_B T}{e} \quad (7)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura y  $e$  la carga elemental. En la ec. (6), el campo limite de captura  $E_q$  está dado por:

$$E_q = \frac{eN_T}{K\varepsilon\varepsilon_0} \quad (8)$$

donde  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica (*dc*),  $\varepsilon_0$  la permitividad y  $N_T$  la densidad de trampas fotorrefractivas. El corrimiento de fase  $\Theta$  entre el campo de carga espacial y el patrón luminoso de interferencia, resultante directamente del transporte está dado por:

$$\Theta = \text{ang tg} \left[ \frac{E_D}{E_o} \left( 1 + \frac{E_D}{E_q} + \frac{E_0^2}{E_D E_q} \right) \right] \quad (9)$$

Si el transporte es sólo por difusión, el corrimiento de fase es  $\pi/2$  (si  $E_0 = 0$ , de la ec. (5)  $\Theta = \text{ang tg} \infty = \pi/2$ ) de lo contrario, éste depende de la intensidad relativa de los procesos de difusión y deriva. El campo de carga espacial interno crea una modulación  $\Delta n(x)$  de acuerdo al efecto electro-óptico lineal (Pockels) (ver ec. (4)). Como para cualquier material que exhiba propiedades no lineales de segundo orden, los materiales fotorrefractivos deben ser no-centrosimétricos; es decir, materiales que no tienen un punto central en el que cada átomo se pueda reflejar en un átomo idéntico. Este modelo ha proporcionado un sólido marco de referencia para la descripción de las rejillas fotorrefractivas en cristales inorgánicos y concuerda razonablemente bien con los resultados experimentales. No obstante, en esta temprana etapa de investigación en materiales orgánicos fotorrefractivos es difícil especular sobre la validez de este modelo pues no toma en cuenta algunas diferencias fundamentales entre materiales inorgánicos y orgánicos tal como la dependencia del campo con la eficiencia de fotogeneración y la movilidad. Sin embargo, las siguientes tendencias físicas básicas pueden ser extraídas de este modelo y aplicadas a materiales orgánicos. Las ecs. (8) y (6) muestran que el máximo campo de carga espacial depende, para un material dado, de la densidad de trampas  $N_T$  y de su constante dieléctrica a baja frecuencia  $\varepsilon$ . En la mayoría de los cristales inorgánicos, estos dos parámetros no son muy favorables para la

formación de un campo de carga espacial intenso. Altos niveles de dopaje son difíciles de lograr en cristales debido a que tienen la tendencia a ser repelentes a las impurezas, además, debido a que las propiedades electro-ópticas son conducidas por polarizabilidad iónica en cristales inorgánicos, las altas propiedades electro-ópticas son acompañadas por grandes constantes dieléctricas lo cual limita el valor del campo de carga espacial. En materiales orgánicos, las trampas no son debidas a las impurezas sino más bien a los defectos estructurales ó a los desordenes conformacionales característicos de los materiales no cristalinos. Como resultado, muy grandes densidades de trampas pueden estar presentes y el campo de carga espacial puede alcanzar la saturación. Dicha saturación ocurre cuando el valor del campo de carga espacial interno es comparable al campo externo.

## **2.2- Mecanismos físicos del efecto fotorrefractivo y diseño de los polímeros fotorrefractivos.**

Hemos expresado que el efecto PR es único en su naturaleza no-local de la modulación del índice de refracción por luz. Antes de que la rejilla de índices sea escrita, varios eventos deben ocurrir [20]: a) los portadores de carga libres deben de ser generados por luz a una longitud de onda apropiada para el material, b) los portadores de carga deben separarse en el espacio creando una carga espacial, c) el campo eléctrico de carga espacial resultante (a través de la ec. de Poisson (2)) debe modular el índice de refracción. Los materiales orgánicos pueden ser optimizados en estas tres funciones casi independientemente permitiendo una mayor flexibilidad en el diseño de las propiedades PR de los compuestos para alguna aplicación en particular.

### **a) Fotogeneración.**

El proceso de formación de carga espacial puede ser dividido en dos pasos: el proceso de generación electrón-hueco seguido por el transporte de una de las especies portadoras. La creación de un par electrón-hueco ligado (o excitón) después de la absorción de un fotón puede

ser seguida por recombinación. Este proceso limita la formación de los portadores libres que pueden participar en los procesos de transporte y por lo tanto, representa una pérdida para la formación de la carga espacial. En materiales orgánicos que poseen una baja constante dieléctrica, el apantallamiento de la interacción de Coulomb entre el electrón y el hueco es pequeña, resultando en una baja eficiencia de fotogeneración a menos que un campo eléctrico se aplique para contrarrestar la recombinación. La eficiencia cuántica para la fotogeneración es por lo tanto fuertemente dependiente del campo y se incrementa con la presencia del mismo. Una teoría desarrollada por Onsager [21] para la disociación de parejas iónicas en electrolitos débiles bajo un campo aplicado, ha descrito razonablemente bien la dependencia con la temperatura y el campo de la eficiencia de fotogeneración en algunos de los fotoconductores orgánicos. Una buena aproximación numérica a la eficiencia cuántica de Onsager  $\phi(E)$  fue dada por Mozumder [22] en términos de la suma infinita:

$$\phi(E) = \phi_0 \left[ 1 - \zeta^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} A_n(\kappa) A_n(\zeta) \right] \quad (10)$$

donde  $A_n(x)$  es una ecuación recursiva dada por:

$$A_n(x) = A_{n-1}(x) - \frac{x^n e^{-x}}{n!} \quad (11)$$

$$y \quad A_0(x) = 1 - e^{-x} \quad (12)$$

En la ec. (10),  $\phi_0$  es la producción cuántica primaria, es decir, la fracción de fotones absorbidos que resulta en las parejas electrón-hueco termalizadas (*Thermalized*) ligadas; ésta se considera independiente del campo aplicado.  $\kappa = r_c/r_o$  y  $\zeta = er_oE/k_B T$  donde  $r_c = e^2/(4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T)$  y  $r_o$  es un parámetro que describe la longitud de termalización entre el electrón ligado y el hueco. La suma infinita tiene buena convergencia para  $n = 10$  [23]. Este modelo describe muy bien la

dependencia del campo en el proceso de fotogeneración en algunos fotoconductores orgánicos tal como poli(N-vinilcarbazol) [24-26]. La eficiencia cuántica puede variar entre  $10^{-5}$  y  $10^0$  en diferentes materiales a diferentes valores del campo eléctrico y de la temperatura. La dependencia con el campo de la eficiencia de fotogeneración ha sido observada en la mayoría de los fotorreceptores orgánicos.

#### **b) Transporte de carga.**

Después de la fotogeneración de portadores libres, el siguiente paso en la formación de carga espacial es su transporte de las regiones brillantes del patrón de interferencia, donde son generados, a las zonas oscuras donde son atrapados. En contraste a cristales PR inorgánicos con una estructura periódica, los polímeros fotorrefractivos tienen una estructura cercanamente amorfa; el nivel de energía local de cada molécula (*moiety*) es afectado por su medio ambiente no uniforme. El desorden en fotoconductores amorfos, desdobra las bandas de cristales moleculares en una distribución de estados electrónicos localizados. Como resultado, el transporte ya no puede describirse más por modelos de banda pero se atribuye a un brincoteo ó salto constante (*hopping*) intermolecular de los portadores entre las moléculas vecinas. Un trabajo pionero por Scher y Montroll [27] explicó este transporte tipo brincoteo por un modelo de caminata aleatoria continua en el tiempo (*CTRW*) en el cual los portadores de carga están brincando entre sitios de red espaciados igualmente. Otros modelos basados sobre atrape y “liberación” también han sido propuestos [28]. No obstante, algunas discrepancias entre estos modelos simples se han encontrado experimentalmente [29] y se han desarrollado modelos más elaborados que incluyen los efectos de desorden entre los diferentes sitios [30]. En los últimos modelos, se supone una forma gaussiana para la densidad de estados; los portadores de carga son aleatoriamente generados dentro de esta distribución y descienden, durante el movimiento de brincoteo, a los estados más

bajos de energía. Una energía de activación  $E_A$  es entonces necesaria para continuar el proceso de transporte; esta energía de activación es usualmente dependiente del campo y disminuye cuando éste lo hace. Este proceso tiene influencia directa sobre la movilidad limitada por trampas y conduce a una movilidad dependiente del campo del tipo [31, 32]:

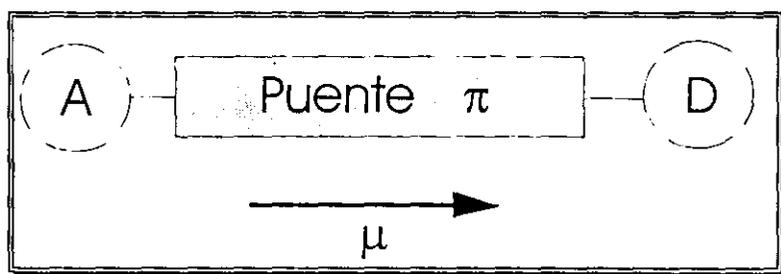
$$\mu(E) \propto \exp\left[\frac{-(E_A(E) - \beta_T E^{1/2})}{k_B T}\right] \quad (13)$$

donde  $\beta_T$  es una constante que es positiva por abajo de la temperatura de transición vítrea del polímero pero puede llegar a ser negativa por arriba. La energía de activación también decrece cuando la distancia de brincoteo entre sitios lo hace. Tal actividad o proceso de transporte limitado por trampas proporciona una movilidad suficientemente alta de portadores en las regiones brillantes y baja conductividad en las zonas oscuras del patrón de interferencia. Las anomalías de estructura tales como impurezas, defectos de unidades monoméricas o irregularidades en la cadena, pueden actuar como trampas. Los cristales PR son estructuras periódicas y por lo tanto, son repelentes al dopaje, como resultado, la densidad de trampas que pueden ser alcanzadas por dopaje cae frecuentemente en el intervalo de  $10^{16}$ - $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . En contraste, la densidad de trampas en fotoconductores amorfos es muy alta; puede ser tan alta como los sitios de brincoteo.

### c) Modelo de Gas Orientado y propiedades electro-ópticas.

Con el fin de optimizar las propiedades de polímeros PR a través de la ingeniería molecular, es de importancia primaria relacionar sus propiedades macroscópicas con las propiedades individuales y establecer una relación estructura-propiedad. Las descripciones simples basadas en el modelo de Gas Orientado [33, 34] en muchos casos han probado ser una buena aproximación para la descripción de los polímeros electro-ópticos orientados [35]. Aquí nos restringiremos a las

propiedades lineales y de segundo orden de polímeros fotoconductores dopados con moléculas de transferencia de carga intermoleculares referidas como *cromóforos*. En general, las moléculas de transferencia de carga consisten de un grupo *A* aceptor de electrones conectado a un grupo *D* donador de electrones a través de un puente conjugado  $\pi$  (ver figura 3). Tales moléculas son llamadas de empuje-jalón (*push-pull*). Éstas tienen un momento dipolar permanente fuerte y son altamente polarizables conduciendo a una respuesta óptica no lineal en el nivel molecular. La orientación de estos cromóforos por un campo eléctrico externo conduce a la respuesta electro-óptica necesaria para el efecto fotorrefractivo. Para modelar las observaciones experimentales en polímeros, emplearemos el modelo de Gas Orientado donde las propiedades ópticas macroscópicas pueden deducirse de la distribución orientacional de las moléculas por un campo dado, el grado de orientación puede simplemente describirse suponiendo la distribución estadística de Boltzmann para las moléculas.

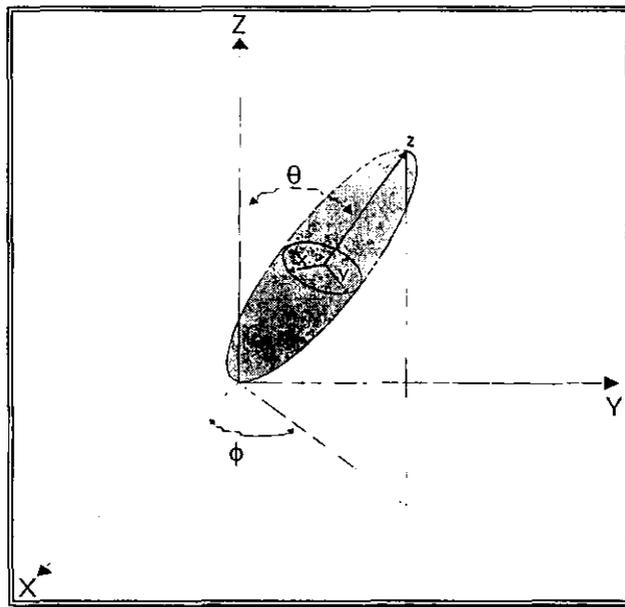


**Figura 3.** Estructura esquemática de una molécula de transferencia de carga intermolecular (molécula de empuje-jalón) conocida por mostrar fuertes propiedades ópticas no lineales.

Las moléculas de empuje-jalón típicamente tienen una forma parecida a un rodillo tal como se muestra en la figura 4. En la aproximación dipolar, las componentes de polarización microscópicas para una excitación no resonante (fuera de los máximos de absorción) pueden escribirse a nivel molecular como:

$$p_i = \mu_i + \alpha_{ij} E_j + R\beta_{ijk} E_j E_k + S\gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (14)$$

donde  $\alpha_{ij}$ ,  $\beta_{ijk}$ ,  $\gamma_{ijkl}$ , son cantidades tensoriales y  $E_j$ ,  $E_k$ ,  $E_l$  son componentes del campo eléctrico. Los subíndices  $i, j, k$  y  $l$  se refieren a las componentes expresadas en el marco molecular.  $R$  y  $S$  son factores de degeneración y dependen de los procesos no lineales y las frecuencias de los campos



**Figura 4.** Esquema del proceso de *poling* de una molécula individual en el marco del laboratorio {X,Y,Z} cuando se aplica un campo eléctrico a lo largo del eje Z. El marco {x,y,z} está sobre la molécula.

eléctricos involucrados en la interacción. Cuando la interacción de segundo orden es el efecto lineal Pockels, el factor de degeneración  $R$  es igual a 2 [36]. A nivel macroscópico, en el marco {X,Y,Z} del laboratorio, la polarización no lineal inducida en el polímero puede escribirse por:

$$P_i = \chi_{ij}^{(1)} E_j + R\chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + S\chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (15)$$

donde los índices  $I, J, K$  y  $L$  se refieren a las componentes expresadas en el marco del laboratorio.

La orientación de los cromóforos en la matriz polimérica es de importancia primordial para la derivación de la relación entre las cantidades microscópicas y macroscópicas, tanto para las

propiedades de primer orden como para las de segundo. Para obtener las propiedades de segundo orden, se requiere un arreglo orientacional de los cromóforos que rompa la centrosimetría del volumen del material donde las moléculas inicialmente están distribuidas aleatoriamente. Debido a la forma de rodillo ó barra, los cromóforos poseen una polarizabilidad lineal que es muy diferente para las direcciones paralela o perpendicular del campo óptico con respecto al eje molecular. La orientación de las moléculas por un campo externo, proceso referido como *poling*, conduce a birrefringencia y propiedades ópticas no lineales de segundo orden en la película polimérica [37]. En polímeros puramente electro-ópticos donde la orientación se logra inicialmente por un campo *dc* espacialmente uniforme, el poling induce una birrefringencia permanente que es espacialmente uniforme y juega generalmente sólo un papel menor durante la modulación electro-óptica. En contraste, en los polímeros fotorrefractivos con una temperatura de transición vítrea cercana a la temperatura ambiente, puede ser inducida una birrefringencia modulada espacialmente por el campo interno de carga espacial modulado y esto es de suma importancia pues conduce a fuertes rejillas de índices de refracción como se mostrará más adelante con los resultados de los experimentos de mezcla de Cuatro Ondas. En el modelo de Gas Orientado, la orientación promedio de las moléculas se describe por la función de distribución de Maxwell Boltzmann  $f(\Omega)$  dada por:

$$f(\Omega)d\Omega = \exp\left[\frac{-U(\theta)}{k_B T}\right] \sin\theta d\theta \quad (16)$$

donde  $k_B T$  es la energía térmica a la temperatura del poling y  $\theta$  es el ángulo polar entre la dirección del campo de poling (dirección *Z*) y el momento dipolar de la molécula (ver figura 4).

La energía  $U(\theta)$  describe la interacción entre el campo de poling y el dipolo:

$$U(\theta) = -\vec{\mu}^* \cdot \vec{E}_T - \frac{1}{2} \vec{p} \cdot \vec{E}_T \approx -xk_B T \cos\theta \quad (17)$$

con  $x = \frac{\mu^* E_T}{k_B T}$

donde  $E_T$  es el modulo del campo de poling total que apunta en la direcci3n del eje Z del laboratorio,  $\mu^*$  es el momento dipolar efectivo de la mol3cula tomando en cuenta la influencia de la matriz. El orden orientacional puede describirse por cantidades promediadas en la forma  $\langle \cos^n \theta \rangle$  las cuales est3n dadas por:

$$\langle \cos^n \theta \rangle = \frac{\int \cos^n \theta f(\Omega) d\Omega}{\int f(\Omega) d\Omega} = \frac{\int_0^\pi \cos^n \theta e^{x \cos \theta} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{x \cos \theta} \sin \theta d\theta} = L_n(x) \quad (18)$$

donde  $x$  es un par3metro adimensional definido en (17) y  $L_n(x)$  son las funciones de Langevin. En el l3mite de campo de poling d3bil, es decir, para valores del campo el3ctrico tal que  $x \ll 1$ , las funciones de Langevin pueden aproximarse a:

$$L_1(x) \approx \frac{x}{3}, \quad L_2(x) \approx \frac{1}{3} + \frac{2x^2}{45}, \quad L_3(x) \approx \frac{x}{5} \quad (19)$$

Realmente, las expresiones en la ec. (19) son buenas aproximaciones a las funciones de Langevin hasta valores de  $x = 1$  [23]. La condici3n  $x \leq 1$  es satisfecha en la mayor3a de las condiciones experimentales. Por ejemplo, para una mol3cula con  $\mu^* = 10 \times 10^{-18} \text{ esu}$  (3 10 Debye) a temperatura ambiente ( $T = 300 \text{ K}$ ), la ecuaci3n aproximada (19) es v3lida para campos el3ctricos  $E \leq 125 \text{ V}/\mu\text{m}$ .

#### i) Propiedades 3pticas lineales y de segundo orden de pol3meros orientados (*poled*).

En el modelo de Gas Orientado el cambio en la susceptibilidad lineal inducido por el campo de poling aplicado a lo largo del eje Z para una onda 3ptica, a la frecuencia  $\omega$ , polarizada a lo largo de este eje, est3 dado (en unidades cgs) por [23]:

$$\Delta \chi_{zz}^{(1)}(\omega) = NF^{(1)} (\alpha_{||} - \alpha_{\perp}) \left( \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right) \quad (20)$$

donde  $\alpha_{//} - \alpha_{\perp} = \Delta\alpha$  es la anisotropía de la polarizabilidad y los subíndices  $\perp //$  se refieren a la dirección perpendicular y paralela al eje  $z$  principal de la molécula [23].  $N$  es la densidad de cromóforos,  $F^{(1)}$  es un factor de corrección de campo local [23]. Recordando que la relación entre el índice de refracción y la susceptibilidad lineal  $\chi^{(1)}$  es:

$$n^2 = 1 + 4\pi\chi^{(1)} \quad (21)$$

tenemos que el cambio en el índice de refracción inducido es:

$$\Delta n_z^{(1)}(\omega) = \frac{2\pi NF^{(1)}}{n} (\alpha_{//} - \alpha_{\perp}) \left( \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right) \quad (22)$$

Para el caso de un campo óptico polarizado a lo largo de una dirección perpendicular al eje de poling, el cambio en el índice de refracción a la frecuencia  $\omega$ , está dado por [23]:

$$\Delta n_x^{(1)}(\omega) = \Delta n_y^{(1)}(\omega) = -\frac{1}{2} \Delta n_z^{(1)}(\omega) \quad (23)$$

Las propiedades electro-ópticas de películas poliméricas poled pueden relacionarse a la hiperpolarizabilidad microscópica de los cromóforos a través del modelo de Gas Orientado. La primera hiperpolarizabilidad será definida como  $\beta$ . Los elementos del tensor de susceptibilidad de segundo orden son [38]:

$$\chi_{zzz}^{(2)} = nF^{(2)} \beta \frac{\mu^* E}{5k_B T} \quad (24)$$

$F^{(2)}$  es un factor de corrección de campo local que toma en cuenta los efectos dieléctricos de la matriz circundante [38]. Los elementos tensoriales de la susceptibilidad de segundo orden están relacionados a los elementos del tensor electro-óptico  $r_{ijk}$  por [39]:

$$r_{ijk} = \frac{-8\pi\chi_{ijk}^{(2)}}{n^4} \quad (25)$$

El valor de la primera hiperpolarizabilidad  $\beta$  del cromóforo puede deducirse de experimentos de caracterización independientes tales como los experimentos *EFISH*: generación de segundo armónico inducido por campo eléctrico (*Electric Field-Induced Second Harmonic Generation*). Los experimentos *EFISH* han sido realizados en un gran número de cromóforos diferentes y la literatura está bien documentada sobre sus valores de hiperpolarizabilidad [40-44]. Resumiendo, las propiedades electro-ópticas de los polímeros fotorrefractivos están influenciadas por la magnitud de la no-linealidad a un nivel molecular, por el grado de orientación de los cromóforos después del poling, su concentración y también del valor de las constantes dieléctricas (estática y óptica) del anfitrión que juega un papel importante en el proceso del poling a través de los factores de campo local dados por las ecuaciones (26) y (27):

$$f_0 = \frac{\varepsilon(\varepsilon_\infty + 2)}{(2\varepsilon + \varepsilon_\infty)} \quad (26)$$

donde  $\varepsilon_\infty$  es la función dieléctrica la cual está relacionada al índice de refracción  $n$  a frecuencia  $\omega$  por  $\varepsilon_\infty = n^2$  y  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica estática ó de baja frecuencia.

$$f_\infty = \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} = F^{(1)} \quad (27)$$

el factor  $F^{(2)}$  (ver (24)) puede escribirse en términos de  $f_0$  y  $f_\infty$  por [23]:

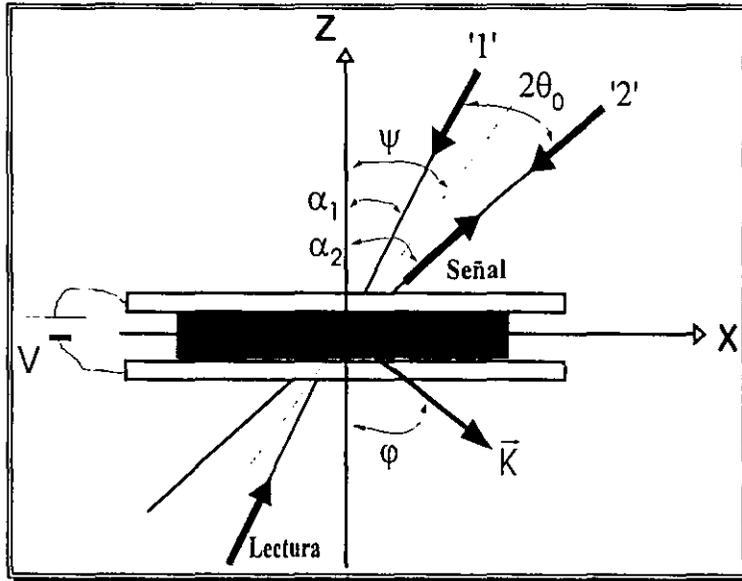
$$F^{(2)} = f_0 f_\infty^2 \quad (28)$$

### 2.3- Difracción en las rejillas inclinadas gruesas.

Como se mostró en las partes a) y b) de la sección 2.2, un campo eléctrico aplicado juega un papel importante tanto en la fotogeneración como en los procesos de transporte. Más aún, el campo eléctrico es también esencial para el poling y consecuentemente para las propiedades electro-ópticas de la película polimérica. Un camino conveniente para aplicar campo eléctrico a

polímeros fotorrefractivos es prensarlos entre dos placas de vidrio con electrodos transparentes tal como ITO (óxido de indio-estaño: *Indium-Tin Oxide*); el campo eléctrico se aplica perpendicularmente a la película polimérica como se muestra en la figura 5. La muestra tiene que ser inclinada por dos razones. La primera tiene que ver con la simetría de los polímeros orientados en este camino y la cancelación del coeficiente electro-óptico efectivo en un experimento de mezcla de Cuatro Ondas cuando la muestra es normal a la bisectriz de los haces de escritura; ésto se discutirá más adelante. La segunda razón es debida a la necesidad de una componente del campo aplicado a lo largo del vector de rejilla  $\vec{K}$  con el fin de tener una fuente de deriva para el transporte de los portadores de carga de las regiones brillantes a las zonas oscuras del patrón de interferencia. Aunque otras configuraciones de poling para polímeros pueden ser desarrolladas en el futuro (ver por ejemplo [11, 45]), la mayoría de los experimentos de difracción han sido realizados en la geometría inclinada donde el campo eléctrico es perpendicular a la película polimérica. En un experimento de mezcla de Cuatro Ondas, un haz de lectura es difractado debido a la rejilla inducida por la interferencia de dos haces de escritura. Las propiedades fotorrefractivas del material son investigadas al medir la eficiencia de difracción  $\eta$  definida como la razón entre la intensidad del haz difractado y la intensidad del haz de lectura incidente medido antes de la muestra. Para desprestigiar los efectos del haz de lectura sobre la rejilla, su intensidad deber ser mucho más débil que la de los de escritura (unas 500 veces menor). Éste, puede ser de la misma ó diferente longitud de onda; en ambos casos, la dirección del haz de lectura incidente tiene que ser ajustada para cumplir con la condición de Bragg [46]. Una configuración conveniente es la mostrada en la figura 6 donde todos los haces tienen la misma longitud de onda y, donde el haz de lectura se está contrapropagando con uno de los haces de escritura. En este caso, el haz difractado se contrapropaga con respecto al segundo haz de

escritura y el acoplamiento de fases impuesto por la condición de Bragg es automáticamente cumplido.



**Figura 5.** Geometría del mezclado de *Cuatro Ondas (FWM)*: grabado de una rejilla de índices y lectura de la misma en un polímero fotorrefractivo. El polímero está prensado entre dos placas de vidrio con electrodos transparentes.

La inclinación de la muestra está caracterizada por el ángulo  $\varphi$  definido como el ángulo entre el vector de rejilla  $\vec{K}$  y el eje Z del laboratorio, el cual es perpendicular a la superficie de la muestra como se muestra en la figura 5. Este ángulo de inclinación definido dentro del material está dado por:

$$\varphi = \frac{\pi}{2} - \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)}{2} \quad (29)$$

donde  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  son los ángulos de los haces de escritura con respecto al eje Z del laboratorio medidos dentro de la muestra (ángulos internos). El espaciamento de rejilla está dado por:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2n \text{sen}[(\alpha_2 - \alpha_1) / 2]} \quad (30)$$

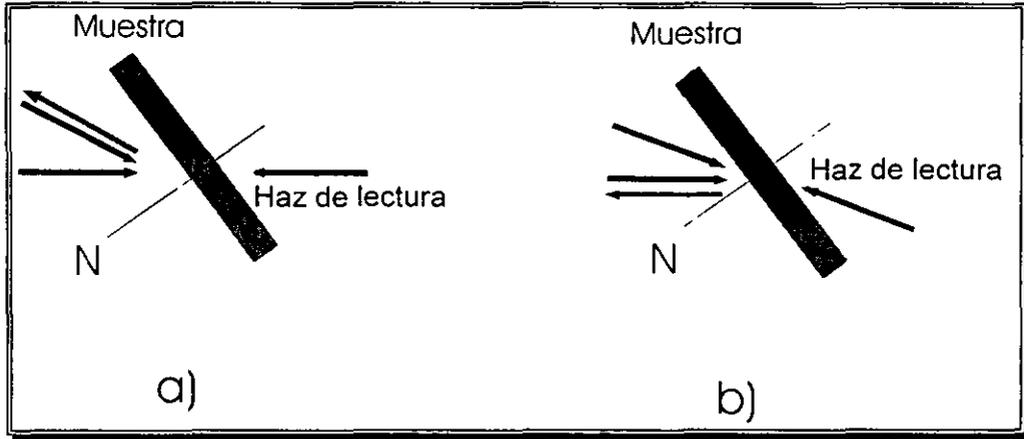


Figura 6. Dos diferentes configuraciones en los experimentos de acoplamiento de *Cuatro Ondas*.

Para caracterizar una configuración inclinada dada, con frecuencia es más conveniente usar la pareja de ángulos externos  $(\psi, 2\theta_0)$  en vez de la pareja de ángulos internos  $(\alpha_1, \alpha_2)$  donde  $\psi$  es el ángulo entre la bisectriz de los haces de escritura y el eje Z del laboratorio (ángulo de inclinación medido fuera de la muestra) y  $2\theta_0$  es el ángulo entre los dos haces de escritura medido fuera de la muestra (ver figura 5). La transformación entre las dos parejas de ángulos está dada por la ley de Snell:

$$\alpha_1 = \text{ang sen}\left(\frac{\text{sen}(\psi - \theta_0)}{n}\right), \quad \alpha_2 = \text{ang sen}\left(\frac{\text{sen}(\psi + \theta_0)}{n}\right) \quad (31)$$

La eficiencia de difracción puede obtenerse de la teoría de Ondas Acopladas para hologramas de fase, gruesos e inclinados desarrollada por Kogelnik [9]. Con la notación empleada aquí, la amplitud de la onda difractada para la incidencia de Bragg sobre una rejilla de fase gruesa en un material con baja absorción y sin modulación en la misma, está dada por [23]:

$$\eta = \exp\left[\frac{-\alpha d}{2}\left(\frac{1}{c_i} + \frac{1}{c_d}\right)\right] \frac{\sqrt{\text{sen}^2(\nu^2 - \xi^2)}}{\left(1 - \frac{\xi^2}{\nu^2}\right)} \quad (32)$$

$$\text{con } v = \frac{\pi \Delta n d}{\lambda \sqrt{c_i c_d}} \hat{e}_i \cdot \hat{e}_d \quad \text{y} \quad \xi = \frac{\alpha d}{4} \left( \frac{1}{c_i} - \frac{1}{c_d} \right) \quad (33)$$

donde  $\hat{e}_i$  y  $\hat{e}_d$  son los vectores de polarización del haz de lectura incidente y del haz difractado respectivamente y  $d$  es el espesor de la muestra. En la ec. (33),  $\Delta n$  es la amplitud de la modulación del índice de refracción responsable para la formación de la rejilla de fase. En la terminología del artículo de Kogelnik,  $c_i$  y  $c_d$  son los factores oblicuos del haz de lectura incidente y el haz difractado respectivamente; ellos están definidos como:

$$c_i = \cos \alpha_i, \quad c_d = \cos \alpha_i - \frac{\lambda}{n \Lambda} \cos \varphi \quad (34)$$

donde  $\alpha_i$  es el ángulo de Bragg del haz incidente con respecto al eje Z. Como se muestra en la figura 6, en la configuración de mezclado degenerado (inclinado) de Cuatro Ondas, el haz de lectura puede contrapropagarse con cualquiera de los haces de escritura que hacen un ángulo  $\alpha_i$  con respecto al eje Z (figura 6a) o un ángulo  $\alpha_2$  ( $\alpha_2 > \alpha_1$ ) (fig. 6b). En lo sucesivo, restringiremos nuestra discusión para la geometría correspondiente al primer caso (fig. 6a); bajo esta configuración, uno puede obtener una versión simplificada de la ec. (32) (ver [47, 48]):

$$\eta \approx \text{sen}^2 \left( \frac{\pi \Delta n d}{\lambda \cos \psi_{\text{int}}} \right) \quad (35)$$

donde  $\psi_{\text{int}}$  es el ángulo de inclinación dentro de la muestra (que se obtiene de  $\psi$  y de la ley de Snell). Aquí,  $\eta$  es la eficiencia interna o normalizada, es decir, no tomando en cuenta los efectos de absorción y pérdidas por reflexión del haz de lectura (ver sección 3.2 c), i)). La ec. (32) es válida para rejillas gruesas, es decir, cuando el factor  $Q = \pi \lambda d / n \Lambda^2$  sea más grande que la unidad ó de preferencia mayor que 5. Por ejemplo, para muestras con  $100 \mu\text{m}$  de grueso, esta condición requiere  $\Lambda < 5 \mu\text{m}$  [23].

## 2.4- Birrefringencia y rejillas fotorrefractivas electro-ópticas en polímeros con baja temperatura de transición vítrea.

Para polímeros puramente electro-ópticos, una cuasiestable orientación puede lograrse si el polímero tiene una temperatura de transición vítrea  $T_g$  mucho más alta que la temperatura ambiente, en este caso, el poling se logra al calentar la muestra arriba de  $T_g$  aplicando el campo eléctrico y enfriando el polímero por debajo de la temperatura ambiente con el campo aplicado. La orientación de los cromóforos se “congela” en el polímero y el comportamiento electro-óptico puede ser observado sin la presencia del poling. La estabilidad orientacional no es infinita debido a que el polímero no está en equilibrio termodinámico, pero en algunos casos puede permanecer por varios años.

Ahora, consideremos compuestos poliméricos con una  $T_g$  cercana a la temperatura ambiente, significando que el poling puede ser logrado cuando un campo eléctrico se aplica sin calentar la muestra previamente. Hasta ahora, los polímeros fotorrefractivos más eficientes que han sido desarrollados [47-51] son polímeros tipo huésped-anfitrión; estos polímeros usualmente tienen una temperatura de transición vítrea cercana a la temperatura ambiente debido a la alta concentración de cromóforos huéspedes que actúan como un plastificador para el anfitrión. Un plastificador adicional puede ser introducido para disminuir más la temperatura de transición vítrea. La orientación debida al campo eléctrico a temperatura ambiente, tiene importantes consecuencias sobre las propiedades de tales polímeros debido a que el campo de poling no es sólo el campo externo, sino la superposición del campo externo y el campo de carga espacial fotorrefractivo interno como se muestra en la figura 7 a). El campo de poling total se escribe:

$$\vec{E}_T(\mathcal{P}) = [E_{sc}(\mathcal{P}) \text{sen } \varphi] \hat{X} + [E_{ext} + E_{sc}(\mathcal{P}) \text{cos } \varphi] \hat{Z} \quad (36)$$

El efecto del campo de carga espacial sobre el poling es aún más acentuado debido a que éste cambia la magnitud del campo total y simultáneamente su dirección como se muestra en la figura 7 b) [14].

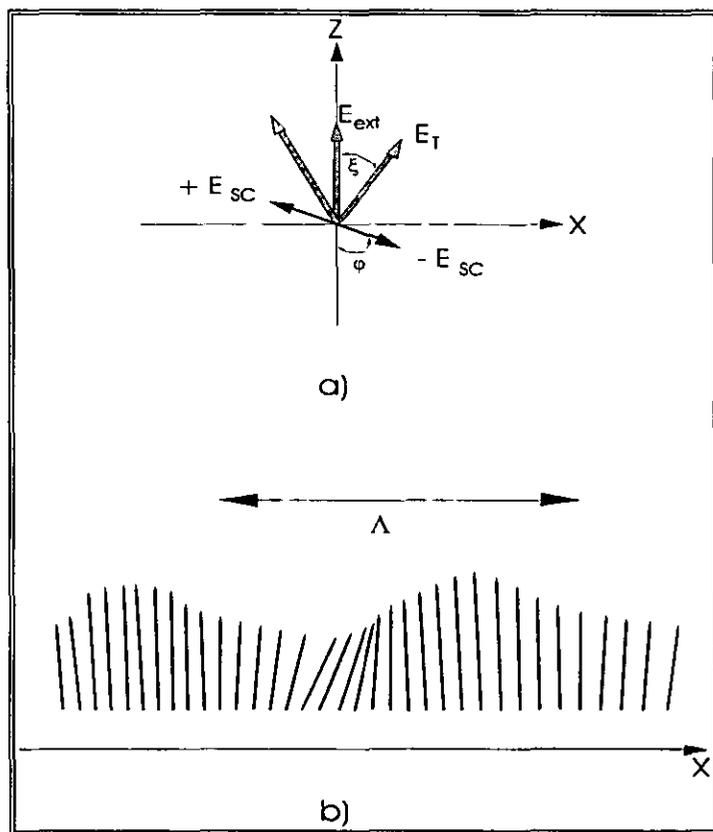


Figura 7. a) Campo de poling total en un polímero con baja temperatura de transición vítrea. b) Orientación modulada espacialmente en la muestra.

En polímeros con baja  $T_g$  la modulación del índice de refracción  $\Delta n$  tiene dos contribuciones: la birrefringente  $\Delta n_{BR}$  y la electro-óptica  $\Delta n_{EO}$  (más aún, el efecto electro-óptico es mejorado [14]):

$$\Delta n = \Delta n_{BR} + \Delta n_{EO} \quad (37)$$

De acuerdo al modelo de Gas Orientado,  $\Delta n_{BR}$  (contribución lineal) y  $\Delta n_{EO}$  (contribución óptica no lineal de segundo orden: contribución Pockels) pueden relacionarse con las constantes moleculares, para las polarizaciones "s" y "p" del haz de lectura, por [23, 47]:

$$\Delta n_{BR}^{(s)} = -\frac{2\pi}{n} BE_{ext} E_{sc} \cos \varphi \quad (38)$$

$$\Delta n_{BR}^{(p)} = \frac{2\pi}{n} BE_{ext} E_{sc} [2 \cos \varphi \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 - \cos \varphi \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 + \frac{3}{2} \sin \varphi \sin(\alpha_1 + \alpha_2)] \quad (39)$$

con

$$B = \frac{2}{45} N f_{\infty} (\alpha_{||} - \alpha_{\perp}) \left( \frac{\mu}{k_B T} \right)^2 = \frac{2}{45} N f_{\infty} \Delta \alpha \left( \frac{\mu}{k_B T} \right)^2 \quad (40)$$

$$\Delta n_{EO}^{(s)} = \frac{8\pi}{n} CE_{ext} E_{sc} \cos \varphi \quad (41)$$

$$\Delta n_{EO}^{(p)} = \frac{8\pi}{n} CE_{ext} E_{sc} [\cos \varphi \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 + 3 \cos \varphi \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 + \sin \varphi \sin(\alpha_1 + \alpha_2)] \quad (42)$$

con

$$C = \frac{N f_0 f_{\infty}^2 \beta \mu}{15 k_B T} \quad (43)$$

Los ángulos  $\varphi$  y  $\alpha_i$  (internos) se definen en la figura 5. Reescribiendo las ecs. (38)-(43):

$$\Delta n_{BR} = \frac{2\pi}{n} \frac{2}{45} G_1 N f_{\infty} \Delta \alpha \left( \frac{\mu}{k_B T} \right)^2 E E_{sc} \quad (44)$$

$$\Delta n_{EO} = \frac{8\pi}{n} G_2 N f_{\infty} f_0 \frac{\mu \beta}{15 k_B T} E E_{sc} \quad (45)$$

donde  $N$  es la densidad molecular del cromóforo,  $n$  el índice de refracción,  $G_1$  y  $G_2$  constantes que dependen de la geometría experimental (valores típicos para polarización "p" son 1.01 y 1.51 respectivamente [47]),  $f_0 = \varepsilon(n^2 + 2)/(2\varepsilon + n^2)$ ,  $f_{\infty} = (n^2 + 2)/3$ , (ver ecuaciones (26) y (27)) con  $\varepsilon$  la constante dieléctrica,  $\Delta \alpha$  y  $\mu$  la anisotropía de la polarizabilidad molecular y el momento dipolar efectivo de la molécula respectivamente,  $\beta$  la primera hiperpolarizabilidad [52] y  $k_B T$  la energía térmica,  $E = E_{ext}$  es el campo eléctrico aplicado y  $E_{sc}$  es el campo interno de carga

espacial.  $\Delta\alpha$  y  $\beta$  nos determinan las contribuciones lineal (birrefringencia) y Pockels (electro-óptica) de los polímeros fotorrefractivos.

Resumiendo, la amplitud total de la modulación del índice que aparece en la expresión para  $\nu$ , ec. (33), en polímeros con baja temperatura de transición vítrea  $T_g$ , está dada por la suma de la birrefringencia modulada y la contribución electro-óptica [14, 47]:  $\Delta n = \Delta n_{BR} + \Delta n_{EO}$  donde  $\Delta n_{BR}$  está dado por las ecs. (38) y (39) y  $\Delta n_{EO}$  por (41) y (42) para cada polarización del haz de lectura; obsérvese que si  $\alpha_1 = -\alpha_2$  ( $\varphi = \pi/2$ ) (geometría usualmente usada para cristales fotorrefractivos) entonces:  $\Delta n \equiv 0$ . Las dos contribuciones mencionadas no son exclusivas y otras contribuciones pueden también influir en la eficiencia de difracción global. Efectos de orden más alto tal como el efecto electro-óptico cuadrático o efecto Kerr [52] y el efecto no lineal electrónico de tercer orden, tienen que ser investigados en futuros experimentos.

## 2.5- Autodifracción.

Durante la escritura de una rejilla con dos haces interfiriendo en un medio no lineal, los dos haces se difractan por la rejilla formada, esto da como resultado un cambio en la intensidad de los mismos dentro del espesor del material [53]. Una aplicación importante de la autodifracción es el acoplamiento de energía coherente entre los dos haces de escritura en el cual, la intensidad de uno de ellos puede ser amplificada a expensas del otro. En condiciones estacionarias, tal transferencia de energía, también llamado acoplamiento de Dos Ondas (*TBC* ó *2BC: Two beam coupling*), es permitida solamente si el material tiene una respuesta no local, significando que la distribución de luz y la rejilla inducida por los haces interfiriendo están corridas en fase. La máxima transferencia de energía ocurre cuando la distribución de luz y la modulación del índice de refracción están corridas en fase por  $90^\circ$ . Este corrimiento de fase óptimo ocurre naturalmente cuando la formación de la carga espacial es sólo conducida por difusión (ver ec. (9) con  $E_0 = E_{ext}$ ), es decir,

sin un campo aplicado. No obstante, en el régimen de difusión, los campos de carga espacial típicos que son generados son especialmente pequeños en polímeros donde la eficiencia de fotogeneración es fuertemente dependiente del campo. La sensibilidad puede ser drásticamente mejorada cuando un campo eléctrico se aplica para asistir el transporte de los portadores a través de la deriva, desafortunadamente el corrimiento de fase resultante no se optimiza para el intercambio de energía; sin embargo, varias técnicas han sido desarrolladas y probadas con cristales para optimizar este corrimiento de fase. La primera técnica está basada en el ajuste de la fase de uno de los haces de escritura resultando en una rejilla en movimiento con velocidad constante [54-56]. Para una rapidez particular, el corrimiento de fase entre el patrón de interferencia y la rejilla puede ser ajustado al valor deseado de  $90^\circ$ . La segunda técnica está basada en la escritura de la rejilla fotorrefractiva con campos eléctricos alternantes [57]. Ésta requiere que el periodo del campo aplicado sea más largo que el tiempo de vida de los portadores y más corto que el tiempo de formación de la rejilla.

El intercambio de energía coherente en un material fotorrefractivo generalmente se describe por el coeficiente de ganancia óptica  $\Gamma$  dado por:

$$\Gamma = \frac{4\pi}{\lambda} (\hat{e}_1 \cdot \hat{e}_2^*) \Delta n \sin \Theta \quad (46)$$

donde  $\Theta$  es el corrimiento de fase entre el campo de carga espacial y el patrón de interferencia generado por los haces interactuando,  $\hat{e}_i$  son los vectores de polarización de los dos haces y  $\Delta n$  es la modulación del índice de refracción total. Cuando un haz de bombeo con intensidad  $I_2$  está amplificando un haz de señal más débil con intensidad  $I_1$  ( $I_2 \gg I_1$ ), la ganancia en energía del haz de señal interactuando en una distancia  $l$  en un medio con espesor  $d$  y coeficiente de ganancia  $\Gamma$  es:

$$I_1(d) \approx I_1(0)e^{(\Gamma-\alpha)d} \quad (47)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal y  $\Gamma_n = \Gamma - \alpha$  es el coeficiente de ganancia neta. La ec. (47) muestra que para tener una ganancia neta  $\Gamma_n$ , el coeficiente de ganancia  $\Gamma$  debe exceder al coeficiente de absorción  $\alpha$ . Experimentalmente, la transferencia de energía puede ser caracterizada por el factor de ganancia  $\gamma_0$  definido como la intensidad del haz de señal con el haz de bombeo dividida por la intensidad del haz de señal sin el haz de bombeo ( $\gamma_0 = I_1(I_2 \neq 0)/I_1(I_2 = 0)$ ). El factor de ganancia  $\gamma_0$  se deriva de las ecs. de onda acopladas [13] y está relacionado al coeficiente de ganancia  $\Gamma$  a través de la relación [13]:

$$\gamma_0 = \frac{(1+b)e^{\Gamma l}}{b+e^{\Gamma l}} \quad \text{ó} \quad \Gamma = \frac{1}{l}[\ln(b\gamma_0) - \ln(1+b-\gamma_0)] \quad (48)$$

donde  $b = I_2/I_1$  es la razón entre las intensidades del haz de bombeo y el de señal antes de la muestra. En la sección 3.2 d) del capítulo 3 veremos otra expresión para el cálculo de  $\Gamma$  en base a la geometría del acoplamiento de Dos Ondas en polímeros.

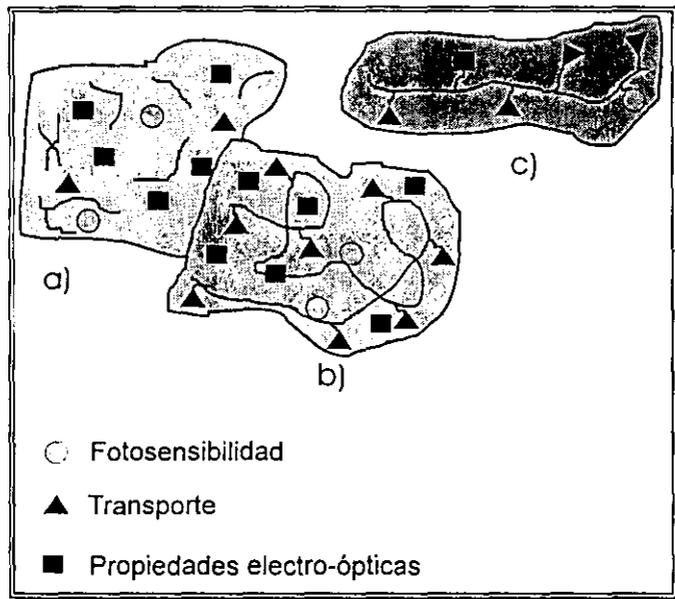
## 2.6- Química de polímeros fotorrefractivos.

Un gran número de polímeros fotorrefractivos pueden ser sintetizados usando diferentes combinaciones de fotosensibilizadores, fotoconductores y cromóforos EO. En esta sección discutiremos diferentes clases de materiales y hablaremos un poco sobre la historia de los polímeros fotorrefractivos.

### a) Una revisión histórica de los materiales orgánicos fotorrefractivos.

Hay varias posibilidades para formar un polímero fotorrefractivo combinando todas las funcionalidades. Por ejemplo, una posibilidad es mezclar moléculas de bajo peso molecular con las propiedades deseadas en una matriz polimérica; ésta es la tan renombrada aproximación huésped-anfitrión (*guest-host*), ver figura 8. El polímero anfitrión puede, por ejemplo, ser un

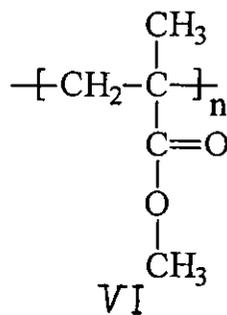
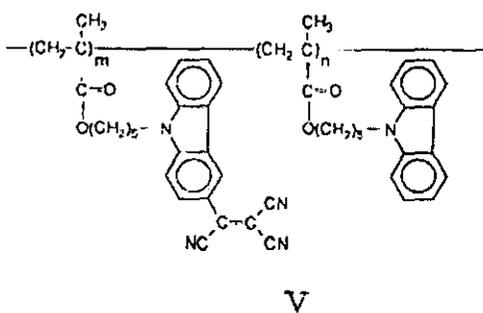
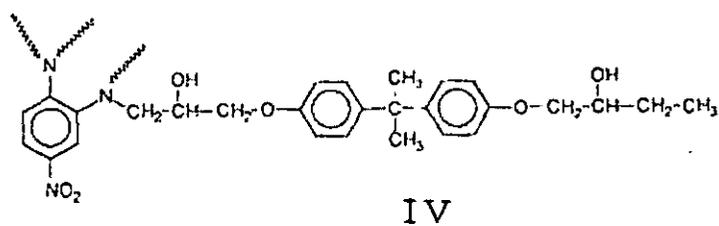
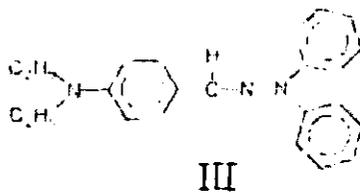
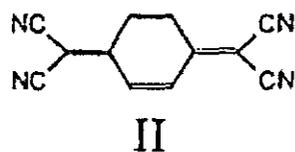
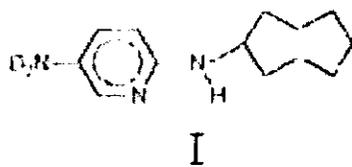
sistema de enlace inerte sin ninguna funcionalidad [58]. En muchos casos el polímero anfitrión está parcialmente funcionalizado (figura 8). Los polímeros electro-ópticos pueden ser mezclados con un fotoconductor de bajo peso molecular ó bien, polímeros fotoconductores pueden ser mezclados con cromóforos EO de bajo peso molecular; algunas de las componentes pueden ser bifuncionales ó trifuncionales [58].



**Figura 8.** Conceptos de diseño de polímeros fotorrefractivos. a) Diseño huésped-anfitrión, b) Parcialmente funcionalizado, c) Totalmente funcionalizado.

La fotorrefractividad en un material orgánico se reportó primeramente en 1990 en el cristal simple orgánico 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine (COANP) (figura 9A.I) dopado con el aceptor de electrones 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) (figura 9A.II) para proporcionar fotoconductividad [59, 60]. La formación de la rejilla fotorrefractiva fue investigada por los experimentos de acoplamiento de dos haces y pudo ser evidenciado un corrimiento de fase entre la modulación del índice de refracción y el patrón de luz; el dopaje con TCNQ proporcionó fotosensibilidad entre 600 y 700 nm e incrementó la fotoconductividad del compuesto. El

coeficiente electro-óptico del material fue del orden de  $10 \text{ pm/V}$ . El tiempo de grabado de la rejilla fotorrefractiva fue muy lento (varias decenas de minutos) y probablemente puede atribuirse a la baja conductividad; la máxima modulación del índice lograda en este material fue  $\Delta n = 1.8 \times 10^{-6}$ . La primera observación del efecto fotorrefractivo en un polímero fue reportado muy prontamente en IBM Almaden [10] en una forma parcialmente entrecruzada (*cross-linked*) de un polímero electro-óptico dopado con el agente de transporte diethylamino-benzaldehyde diphenylhydrazone (DEH) (figura 9A.III). El polímero electro-óptico bis-A-NPAD (figura 9A.IV) fue constituido de bis-phenol-a-diglycidylether (bis-A) y 4-nitro-1,2-phenylenediamine (NPAD) proporcionando también fotosensibilidad. Como muchos otros polímeros fotorrefractivos del tipo huésped-anfitrión que fueron obtenidos por dopaje, otra aproximación fue desarrollada en la universidad de Arizona [61] la cual consistió en la síntesis de un polímero totalmente funcionalizado de cadena lateral (*side chain*) que mostró respuesta electro-óptica, fotosensibilidad y fotoconductividad intrínsecamente. Las entidades de carbazole, tal como en PVK, un bien conocido fotoconductor, fueron conectadas a polyacrylate a través de espaciadores alkylene para posibilitar el poling (figura 9A.V); algunos de ellos fueron modificados con grupos de tricyanovinylcarbazole para obtener actividad electro-óptica y fotosensibilidad. Este polímero tuvo una temperatura de transición vítrea  $T_g = 95-100 \text{ }^\circ\text{C}$  y mostró una buena estabilidad orientacional (75 % de la orientación inicial medida después de 380 s a temperatura ambiente). La formación de la rejilla fotorrefractiva en estos materiales fue estudiada por experimentos de mezcla de Cuatro Ondas dependientes del campo [62, 63] pero la eficiencia del material fue muy pequeña como para realizar experimentos de acoplamiento de Dos Ondas. Una aproximación similar de cadena lateral fue también desarrollada en la universidad de Chicago [64]. Varios polímeros fueron sintetizados empleando diferentes matrices como



PMMA

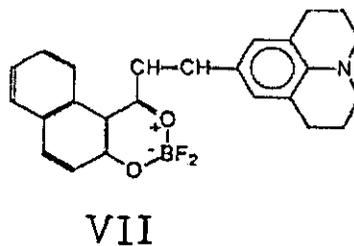


Figura 9A. Estructuras químicas.

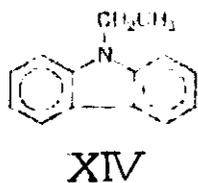
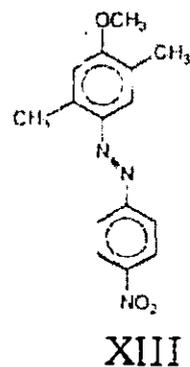
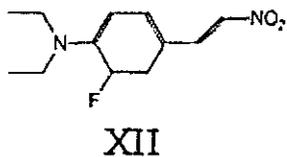
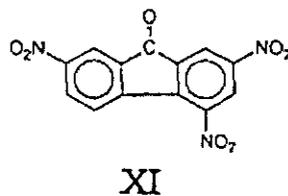
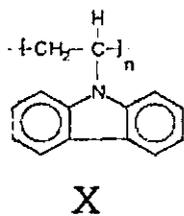
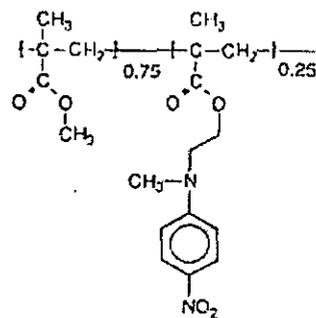
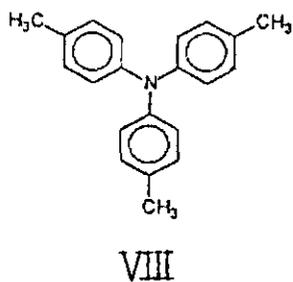


Figura 9B. Estructuras químicas.

huéspedes, tal como polymethyl methacrylate (PMMA) [65] (figura 9A.VI) ó empleando nuevos sensibilizadores tal como moléculas de fulereno [66, 67] y borondiketonate (BDK) (figura 9A.VII) ó nuevos agentes de transporte tal como tri-p-tolylamine (TTA) [68] (figura 9B.VIII).

Cuando la descripción y caracterización del efecto fotorrefractivo en polímeros fue mejorada [69, 70], las funcionalidades de los nuevos polímeros tal como PMMA-PNA (figura 9B.IX) dopados con DEH fueron ganando en la velocidad de respuesta ( $< 1 s$ ) [65] y en la eficiencia de difracción, pero esta última fue muy pequeña ( $\eta < 10^{-4}$ ) para observar intercambio de energía en los experimentos de acoplamiento de Dos Ondas [71-73]. Una mejoría significativa en la respuesta de los polímeros fotorrefractivos fue observada en la matriz fotoconductor PVK (fig. 10B.X) dopada con 2,4,7-trinitrofluorenone (TNF) (figura 9B.XI) para generación de carga y el cromóforo no lineal 3-fluoro-4-n,n-diethylamino- $\beta$ -nitrostyrene (F-DEANST) (figura 9B.XII) [74]. En este polímero se midió una eficiencia de difracción de 1 % en películas gruesas de 125  $\mu m$  a un campo aplicado de 40  $V/\mu m$  y un tiempo de formación de rejilla de 100 ms para una intensidad de escritura de 1  $W/cm^2$ ; el mejoramiento en la eficiencia de difracción comparado con materiales previos fue de dos ordenes de magnitud. El origen fotorrefractivo de estas rejillas eficientes fue confirmado por experimentos asimétricos de mezcla de Dos Ondas y por primera vez, la ganancia fotorrefractiva excedió la absorción de la muestra en un polímero. Unos pocos meses más tarde, se reportó un nuevo polímero que se basó en el complejo de transferencia de carga PVK:TNF pero dopado con el cromóforo 2,5-dimethyl-4-(p-phenylazo)anisoole (DMNPAA) (figura 9B.XIII) con un nivel de dopaje más alto y, se adicionó también un plastificador fotoconductor (N-ethylcarbazole) (ECZ) (figura 9B.XIV) para facilitar el proceso de poling a temperatura ambiente [49]. En muestras gruesas de 105 nm de este material, la eficiencia de difracción fue incrementada gradualmente del valor de 6 % al 35 % a 40  $V/\mu m$  aumentando la concentración del cromóforo (*dye*) y optimizando la configuración experimental [75, 76]. Al mejorar la preparación de las muestras, fue posible la aplicación de voltajes más altos conduciendo a una eficiencia de difracción cercana al valor máximo del 100 % a un campo

aplicado de  $61 \text{ V}/\mu\text{m}$  [50]. En estas muestras, un coeficiente de ganancia neto  $\Gamma_n = \Gamma - \alpha$ , de más de  $200 \text{ cm}^{-1}$  se observó a  $90 \text{ V}/\mu\text{m}$ . El coeficiente de absorción  $\alpha$  fue de  $13 \text{ cm}^{-1}$  en la longitud de onda de operación:  $675 \text{ nm}$ . Asimismo, a  $81 \text{ V}/\mu\text{m}$  la amplitud de la modulación del índice de refracción fue  $\Delta n = 5.5 \times 10^{-3}$ . Por comparación, el valor del coeficiente de ganancia para el cristal  $\text{BaTiO}_3$  es del orden de  $30 \text{ cm}^{-1}$ . Estos valores tan altos de dos de los parámetros fundamentales en cualquier material fotorrefractivo, muestran el significado del impresionante avance que ha sido logrado en estos nuevos materiales con enormes perspectivas para el futuro próximo. Aún cuando han sido demostradas altas eficiencias, la velocidad de estos materiales es aún lenta, del orden de  $200 \text{ ms}$  para intensidades de escritura de  $0.4 \text{ W}/\text{cm}^2$ ; esto puede atribuirse a la baja movilidad de huecos de los polímeros basados en PVK. Al intentar incrementar la velocidad empleando materiales basados en polysilane como fotoconductor, los cuales son conocidos por su más alta movilidad comparado con PVK, se ha revelado que la dinámica está fuertemente limitada por la eficiencia de la fotogeneración [77]. En este trabajo presentamos dos nuevos polímeros altamente eficientes con una gran estabilidad químico-térmica que les da un tiempo de vida útil de varios años. En lo siguiente discutimos brevemente desde un punto de vista químico, las propiedades generales de materiales fotoconductores existentes enfatizando las propiedades de PVK que hasta el momento ha sido ampliamente usado en polímeros fotorrefractivos. El campo de polímeros electro-ópticos es un área de investigación muy activa y varios libros de texto [23, 39, 78, 79] y revisiones [1, 20, 41-43, 80] han sido publicados recientemente. Los fotoconductores son materiales que llegan a ser conductores con la absorción de un fotón que resulta en la generación de un par electrón-hueco; su sensibilidad espectral está limitada a su banda de absorción, no obstante, la curva de fotosensibilidad puede ser ajustada a la longitud de onda deseada con un sensibilizador adaptado ó puede ser inducida por un complejo de

transferencia de carga. Dependiendo de la naturaleza de los portadores de carga mayoritarios en un fotoconductor dado, el fotosensibilizador necesita ser ó bien un buen aceptor de electrones para el transporte de huecos ó un buen donador de electrones para el transporte de electrones; para el transporte de huecos (electrones), los grupos conductivos son del tipo donador (aceptor). Los radicales cationes (aniones) son formados sobre la fotoexcitación y el transporte de carga es debido a la secuencia de pasos de transferencia de electrones entre las entidades vecinas neutras y cargadas, como se muestra esquemáticamente en la figura 10. Una revisión de estos materiales ha sido presentada por Law [81]. Los fotoconductores poliméricos pueden ser divididos en dos clases. Una clase consiste de polímeros donde los grupos fotoconductivos son creados en la estructura polimérica misma como grupos colgantes (*pendent*) o en grupos de cadena (*chain groups*). La segunda clase referida como polímeros dopados molecularmente, son compuestos consistentes de un polímero neutral ligante, el cual es escogido por sus buenas propiedades ópticas y mecánicas, dopados con pequeñas moléculas que tienen la funcionalidad requerida para fotogeneración y transporte. La mayoría de los estudios sistemáticos sobre las propiedades de fotogeneración y transporte han sido llevadas a cabo en PVK y más precisamente sobre los complejos de transferencia de carga que PVK forma con el aceptor de electrones TNF el cual proporciona fotosensibilidad en el visible [31] mientras que PVK es sólo sensible en el ultravioleta. En PVK el transporte de huecos es debido al brincoteo (*hopping*) de electrones entre las entidades de carbazole que son adheridas a la columna del polímero; el nitrógeno da un carácter como de donador al grupo de carbazole. En PVK puro, la conducción es, por lo tanto, debida sólo a huecos; en mezcla de PVK:TNF a bajas concentraciones de TNF, el transporte es principalmente debido a huecos mientras que a altas concentraciones de TNF el transporte de electrones domina. En materiales fotorrefractivos igual conducción de huecos y electrones no es

deseada debido a que la migración de cada especie de portadores en la dirección opuesta conduce a una cancelación de la carga espacial. Por lo tanto, la concentración de TNF en PVK tiene que ser pequeña ( $\approx 1\%$ ) tal que la conducción se deba principalmente a huecos.

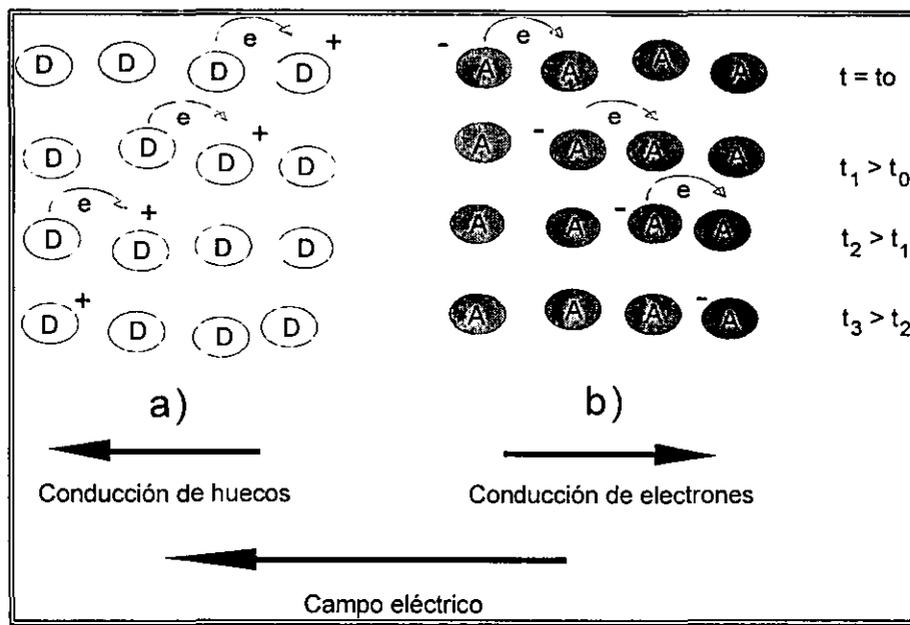


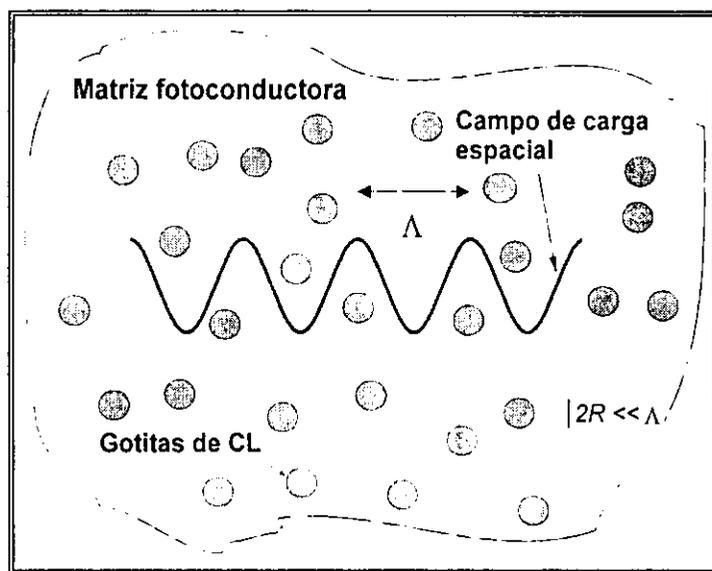
Figura 10. Transporte de cargas en un fotoconductor orgánico.

Los valores reportados en la literatura de la energía de activación para el transporte de huecos en PVK oscila entre  $0.4$  y  $0.7$  eV [26]. La movilidad en este material se mantiene pequeña aún con altas condiciones de pureza y está limitada al nivel de  $\mu \approx 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  a un campo aplicado de  $10^5 \text{ V/cm}$ .

### b) Cristales líquidos dispersos en polímeros fotorrefractivos.

Uno de los grandes problemas de los polímeros fotorrefractivos es el intenso campo eléctrico que debe aplicarse para orientar los cromóforos eficientemente, actualmente éste es de entre  $30$  y  $90 \text{ V}/\mu\text{m}$  (para muestras con espesor  $d = 105 \mu\text{m}$ ). Otro camino para inducir una reorientación molecular con un campo eléctrico involucra el uso de materiales con una anisotropía dieléctrica tal como los cristales líquidos. Contrariamente a los dipolos dispersos en polímeros amorfos, las

moléculas de cristales líquidos en mesofases pueden ser reorientados con mucho menores campos eléctricos: de unos pocos  $V/cm$  [82, 83]. Sin embargo, debido a la longitud de coherencia en el volumen de los cristales líquidos nemáticos, la resolución de estos materiales está limitada y la funcionalidad fotorrefractiva es baja para pequeños valores del espaciamiento de rejilla ( $< 5 \mu m$ ). Para combinar la alta resolución de los polímeros fotorrefractivos y los grandes cambios del índice de refracción asociados con la orientación inducida por el campo en cristales líquidos nemáticos, se han desarrollado los *cristales líquidos dispersos en polímeros fotorrefractivos* (PDLC's) [84-87]. Tales materiales se preparan dispersando dominios de cristales líquidos de forma casi esférica en una matriz sólida polimérica orgánica fotoconductor. Las propiedades necesarias para sensibilidad, fotoconductividad y de atrape (para formar el campo de carga espacial) las proporciona la matriz polimérica y, los cambios en el índice de refracción se generan por medio de las gotitas de cristal líquido como ilustramos en la figura 11.



**Figura 11.** Esquema y principios de diseño de cristales líquidos dispersos en polímeros fotorrefractivos (PDLC's).

**c) Diferencias entre materiales cristalinos inorgánicos y amorfos orgánicos.**

Además de la capacidad para formar películas delgadas con procesos multicapa compatibles de semiconductor para óptica integrada, los polímeros tienen propiedades físicas que son más favorables para el efecto fotorrefractivo en comparación con cristales inorgánicos. Aunque los materiales orgánicos tienen generalmente un índice de refracción menor que los materiales inorgánicos, poseen una alta figura de mérito y por lo tanto prometen mucho más. Para ilustrar esto, una figura de mérito frecuentemente usada para comparar materiales fotorrefractivos,  $Q = n^3 r / \epsilon$  (ver ec. (5)), está dada para las diferentes clases de materiales en la tabla 1. Esta figura de mérito no es un criterio de selección absoluta (más adelante hablaremos de otra) para fotorrefractividad debido a que hay tantas figuras de mérito como aplicaciones específicas, pero ésta da una buena idea sobre el potencial de los materiales orgánicos comparados con los inorgánicos. El número de trampas posibles en polímeros fotorrefractivos iguala esencialmente el número de entidades fotoconductoras haciendo posible la formación de un fuerte campo de carga espacial comparable al campo externo; el valor máximo está dado por la proyección del campo externo a lo largo del vector de rejilla ( $E_{sc} = E_{ext} \cos \phi$ ). La no-linealidad en cristales inorgánicos es una propiedad del volumen principalmente direccionada por la polarizabilidad iónica del material, grandes no-linealidades están entonces siempre acompañadas por las altas constantes dieléctricas de bulto, dando lugar a pequeñas variaciones de la comúnmente usada figura de mérito. En contraste, en materiales orgánicos, grandes no-linealidades y bajas constantes dieléctricas pueden ser obtenidas al mismo tiempo. La estructura periódica de los cristales fotorrefractivos inorgánicos no es afectada por ningún campo eléctrico, entonces, la respuesta PR se origina solamente por el efecto EO lineal. Contrariamente en polímeros PR conteniendo cromóforos no lineales, la no-linealidad de segundo orden se produce orientando los cromóforos (poling) y las propiedades del volumen, dependen fuertemente sobre las condiciones del poling.

En otras palabras, la no-linealidad puede ser continuamente ajustada con el campo de poling y asimismo, ser activada y desactivada.

**Tabla 1.** Propiedades de materiales EO y comparación de la figura de mérito  $n^3r/\epsilon$ . (Tomada de [23]).

Materiales	$\lambda$ (nm)	$r$ (pm/V)	$n$	$\epsilon$	$n^3r/\epsilon$ (pm/V)	Tiempo de respuesta (ms)	Tiempo de almacenaje (s)
<b>Inorgánicos</b>							
LiNbO <sub>3</sub>	600	$r_{33} = 31$	$n_e = 2.2$	32	10.3	1000	10 <sup>6</sup>
BaTiO <sub>3</sub>	500	$r_{42} = 1640$	$n_e = 2.4$	3600	6.3	300	30,000
GaAs	1060	$r_{12} = 1.43$	$n_e = 3.4$	12.3	4.6	< 0.05	0.0001
BSO	600	$r_{41} = 5$	$n = 2.54$	56	1.5	2	0.01
LiTaO <sub>3</sub>	600	$r_{33} = 31$	$n_e = 2.2$	45	7.3	–	–
KNbO <sub>3</sub>	600	$r_{42} = 380$	$n = 2.3$	240	19.3	–	–
InP	1060	$r_{41} = -1.34$	$n = 3.29$	12.5	3.8	< 0.05	0.0001
GaP	560	$r_{41} = 1.07$	$n = 3.45$	12	3.7	–	–
SBN	500	$r_{33} = 1340$	$n_e = 2.3$	3400	4.8	–	–
<b>Orgánicos</b>							
MNA	600	$r_{11} = 65$	$n_x = 2$	–	–	–	–
DCNP	600	$r_{33} = 82$	$n_x = 1.9$	–	–	–	–
			$n_z = 2.8$				
MNBA	500	$r_{11} = 50$		4	217	5,000	–
PPNA	600	$r \approx 15$	$n = 1.7$	3.7	20		
FDEANST: PVK:TNF	700	$r_{33} = 3.1$	$n = 1.7$	7	2.2	100	–
DMNPAA:PVK :ECZ:TNF	600	$r_{33} = 35$	$n = 1.75$	5.5	34.1	100	–

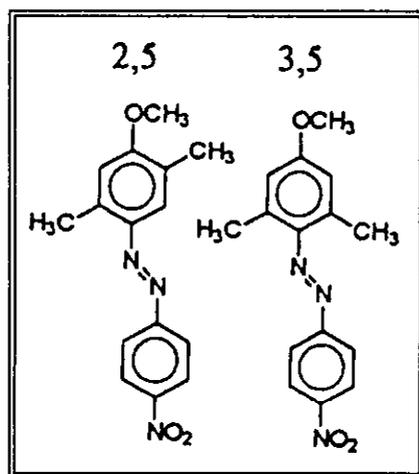
## CAPÍTULO 3. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

### 3.1- Preparación de las muestras.

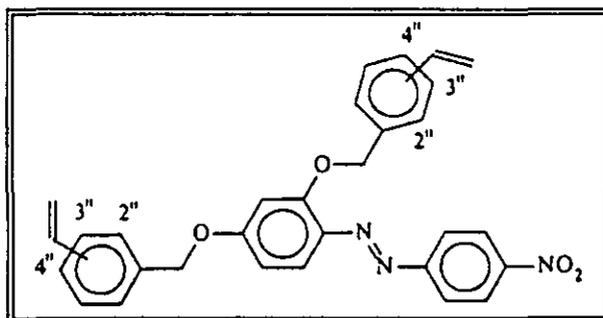
Todos los compuestos fotorrefractivos estudiados tuvieron un polímero anfitrión fotoconductor. La mayoría de los resultados fueron obtenidos con polímeros basados en el bien conocido fotoconductor poli(N-vinilcarbazol) (poly(N-vinylcarbazole)) (PVK), el cual fue ampliamente usado en los primeros modelos de fotocopiadoras [88]. También fue empleado el polímero inerte PTCB: poli(metilmetacrilato-co-triciclododecilmecrilato-co-N-ciclohexil maleimide-co-benzil metacrilato) (poly(methylmethacrylate-co-tricyclodecylmethacrylate-co-N-cyclohexyl maleimide-co-benzyl methacrylate)) que es una resina acrílica libre de birrefringencia [58]. En estado puro, PVK es un buen portador de huecos pero no tiene fotosensibilidad en el visible ó cercano infrarrojo. Así, la fotosensibilidad se proveyó dopando PVK con una pequeña cantidad de 2, 4, 7-trinitro-9-fluoronona (2, 4, 7-trinitro-9-fluorenone) (TNF) para el visible y de (2, 4, 7-trinitro-9-fluorenilidene)malonitrilo ((2, 4, 7-trinitro-9-fluorenylidene)malonitrile) (TNFDM) para el infrarrojo. Este último sensibilizador también se puede usar para el visible. Ambos componentes forman complejos de transferencia de carga (CT) con PVK lo cual se refleja en los cambios del espectro de absorción.

Las propiedades electro-ópticas (EO) fueron proporcionadas por cuatro diferentes cromóforos: 2,5-dimetil-4-(p-nitrofenilazo) anisol (2,5-dimethyl-4-(p-nitrophenylazo) anisole) (DMNPAA) (figura 12) [89], (4- [(4'-nitrofenil)azo)-1, 3-bis[(3'' o 4''-vinilbencil)oxy]benceno) ((4- [(4'-nitrophenyl)azo)-1, 3-bis[(3'' o 4''-vinylbenzyl)oxy]benzene)) (NPADVBB) (figura 13) [47], FTCN (cromóforo fluoro ciano-tolano) (figura 14) [85] y la molécula lineal de polieno (2-N, N-dihexilamino-7- dicianomethylidenil)-3, 4, 5, 6, 10-pentahidronaftaleno) (2-N, N-dihexylamino-7-dicyanomethylidenyl)-3, 4, 5, 6, 10-pentahydronaphthalene) (DHADC-MPN) ( figura 15) [51].

Al lado de estos compuestos EO también trabajamos con cristales líquidos dispersos en polímeros fotorrefractivos (PDLC's) [85, 86]. Finalmente, fue empleado un plastificador adicional para decrecer la temperatura de transición vítrea  $T_g$  cercana (ó más abajo de) la temperatura ambiente. El plastificador fue N-etilcarbazol (N-ethylcarbazole) (ECZ) ya que no decrece la fotoconductividad del material. Otro plastificador usado fue difenilisofthalato (diphenylisophthalate) (DIP) [58].



**Figura 12.** Estructura química del cromóforo DMNPAA (2,5 y 3,5).



**Figura 13.** Estructura química del cromóforo NPADVBB.

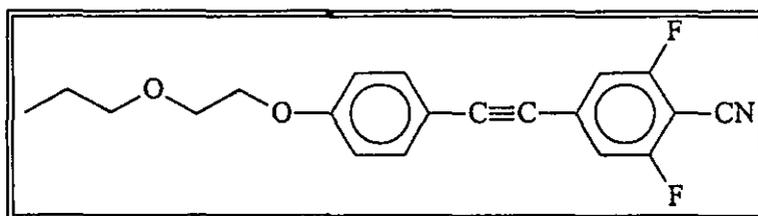


Figura 14. Estructura química de la molécula FTCN.

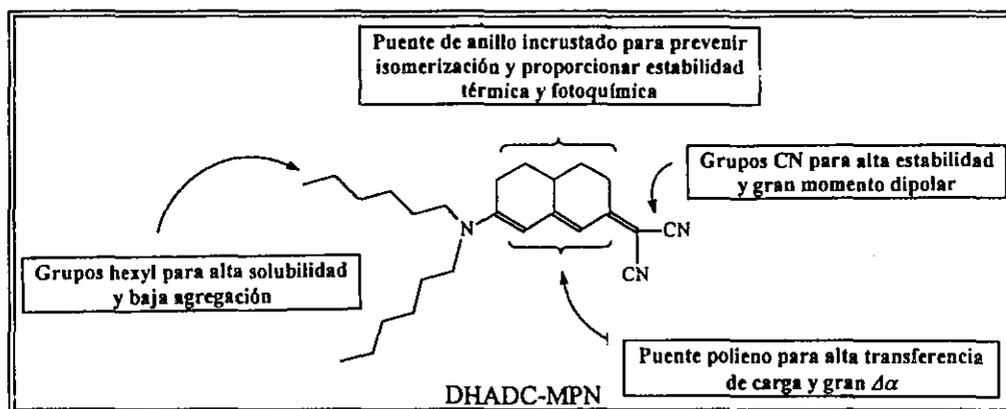


Figura 15. Estructura química y estrategia de diseño de la molécula DHADC-MPN.

Todos los componentes son disueltos en un solvente común (cloroformo ó THF: tetrahidrofurano) ó una mezcla de solventes (cloroformo y tolueno). Generalmente la solución se pasa a través de un filtro con una membrana de poros con un diámetro de  $0.2 \mu m$ ; luego, el solvente es evaporado en un evaporador giratorio. La mezcla se seca por  $2 h$  en un horno al vacío a  $75^\circ C$  y  $1000 Pa$ . Debe procurarse el extraer lo más posible del solvente ya que éste afecta la calidad de las muestras. Típicamente, mezclas con menos del  $1 \%$  en peso del solvente residual dan muestras de buena calidad. Después de extraer el solvente, el sólido resultante se coloca sobre una placa de vidrio, se calienta arriba de la temperatura de fusión del cromóforo, en este punto, el material se vuelve viscoso, luego se mezcla completamente, finalmente, se enfría

rápidamente a temperatura ambiente. Sin tal proceso de mezclado, el cromóforo presenta una separación de fase, es decir, no queda disuelto en la matriz polimérica, lo que conduce a un gran esparcimiento y pobre funcionalidad fotorrefractiva en las muestras. Cuando la mezcla está lista, se ponen pequeñas cantidades en placas de vidrio de  $1\text{ mm}$  de espesor; a estas placas se les colocan electrodos transparentes de óxido de indio-estaño (*ITO*). Luego, la placa de vidrio con el material se calienta sobre una placa por arriba del punto de fusión del cromóforo; se colocan bordes de vidrio calibrados de  $105$  (ó  $53$ )  $\mu\text{m}$  alrededor de esta placa y una segunda placa de vidrio del mismo espesor con otro electrodo transparente, se presiona sobre el tope de la muestra y se enfría rápidamente colocándola sobre una placa de metal a temperatura ambiente. Los soportes de vidrio aseguran que las placas sean paralelas y el espesor de la película uniforme. El resultado es una película gruesa de  $105$  (ó  $53$ )  $\mu\text{m}$  de buena calidad óptica. Se tiene mucho cuidado para evitar la formación de huecos dentro del material lo cual limitaría el máximo campo eléctrico que pudiera ser aplicado a las muestras, por último, éstas son selladas con adhesivo epoxy. Generalmente, las películas preparadas bajo este procedimiento son capaces de soportar valores del campo eléctrico por arriba de  $100\text{ V}/\mu\text{m}$  (alrededor de  $10\text{ kV}$  para un espesor de  $105\ \mu\text{m}$ ).

### **3.2- Técnicas de caracterización.**

El estudio de cualquier material fotorrefractivo empieza usualmente con la caracterización de las propiedades básicas para fotorrefractividad, es decir, fotoconducción y actividad electro-óptica (determinación de los coeficientes electro-ópticos [90, 91]). La caracterización de las propiedades fotoconductoras de un material fotorrefractivo dado, son importantes pues ellas controlan la formación del campo interno de carga espacial responsable para la modulación del índice de refracción a través del efecto electro-óptico [91]. Para conocer las propiedades fotoconductoras,

se pueden emplear varias técnicas. Una de ellas es la de medidas de corriente-voltaje bajo iluminación, donde se miden directamente las corrientes producidas en el material como función de la intensidad de la luz incidente y del campo eléctrico externo aplicado [90]. En polímeros, una técnica muy usual es la de “descarga” ampliamente empleada en el campo de la xerografía. Ésta se basa en mediciones del decaimiento del potencial superficial de una muestra bajo iluminación inicialmente cargada por descarga de corona (*corona discharge*) [92]. En este trabajo presentamos medidas de absorción óptica, de experimentos elipsométricos y de mezcla de Cuatro y Dos Ondas.

#### **a) Medidas de absorción óptica lineal.**

Las medidas de absorción fueron realizadas en un espectrómetro Cary 5. Las muestras fueron en su mayoría de  $105 \mu\text{m}$  de espesor aunque también se trabajó con muestras de  $53 \mu\text{m}$  contenidas entre dos placas de vidrio con los electrodos de indio-estaño sobre éstas. Los espectros fueron obtenidos usando luz no polarizada.

Para extender la sensibilidad de los materiales fotorrefractivos a longitudes de onda más grandes que  $633 \text{ nm}$ , se sustituyó el sensibilizador TNF por TNFDM. Similarmente al TNF, el TNFDM forma complejos de transferencia de carga con las entidades de carbazol, pero debido al carácter más fuerte de separación de electrones del grupo dicianovinil (dicyanovinyl) de TNFDM comparado con el grupo carbonil (carbonyl) de TNF (ver figura 16), la absorción del complejo de transferencia de carga está corrida a energías más bajas. En la figura 17 tenemos el espectro de absorción del cromóforo NPADVBB dopado con PVK. La absorción muestra un máximo en  $\lambda = 405 \text{ nm}$ .

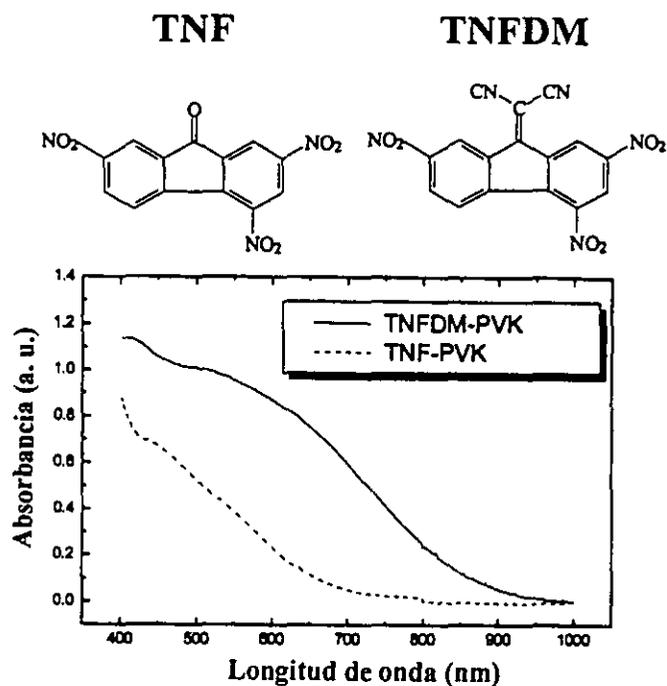


Figura 16. Fórmulas moleculares y acrónimos de los fotosensibilizadores TNF y TNFDM así como sus espectros de absorción con PVK.

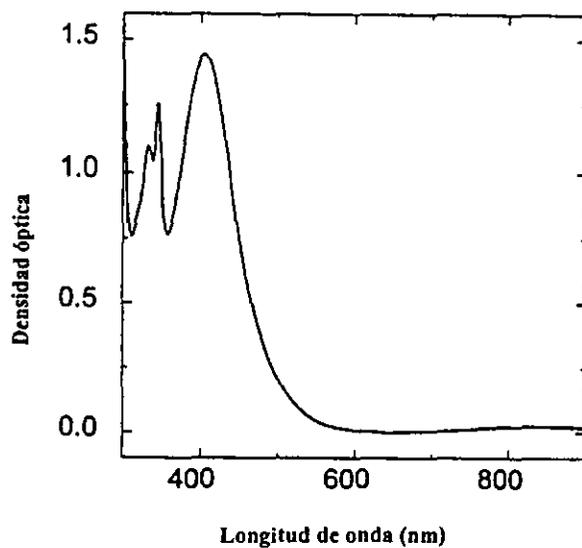
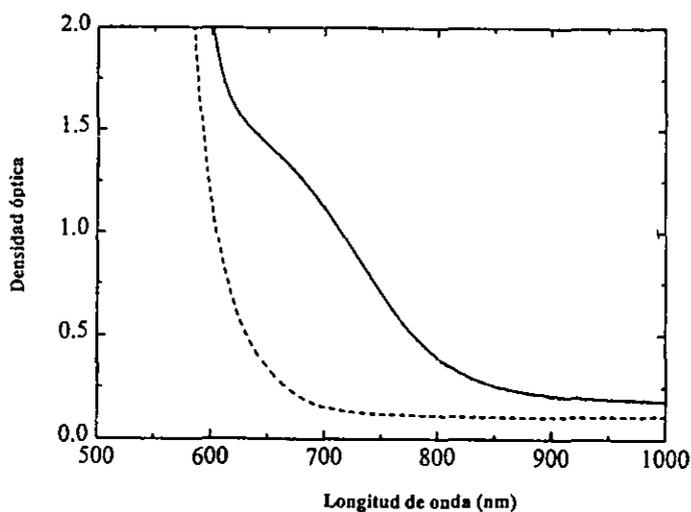


Figura 17. Densidad óptica de una muestra de NPADVBB con PVK. Hay un máximo en  $\lambda = 405 \text{ nm}$ .

La densidad óptica del polímero NPADVBB:PVK:ECZ 39:39:20 % en peso con 2 % de TNF y TNFDM es mostrada en la figura 18:



**Figura 18.** Densidad óptica de NPADVBB:PVK:ECZ:TNF 39:39:20:2 % en peso (línea punteada) y NPADVBB:PVK:ECZ:TNFDM 39:39:20:2 % (línea continua). El espesor de las muestras fue  $d = 105 \mu\text{m}$ .

Las muestras absorben por arriba de 600 y 800 nm debido a la presencia de NPADVBB. Para la muestra con 2 % en peso de TNF, la absorción coincide principalmente con la absorción del cromóforo (ver figura 17) excepto en el margen de longitud de onda de 600 a 700 nm. El espectro de la muestra dopada con TNFDM al 2 % presenta un hombro desde un poco más de 600 hasta 900 nm debido a la transición de transferencia de carga. El desnivel en ambas muestras es provocado por la reflexión en las interfaces aire-vidrio-polímero. En la figura 19 vemos las estructuras moleculares de DIP y PTCB; en la figura 20 observamos el espectro de absorción de cuatro muestras, de arriba hacia abajo 1) DHADC-MPN:PTCB:TNFDM 40:59:1 %, 2) DHADC-MPN:PTCB:DIP:TNFDM 37.6:49.7:12.1:0.6 %, 3) DHADC-MPN:PTCB:DIP:TNFDM 37.6:49.7:12.5:0.18%, 4) DHADC-MPN:PTCB:DIP 37.4:50.3:12.3 % en peso.

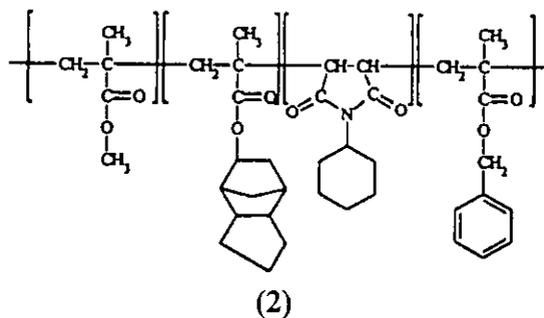
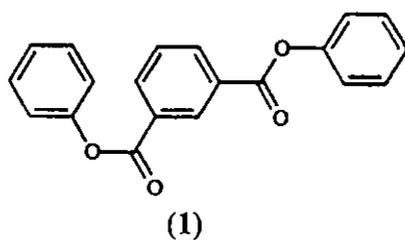


Figura 19. Fórmulas moleculares y acrónimos: 1) DIP, 2) PTCB.

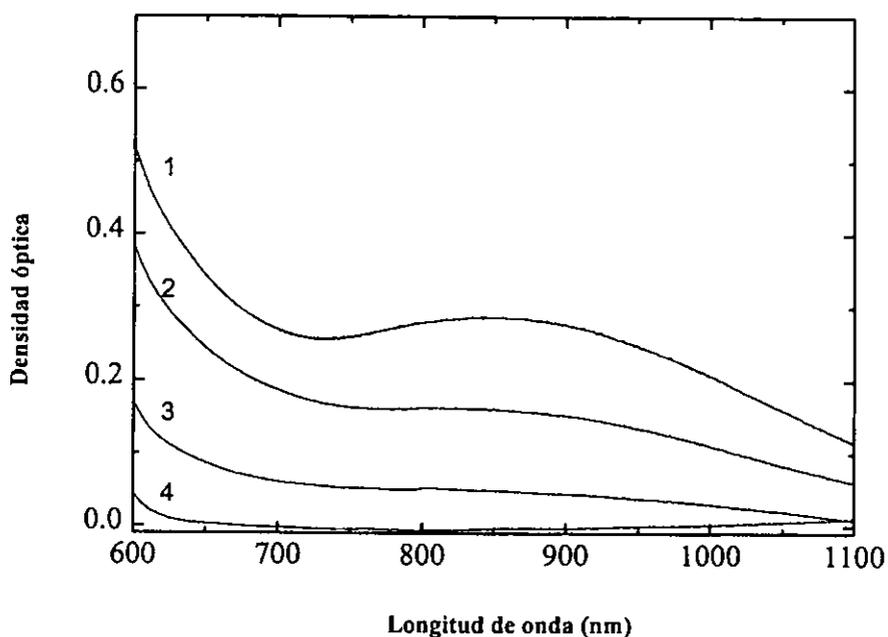


Figura 20. Densidad óptica de las cuatro muestras: 1) DHADC-MPN:PTCB:TNFDM 40:59:1 %, 2) DHADC-MPN:PTCB:DIP:TNFDM 37.6:49.7:12.1:0.6 %, 3) DHADC-MPN:PTCB:DIP:TNFDM 37.6:49.7:12.5:0.18%, 4) DHADC-MPN:PTCB:DIP 37.4:50.3:12.3 % en peso.

En estas muestras se usó el polímero inerte PTCB. Como plastificador se empleó difenil-isoftalato: DIP (ver figura 19). Como podemos ver en la figura 20, la adición de pequeñas cantidades de TNFDM resulta en un incremento en la absorción a longitudes de onda más grandes. Puesto que individualmente TNFDM y DHADC-MPN no absorben a estas longitudes de onda, atribuimos esta absorción a la formación de un complejo de transferencia de carga entre estas moléculas.

La molécula FTCN es altamente transparente y tiene un máximo de absorción alrededor de 342 nm como se ve en la figura 21. Potencialmente, los polímeros fotorrefractivos dopados con esta molécula pueden ser sintetizados para funcionar desde 400 nm hasta el cercano infrarrojo.

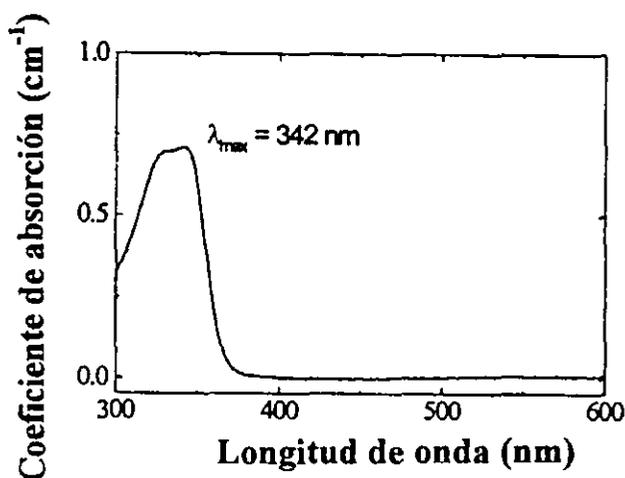


Figura 21. Espectro de absorción de FTCN en cloroformo ( $10^{-5} M$ ).

#### b) Experimentos elipsométricos dependientes de la frecuencia.

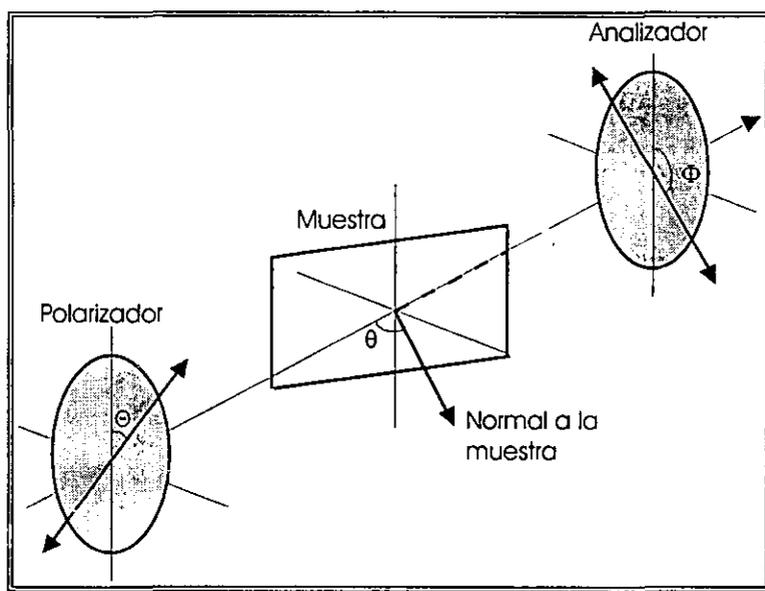
Las propiedades ópticas no-lineales de segundo orden en polímeros fotorrefractivos son proporcionadas por la orientación de los cromóforos ONL. Tal orientación conduce a la anisotropía del índice de refracción del compuesto [93]. Debido a que la orientación es inducida en tiempo real por el campo aplicado para polímeros con baja temperatura de transición vítrea  $T_g$ ,

las contribuciones del efecto EO lineal (Pockels) y la anisotropía inducida por el campo para la birrefringencia del material, se combinan. Para caracterizar las propiedades ópticas de los cromóforos con aplicaciones fotorrefractivas, se empleó una técnica elipsométrica dependiente de la frecuencia [94, 95] que permite la determinación simultánea de las contribuciones lineal (birrefringencia), de segundo orden (Pockels) y de tercer orden (Kerr) [96] ó, a nivel molecular, usando el modelo de Gas Orientado, los parámetros moleculares  $\Delta\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  respectivamente, con  $\Delta\alpha$  la anisotropía de la polarizabilidad molecular,  $\beta$  la primera hiperpolarizabilidad y  $\gamma$  la segunda hiperpolarizabilidad. En general, las técnicas elipsométricas hacen uso de las ecuaciones de Fresnel y de la ley de Snell para relacionar los cambios en la polarización de haz de luz con el índice de refracción y/o espesor de una película de un material óptico. Recordemos que en las ecuaciones de Fresnel tenemos los coeficientes de amplitud de la luz reflejada y transmitida sobre la incidencia a una superficie definida por la interfase entre dos medios; estas ecuaciones son [97]:

$$\begin{aligned}
 \frac{E_s''}{E_s} = r_s &= \frac{n_0 \cos \theta_0 - n_1 \cos \theta_1}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1} \\
 \frac{E_p''}{E_p} = r_p &= \frac{n_1 \cos \theta_0 - n_0 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1} \\
 \frac{E_s'}{E_s} = t_s &= \frac{2n_0 \cos \theta_0}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1} \\
 \frac{E_p'}{E_p} = t_p &= \frac{2n_0 \cos \theta_0}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1}
 \end{aligned} \tag{49}$$

donde  $E$  denota la amplitud del campo eléctrico,  $s$  y  $p$  se refieren a las componentes de polarización del campo eléctrico, las comillas y la comilla se refieren a las componentes reflejada y transmitida del campo respectivamente,  $n_0$  y  $n_1$  denotan los índices de refracción de los medios incidente y transmitido respectivamente. Las ecuaciones (49) en conjunto con la ley de Snell,

permiten determinar el índice de refracción y espesor de una película de material óptico mediante medidas del estado de polarización del haz reflejado y transmitido realizadas a distintos ángulos de incidencia. Esta técnica elipsométrica es la más común y es empleada en los elipsómetros disponibles comercialmente. La elipsometría es también usada para medir cambios en el índice de refracción de un material electro-óptico bajo un campo eléctrico aplicado; esto se comentará en los siguientes párrafos. El dispositivo elipsométrico dependiente de la frecuencia empleado para las medidas de la modulación del índice, se esquematiza en la figura 22. Esta técnica se basa en medir el cambio en la transmisión de un haz de luz polarizada linealmente que se propaga a través del polímero fotorrefractivo colocado entre dos polarizadores cruzados (polarizador y analizador).



**Figura 22.** Esquema del dispositivo para las medidas elipsométricas *dc* simples.

Un campo eléctrico periódico induce cambios del índice de refracción a lo largo de los ejes ordinario y extraordinario (índices de refracción  $n_o$  y  $n_e$ ) del elipsoide de índices, modificando las fases relativas de las componentes *s* y *p* (vertical y horizontal con respecto al piso del laboratorio)

y conduce a una intensidad modulada que se detecta después del analizador. Su expresión es [94, 96]:

$$I_m(\lambda) = \frac{\pi d I_i}{\lambda G(\lambda)} \Delta n(\lambda) \quad (50)$$

donde  $d$  es el espesor de la muestra,  $I_i$  es el máximo cambio de intensidad medido después del analizador cuando la fase relativa entre las componentes  $s$  y  $p$  de la polarización se cambia de  $0$  a  $\pi$  con un compensador de Soleil-Babinet ( $I_i = 0$  para una fase relativa igual a  $0$  [96]),  $\lambda$  es la longitud de onda y:

$$G(\lambda) = \left[ \frac{n(n^2 - \text{sen}^2 \theta)^{\frac{1}{2}}}{\text{sen}^2 \theta} \right] \quad (51)$$

es un factor geométrico donde  $\theta$  es el ángulo de inclinación (ver figura 22) de la muestra y  $n = n(\lambda)$  es el índice de refracción promedio dependiente de la longitud de onda. En la aproximación lineal del modelo de Gas Orientado y cuando se supone la simetría de Kleinman (lejos de cualquier resonancia electrónica del cromóforo) para el tensor de susceptibilidad de segundo orden ( $\chi^{(2)}$ ), la modulación del índice de refracción puede ser escrita como [94, 96]:

$$\Delta n(\lambda) = \frac{2\pi}{n(\lambda)} \left[ \frac{3}{2} B(\lambda) E_p^2 + \frac{4}{3} C(\lambda) E_p E_T + 2D(\lambda) E_T^2 \right] \quad (52)$$

con:  $B(\lambda) = \frac{2}{45} N f_\infty(\lambda) f_0^2(\lambda) \Delta \alpha(\lambda) \left( \frac{\mu_0}{kT} \right)^2 \quad (53)$

$$C(\lambda) = N f_0^2(\lambda) f_\infty^2(\lambda) \frac{\beta(\lambda) \mu_0}{5kT} \quad (54)$$

$$D(\lambda) = N f_0^2(\lambda) f_\infty^2(\lambda) \frac{\gamma(\lambda)}{5} \quad (55)$$

donde  $\mu_0$  es el valor no direccionado del momento dipolar,  $N$  la densidad de cromóforos por  $cm^3$ ,  $f_0(\lambda) = \varepsilon(\Omega)(n^2 + 2) / [2\varepsilon(\Omega) + n^2]$  (ver ec. (26)) y  $f_\infty(\lambda) = (n^2 + 2)/3$  (ver ec. (27)) son los factores de corrección de campo local de Onsager y Lorentz-Lorentz respectivamente,  $\varepsilon(\Omega)$  es la constante dieléctrica a baja frecuencia.  $E_T$  es el campo total:  $E_T = E_{DC} + E_C \text{sen}(2\pi\Omega t)$  y  $E_P$  el campo de poling. En el límite de baja frecuencia, el campo de poling  $E_P$  es el campo aplicado total  $E_T$ ; en el límite de alta frecuencia,  $E_P$  es sólo  $E_{DC}$  ya que las moléculas no pueden seguir el campo AC ( $E_{AC} = E_C \text{sen}(2\pi\Omega t)$ ). Para determinar los parámetros moleculares  $\Delta\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , se miden los valores de la intensidad transmitida a la frecuencia  $\Omega$  del campo AC aplicado y en el segundo armónico  $2\Omega$  para diferentes valores de la frecuencia  $\Omega$ . De estas medidas los coeficientes moleculares pueden ser determinados independientemente [94, 95]. Para obtener valores numéricos de las cantidades moleculares mencionadas mediante las medidas de intensidades moduladas en cada longitud de onda [51], el índice de refracción  $n(\lambda)$  y la constante dieléctrica a baja frecuencia  $\varepsilon(\Omega)$  son cuidadosamente caracterizadas. La dispersión del índice de refracción se ajusta empleando la bien conocida ecuación de dispersión de Sellmeir [98]:

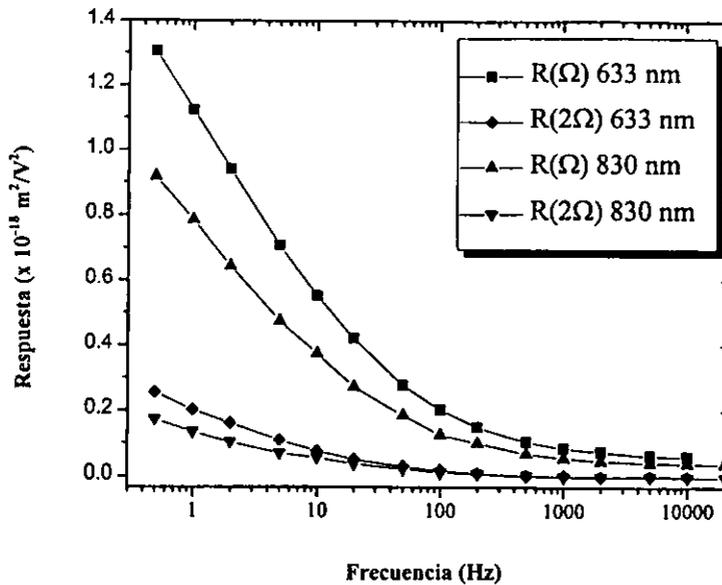
$$n^2 - 1 = a + \frac{b}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (56)$$

Los efectos orientacionales resultantes observados en polímeros con baja  $T_g$  han conducido a una nueva figura de mérito ( $FOM$ ) para la optimización de los mismos a nivel molecular de acuerdo con el modelo de Gas Orientado [23, 94, 99]:

$$FOM = \frac{2}{9k_B T} \Delta\alpha\mu^2 + \beta\mu \quad (57)$$

donde  $k_B T$  es la energía térmica a temperatura ambiente. Esta  $FOM$  es proporcional a la amplitud de la modulación del índice de refracción y da un criterio de diseño de cromóforos para

aplicaciones fotorrefractivas en donde se toma en cuenta tanto la contribución electro-óptica ( $\beta$ ), así como la contribución birrefringente ( $\Delta\alpha$ ) que mejora significativamente la modulación total del índice. Siguiendo esta estrategia de diseño para la molécula activa del colorante dopante (cromóforo), se ha desarrollado un nuevo polímero fotorrefractivo: DHADC-MPN:PVK:ECZ:TNFDM con un nivel sin precedentes en sus cualidades PR [51]. De este último hablaremos en el capítulo 4. La modulación total del índice de refracción como una función de la frecuencia del campo aplicado se determinó por medio de medidas elipsométricas [94, 96, 100]. La respuesta elipsométrica de una muestra conteniendo el cromóforo NPADVBB a 633 y 830 nm la tenemos en la figura 23.



**Figura 23.** Respuesta elipsométrica como una función de la frecuencia para NPADVBB:PVK:ECZ:TNF 39:39:20:2 % en peso.

La respuesta fundamental y la armónica son más bajas a 830 nm que a 633 nm. Las constantes moleculares de NPADVBB que fueron determinadas de estas curvas (usando el modelo de Gas Orientado) son:  $\Delta\alpha(633) = (2.5 \pm 0.5) \times 10^{-23} \text{ esu}$ ;  $\Delta\alpha(830) = (1.7 \pm 0.4) \times 10^{-23} \text{ esu}$ ;  $\beta(633) = (60 \pm 11) \times 10^{-30} \text{ esu}$  y  $\beta(830) = (43 \pm 9) \times 10^{-30} \text{ esu}$  [47]. La disminución en las constantes

ópticas al ir de  $633\text{ nm}$  a  $830\text{ nm}$  se atribuye a la dispersión en los coeficientes ópticos conforme la longitud de onda medida se mueve más allá del máximo de absorción del polímero ( $405\text{ nm}$  en NPADVBB:PVK:ECZ:TNF 39:39:20:2 % en peso, ver figura 18).

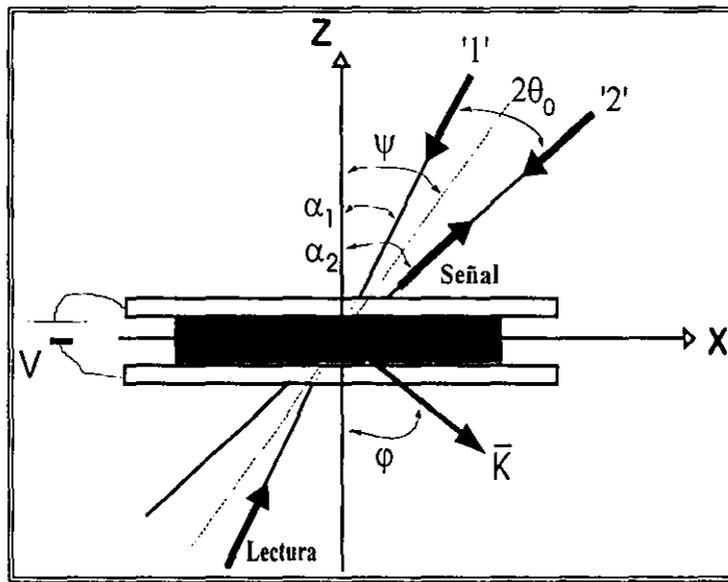
De las medidas previas para el cromóforo DMNPAA a  $830$  y  $675\text{ nm}$  [95, 100] se pueden extrapolar las constantes moleculares a  $633\text{ nm}$  [94], estos valores son:  $\Delta\alpha(633) = 4.2 \times 10^{-23}\text{ esu}$  y  $\beta(633) = 130 \times 10^{-30}\text{ esu}$ . El valor del momento dipolar en el estado base de NPADVBB ( $7.4 \times 10^{-18}\text{ esu}$ ) es significativamente más grande que el de DMNPAA ( $5.5 \times 10^{-18}\text{ esu}$ ) lo cual conduce a una figura de mérito ligeramente más grande para NPADVBB:  $\text{FOM}(\text{DMNPAA}, 633\text{ nm}) = 7.6 \times 10^{-45}\text{ esu}$  y  $\text{FOM}(\text{NPADVBB}, 633\text{ nm}) = 7.9 \times 10^{-45}\text{ esu}$ .

### c) Mezcla de Cuatro Ondas (*FWM*).

El mezclado de Cuatro Ondas (*FWM*) es el método más comúnmente usado para medir la eficiencia de difracción de la rejilla de índices de refracción generada en un material fotorrefractivo. Debido a que varios procesos físicos pueden producir rejillas de índices de refracción en un material por medio de rejillas de intensidad de luz, tales como la fotoisomerización, el fotoblanqueado (*photobleaching*) y los gradientes térmicos, es necesario verificar que la eficiencia de difracción observada por medio de la técnica de mezcla de Cuatro Ondas es en efecto debida al efecto fotorrefractivo; con este fin, estas medidas se complementan con las del método de acoplamiento de Dos Ondas (*2BC*) (siguiente sección) en donde se demuestra la transferencia de energía asimétrica entre dos haces de luz coherentes interfiriendo, probando así que la rejilla de índices de refracción está corrida con respecto al patrón de intensidad.

La técnica de mezcla de Cuatro Ondas [101] involucra cuatro haces ópticos, tres de los cuales son enviados al material óptico no-lineal donde se traslapan y generan un cuarto haz. Dos haces son

llamados de escritura pues ellos “escriben” una rejilla de índices de refracción. El tercer haz es llamado el haz de prueba (ó lectura) ya que éste “prueba” (ó “lee”) la rejilla de índices generada por los dos haces de escritura. El cuarto haz, llamado el haz de señal, es la parte del haz de prueba que es difractado por la rejilla de índices. En la figura 5 (ver también sección 2.3) se ilustra la geometría de esta técnica; los haces de escritura están denotados por '1' y '2', el haz de prueba se muestra contrapropagándose con el haz de escritura '1'. En los experimentos de mezcla de Cuatro Ondas, el grabado actual de las rejillas de índices de refracción es realizado y probado, demostrando la habilidad del medio para servir como un material holográfico. Debido a la versatilidad de la técnica de *FWM*, es posible medir la amplitud de las rejillas de índice grabadas, las propiedades de polarización y el tiempo de respuesta del material.



**Figura 5.** Geometría del mezclado de *Cuatro Ondas (FWM)*: grabado de una rejilla de índices y lectura de la misma en un polímero fotorrefractivo. El polímero está prensado entre dos placas de vidrio con electrodos transparentes.

Durante el experimento se controla la intensidad de los haces incidentes sobre la muestra, la visibilidad del patrón de franjas, el espaciamiento de franjas (ó de rejilla), la polarización de los

haces de escritura y lectura y demás. Las dependencias sobre estos parámetros experimentales proporcionan una útil comparación de los mecanismos físicos en la respuesta fotorrefractiva de nuevos polímeros multifuncionales. La esquematización del dispositivo experimental se muestra en la figura 24. Las fuentes láser empleadas fueron: un láser de *He-Ne* de  $4 \text{ mW}$  ( $633 \text{ nm}$ ) y un láser de *diodo* Sharp de  $30 \text{ mW}$  ( $830 \text{ nm}$ ). El divisor de haz *BS1* proporciona el haz de lectura. La salida de la fuente láser se divide en dos partes por el polarizador-divisor de haz *PBS2* para formar los haces de escritura los cuales son proyectados en la muestra, por el sistema de lentes fotográfico *L4* de  $85 \text{ mm}$ . El tamaño del punto sobre la muestra es de entre  $400$  y  $800 \mu\text{m}$  a incidencia normal y la densidad de potencia promedio usualmente es  $< 1 \text{ W/cm}^2$  en experimentos de mezcla de Cuatro Ondas (a incidencia normal). Los haces interfieren en la muestra para crear un patrón de franjas. El ángulo de cruce de los haces de escritura se controla por la separación entre los mismos, cuando ellos son paralelos, que se ajusta mediante los espejos *M4* y *M5*. La variación del ángulo de cruce es:  $11^\circ < 2\theta_{ext} < 40^\circ$ . La razón entre las intensidades de los haces de escritura (control del contraste de franja) se ajusta con la placa de media onda *RP1* y el polarizador-divisor de haz *PBS2* sin cambiar la potencia total de los haces de escritura. La rejilla de índices *PR* grabada en el material se lee por un débil haz de prueba (atenuado con un filtro de densidad neutra) contrapropagándose con el haz de escritura '*I*' (figura 5). El haz de prueba se proyecta en la muestra por las lentes *L1* y *L5* (esta última, es un sistema fotográfico de lentes de  $85 \text{ mm}$ , igual que *L4*). El diámetro del haz de lectura sobre la muestra, se controla con estas lentes y es siempre más pequeño que el de los haces de escritura para asegurar completa difracción. Típicamente la densidad de potencia del haz de lectura sobre la muestra es  $\sim 1 \text{ mW/cm}^2$  (es decir, de  $500$  a  $1000$  veces menos intenso que cualquiera de los haces de escritura). El espejo móvil *M7* sirve para ajustar la condición de Bragg del haz de lectura (contrapropagar este haz con uno de los



eléctrico se aplica perpendicularmente a la superficie de la muestra (a lo largo del eje  $Z$  de la figura 5). Como ya mencionamos en la sección 2.3 del capítulo 2, para tener un coeficiente electro-óptico efectivo no nulo y una componente del campo externo a lo largo del vector de rejilla  $\vec{K}$  del patrón de luz para facilitar la deriva de los portadores de carga, los experimentos se realizan en una geometría inclinada (ver ecuaciones (38)-(39) y (41)-(42)). Al incrementar el ángulo de inclinación  $\psi_{ext}$  se logran modulaciones del índice de refracción más grandes y consecuentemente mayores eficiencias de difracción. Se ha encontrado que un ángulo  $\psi_{ext} = 60^\circ$  [102] es adecuado en el sentido de que se tiene una buena proyección del campo eléctrico externo sobre el vector de onda de la rejilla y se evita una incidencia muy oblicua de los haces láser sobre la superficie de la muestra. El índice de refracción de la mayoría de las muestras estudiadas ( $n = 1.68 - 1.77$ ) fue medido por experimentos elipsométricos [94]. Los ángulos dentro del material fueron calculados de los ángulos externos usando la ley de Snell (ver ec. (31)). En lo siguiente, todos los ángulos están definidos dentro del material a menos que se denoten por el subíndice “*ext*” para externos. El ángulo externo entre los haces de escritura fue de  $20.5^\circ$  con lo que se tuvo un espaciamiento de rejilla (ver ec. (30)), de entre 3 y 4  $\mu\text{m}$ . Las dos placas retardadoras (placas de media onda)  $RP1$  y  $RP2$  en la trayectoria de los haces de escritura y un polarizador en el camino del haz de lectura, proporcionan control sobre la polarización. Los experimentos de mezcla de Cuatro Ondas son usualmente realizados con polarización “*s*” para los haces de escritura y polarización “*p*” ó “*s*” para el haz de lectura. En la figura 25 vemos una fotografía del dispositivo óptico descrito.

#### **i) Obtención de datos.**

Durante la adquisición de datos, las potencias del haz difractado, el haz de prueba transmitido y los haces de escritura transmitidos se monitorean mediante fotodetectores. La señal de ellos pasa

por el chopper a una frecuencia de  $675\text{ Hz}$  y se envía a amplificadores lock-in (Standford). El campo eléctrico aplicado se controla con una computadora y en la misma se colectan los datos de las señales provenientes de los lock-in, esto se realiza simultáneamente. La adquisición de datos y el control sobre la fuente de potencia de alto voltaje es realizado empleando *instrumentación virtual* a través del programa *LabView, National Instruments*. Los datos se guardan



**Figura 25.** Fotografía del dispositivo empleado para las medidas de mezcla de Cuatro Ondas, Dos Ondas y tiempo de grabado-borrado de una rejilla fotorrefractiva.

automáticamente en el programa *Origin*. El número de datos es en promedio de  $300$  puntos por curva, adquiridos en un tiempo de  $25$  minutos.

**ii) Análisis de datos.**

La eficiencia de la difracción de la luz  $\eta$  se calcula por definición como:

$$\eta = \eta_{real} = \frac{I_{difr}}{I_{prueba}} \quad (58)$$

donde  $I_{difr}$  es la intensidad de la señal difractada e  $I_{prueba}$  es la intensidad del haz de prueba antes de entrar a la muestra. Esta es la eficiencia de difracción externa o real ( $\eta_{real}$ ) en donde se está tomando en cuenta las pérdidas de energía por absorción y reflexión ( $\eta_{real}$  siempre es menor que 1) (es posible incrementar el máximo valor de  $\eta$  empleando películas antirreflectantes en las placas de vidrio conteniendo *ITO*, pero hasta el momento no se ha realizado). También se emplea la eficiencia de difracción normalizada ó interna definida como:

$$\eta = \eta_n = \eta_{int} = \frac{I_{difr}}{I'_{prueba}} \quad (59)$$

donde  $I'_{prueba}$  es la intensidad del haz de prueba transmitido a campo eléctrico cero. Nótese que esta cantidad puede llegar casi a la unidad cuando se tiene prácticamente difracción total como ocurre en varios de los polímeros fotorrefractivos actuales [47, 50, 51, 58]. La relación entre  $\Delta n$  creado dentro del material y  $\eta$  en la geometría de la figura 6 está dada por el modelo de Ondas Acopladas de Kogelnik [9]. Como ya vimos en la sección 2.3, este modelo describe la difracción sobre rejillas dieléctricas bajo las siguientes suposiciones: 1) Se ignoran las condiciones de frontera reduciendo el problema a la propagación sobre un medio infinito y 2) Los órdenes de difracción más altos son ignorados también. Bajo estas suposiciones, la solución para la eficiencia de difracción está dada por las ecuaciones (32) y (33):

$$\eta = \exp\left[\frac{-\alpha d}{2}\left(\frac{1}{c_i} + \frac{1}{c_d}\right)\right] \frac{\sqrt{\text{sen}^2(\nu^2 - \xi^2)}}{\left(1 - \frac{\xi^2}{\nu^2}\right)} \quad (32)$$

$$\text{con } \nu = \frac{\pi \Delta n d}{\lambda \sqrt{c_i c_d}} \hat{e}_i \cdot \hat{e}_d, \quad \xi = \frac{\alpha d}{4} \left( \frac{1}{c_i} - \frac{1}{c_d} \right) \quad (33)$$

Las propiedades del medio, tal como su clase de simetría y su  $T_g$  en el caso de polímeros *poled*, así como los parámetros externos, tal como la orientación relativa del campo eléctrico externo y el eje óptico del medio, determinan el cambio en el tensor de impermeabilidad dieléctrica  $\Delta \epsilon_\infty$  conduciendo a una eficiencia de difracción dependiente de la polarización (ver ecuaciones (32) y (33)). La ec. (32) no incluye completamente las interacciones dinámicas entre los haces de escritura, el de prueba y las ondas difractadas en el mezclado de Cuatro Ondas. No obstante, ella proporciona una aproximación conveniente, aceptable para la mayoría de los casos estudiados. Recordemos nuevamente que para la geometría de la figura 5, se obtiene una versión simplificada de la ec. (32) [47, 48]:

$$\eta \approx \text{sen}^2 \left( \frac{\pi \Delta n d}{\lambda \cos \psi_{\text{int}}} \right) \quad (35)$$

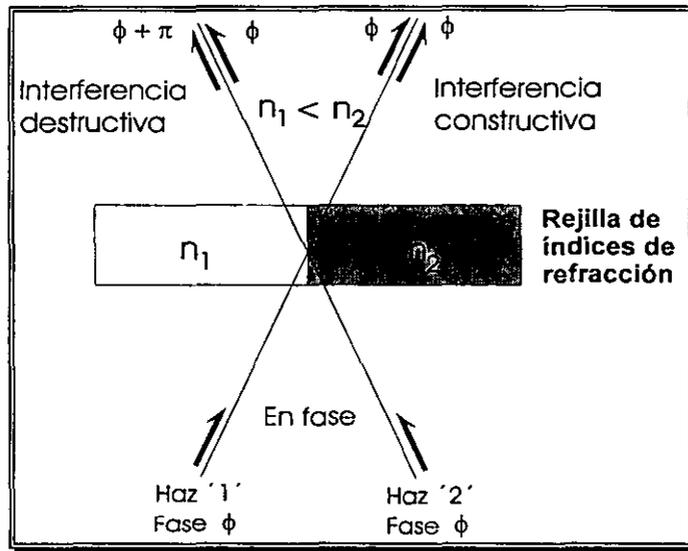
Donde  $\psi_{\text{int}}$  es el ángulo de inclinación dentro de la muestra. Para minimizar la influencia de los efectos dinámicos, los haces de escritura en el mezclado de Cuatro Ondas, se mantienen con polarización “s” lo cual da menores distorsiones de la rejilla creada en el material.

#### **d) Acoplamiento de Dos Ondas (TBC).**

Como ya mencionamos, el origen no-local del efecto PR se manifiesta asimismo en un corrimiento de fase entre la rejilla de índices grabada y el patrón de interferencia de luz que ésta crea, posibilitando el acoplamiento de Dos Ondas (TBC ó 2BC). Fenómenos tales como fotoisomerización, fotoblanqueado y rejillas térmicas son todos efectos locales [95]. El origen del intercambio de energía en los experimentos de 2BC puede describirse cualitativamente como sigue: Consideremos dos haces de luz coherentes que inciden sobre una rejilla de índices de

refracción creada por ellos, la cual tiene el mismo periodo que el patrón de interferencia originado por los dos haces coherentes pero que está corrido por un cuarto del mismo (figura 26).

En la interfase de los dos índices de la rejilla, los dos haces serán parcialmente reflejados. Si  $n_1 < n_2$ , el haz '1' tendrá un corrimiento de fase de  $\pi$  radianes después de la reflexión mientras que el haz '2' no sufrirá ningún cambio en fase. Como un resultado, después de la transmisión a través



**Figura 26.** Intercambio de energía entre dos haces mediante difracción por una rejilla corrida en fase.

de la interfase, la intensidad del haz '1' se incrementará debido a la interferencia constructiva con el haz reflejado '2' e inversamente, el haz '2' se cancelará por interferencia destructiva. El resultado neto es el intercambio de energía entre los dos haces. Como se sigue de este cuadro cualitativo, el corrimiento de fase es el elemento necesario del acoplamiento de Dos Ondas. Así, la observación de transferencia de energía es usualmente considerada una prueba de la naturaleza PR de las rejillas grabadas ya que este es prácticamente el único mecanismo no local de la modulación del índice de refracción por luz.

Las potencias de los haces de escritura transmitidos (para polarización "p") son monitoreadas como función del campo aplicado para obtener la constante ó factor de ganancia  $\Gamma$ .

Una expresión general para  $\Gamma$  puede ser obtenida de la autodifracción dinámica de la teoría de Kukhtarev en un medio fotorrefractivo y está dada por [102, 103]:

$$\Gamma d = \cos\alpha_1 \ln \left[ \frac{I'_1(I_2 \neq 0)}{I'_1(I_2 = 0)} \right] - \cos\alpha_2 \ln \left[ \frac{I'_2(I_1 \neq 0)}{I'_2(I_1 = 0)} \right] \quad (60)$$

donde  $d$  es el espesor de la muestra;  $I_1, I_2$  e  $I'_1, I'_2$  son las intensidades incidentes y transmitidas de los haces de escritura '1' y '2';  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  están definidas en la figura 5. El factor  $d/\cos\alpha_1$  es la longitud del camino del haz amplificado a través de la muestra. El signo de  $\Gamma$  depende de la dirección del corrimiento de fase de la rejilla de índices con respecto al patrón de franjas y del signo de  $\Delta n$  (ver figura 26, y ec. (46)) y esto está determinado, entre otros factores, por la polaridad del campo eléctrico. La dirección de transferencia de energía depende del signo de  $\Gamma$ . En la configuración mostrada en la figura 6a, el signo del coeficiente electro-óptico efectivo para la polarizaciones "s" y "p" cambia cuando la muestra se rota  $180^\circ$  [23]. De acuerdo a la ec. (29), el ángulo  $\varphi$  llega a ser  $\varphi - \pi$ . El cambio en el signo del coeficiente electro-óptico efectivo resulta en un cambio en el signo del coeficiente de ganancia (el signo en el factor de polarización  $e_1 \cdot e_2^*$  de la ec. (46) permanece sin cambio) y la dirección de transferencia de energía se invierte; este comportamiento, llamado transferencia de energía asimétrica, es la prueba de la naturaleza fotorrefractiva de una rejilla. En polímeros con baja temperatura de transición vítrea, el eje Z del laboratorio está señalando en la dirección del campo aplicado. Así, cambiando la polaridad del campo de poling equivale a una rotación de la muestra por  $180^\circ$ . Como un resultado, la dirección de transferencia de energía cambia cuando la polaridad del campo aplicado se invierte. Aunque la determinación del signo absoluto del cambio del índice  $\Delta n$  no es posible conocerlo sólo de los experimentos de TBC, es posible determinar el signo relativo de  $\Delta n$  para las dos diferentes polarizaciones "s" y "p" [50].

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

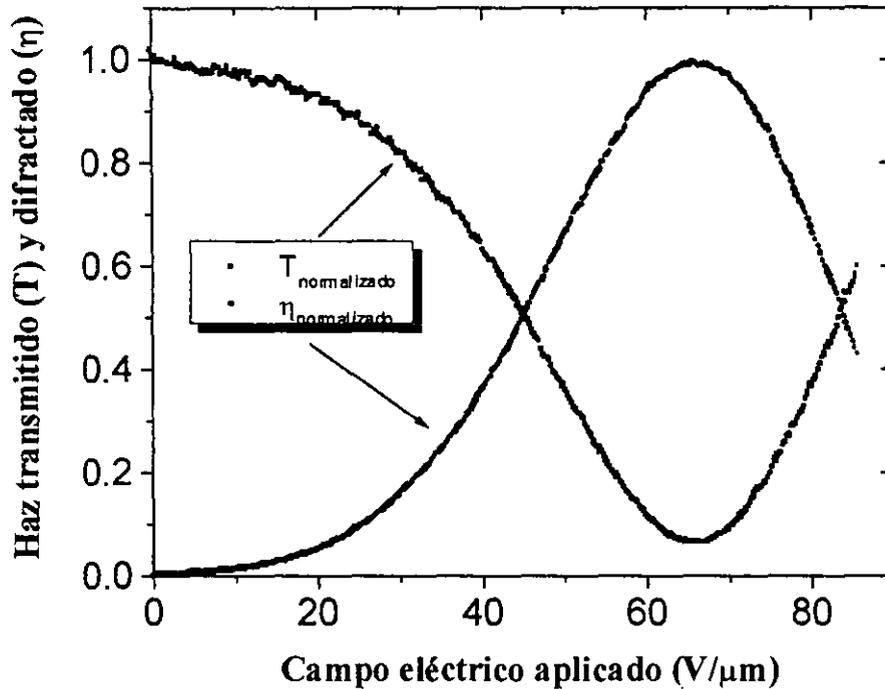
### 4.1- Medidas en el mezclado de Cuatro y Dos Ondas.

#### a) Cromóforo NPADVBB y sensibilizador TNFDM.

En esta sección describimos la caracterización del cromóforo NPADVBB, que a diferencia del primer cromóforo altamente eficiente: DMNPAA [50], promete un tiempo de vida químicamente estable de varios años, al mejorar su resistencia contra cristalización [89]. Mostramos como al sustituir TNF por TNFDM, la función fotorrefractiva de NPADVBB se extiende a la región infrarroja. La eficiencia de difracción interna del material, es de casi 100 % en  $\lambda = 633 \text{ nm}$ , no obstante, el coeficiente de ganancia ( $\Gamma \approx 50 \text{ cm}^{-1}$ ) se ve limitado por el pequeño corrimiento de fase entre la rejillas de índices y el patrón de interferencia [47].

En la figura 27 podemos ver la eficiencia de difracción ( $\eta$ ) normalizada (ver ec. (59)) como una función del campo eléctrico aplicado para la muestra NPADVBB:PVK:ECZ:TNF 39:39:20:2 % en peso. Vemos como a  $E = 0$ , teniendo los dos haces de escritura sobre la muestra,  $\eta = 0$  y gradualmente el haz difractado empieza a crecer así como el haz de prueba transmitido empieza a decrecer en la misma proporción (conservación de energía). Para esta muestra, se alcanza un máximo de difracción de casi 100 % a un campo aplicado de  $66 \text{ V}/\mu\text{m}$  y luego vuelve a decrecer siguiendo la ec. (35) de Kogelnik. El comportamiento observado en la figura 27 es el típico en los experimentos de mezcla de Cuatro Ondas para polímeros fotorrefractivos altamente eficientes.

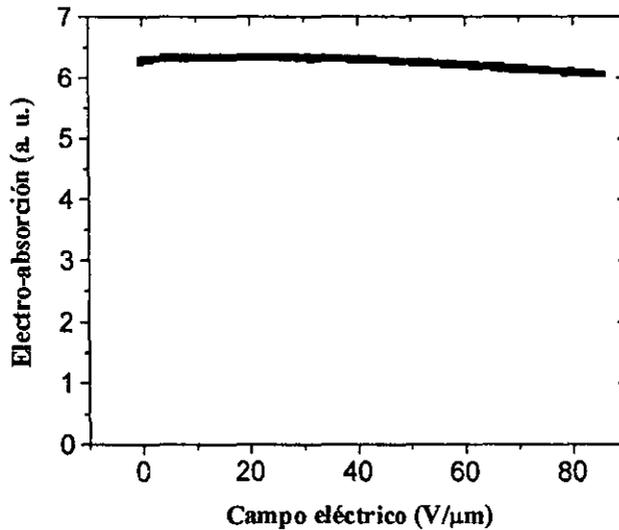
Se trabajó con un ángulo externo entre los haces de  $2\theta_0 = 20.5^\circ$  y con un ángulo de inclinación  $\psi = 60^\circ$ ; el índice de refracción para esta longitud de onda fue  $n_{633} = 1.72$ , el espaciado de rejilla a partir de las ecs. (30) y (31) fue de  $3.1 \mu\text{m}$ . El haz de prueba (“p” polarizado) tuvo una potencia de  $2.2 \mu\text{W}$  y fue enviado a la muestra (en la posición de traslape de los dos haces de



**Figura 27.** Eficiencia de difracción  $\eta$  y transmisión del haz de lectura como una función del campo eléctrico aplicado en un experimento de mezcla de Cuatro Ondas para el polímero

NPADVBB:PVK:ECZ:TNF 39:39:20:2 % en peso,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $d = 105 \text{ }\mu\text{m}$ . Los haces de escritura ("s" polarizados) tuvieron una potencia de  $1.1 \text{ mW}$  cada uno y el haz de lectura ("p" polarizado) de  $2.2 \text{ }\mu\text{W}$ . Todos incidieron sobre la muestra en un punto de diámetro  $\approx 450 \text{ }\mu\text{m}$ . De acuerdo con la figura 5,  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\Lambda = 3.1 \text{ }\mu\text{m}$ .

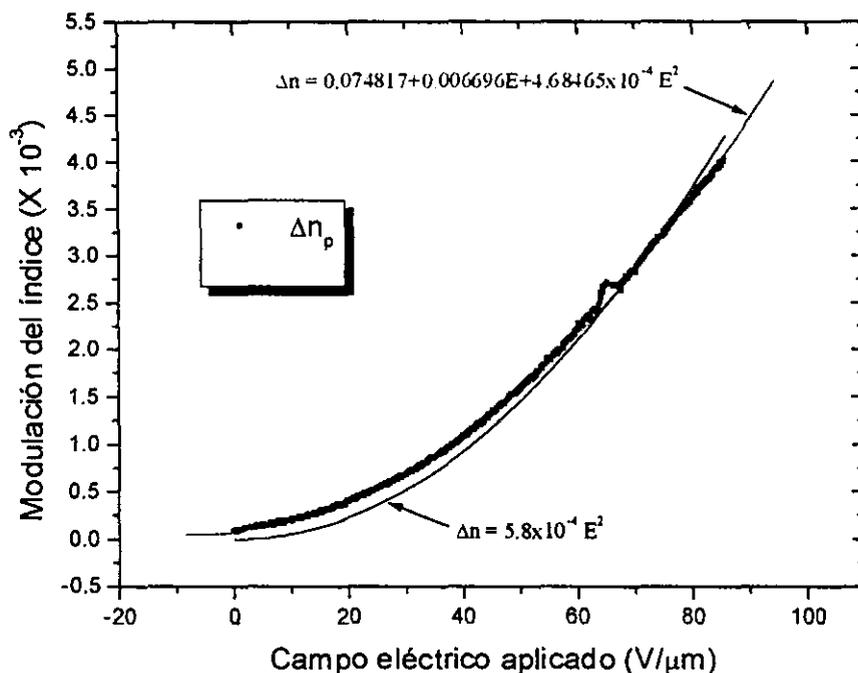
escritura) con un diámetro un poco menor a  $450 \text{ }\mu\text{m}$  (para asegurar completa difracción) ( $I_p = 1.4 \text{ mW/cm}^2$ ). El valor del voltaje directo se varió de 0 a 9 kV ( $E$  de 0 a  $86 \text{ V/}\mu\text{m}$ ,  $d = 105 \text{ }\mu\text{m}$ ). A esta longitud de onda ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ), el coeficiente de absorción del polímero es  $\alpha_{633} = 66 \text{ cm}^{-1}$ . Debido a que la transmisión de la muestra varía ligeramente con el campo aplicado, se monitorea el haz de prueba como función del campo (electro-absorción) y se toma esto en cuenta para el cálculo de la eficiencia de difracción  $\eta$ . Una curva típica de electro-absorción la podemos ver en la figura 28.



**Figura 28.** Haz de prueba transmitido como función del campo eléctrico aplicado (electro-absorción) para la muestra NPADVBB:PVK:ECZ:TNF 39:39:20:2 % en peso en  $\lambda = 633 \text{ nm}$ .  $I_p = 1.4 \text{ mW/cm}^2$ . Haz contrapropagándose con el haz de escritura '1' (figura 5).

En la figura 29 vemos la modulación del índice de refracción ( $\Delta n$ ) obtenido de los experimentos de mezcla de Cuatro Ondas y la ec. (35); también observamos el ajuste a estos datos para la dependencia del campo de  $\Delta n$ . La modulación es proporcional al cuadrado del campo externo aplicado  $E$  tal y como se deduce del modelo de Gas Orientado (ver ecs. (37), y (44)-(45)) suponiendo que  $E_{sc} = E \cos \phi$ .

En la figura 30 vemos la eficiencia de difracción normalizada para un haz de prueba "s" polarizado en la muestra con NPADVBB, ésta es menor que para el haz de prueba "p" polarizado (ver figura 27) como debiera esperarse (comparar ecs. (38) y (41) con (39) y (42)). Aquí los haces de escritura tuvieron una potencia de  $1.1 \text{ mW}$  cada uno, estuvieron "s" polarizados y fueron proyectados en la muestra con un tamaño de  $\approx 450 \mu\text{m}$ . De esta forma, la densidad de potencia para cada uno de los haces de escritura fue  $I \approx 0.7 \text{ W/cm}^2$ . Para este haz de prueba "s" polarizado una eficiencia de difracción interna de 10 % se observa para  $E = 0$  y se atribuye a una rejilla formada por procesos de la fotoisomerización del cromóforo (recordemos

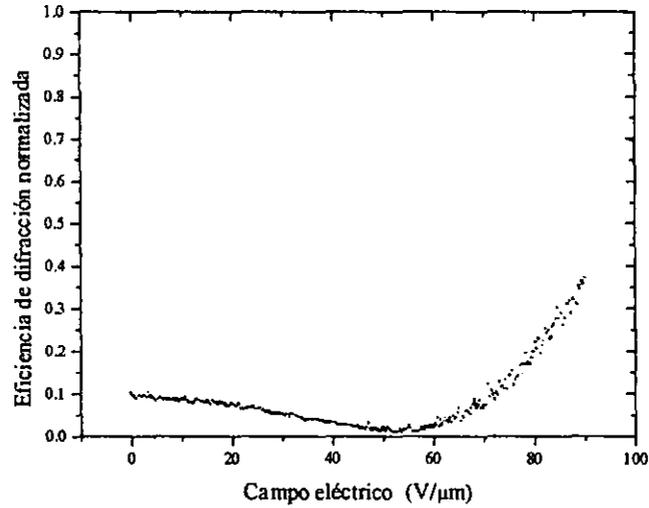


**Figura 29.** Amplitud de la modulación del índice de refracción  $\Delta n$ , como una función del campo eléctrico, deducida de los experimentos de acoplamiento de Cuatro Ondas para el mismo polímero de la figura 27 empleando la curva de  $\eta$  y la ec. (35),  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $\psi_{in} = 30^\circ$ . También observamos el ajuste numérico a los datos.

que NPADVBB está formado por cuatro isómeros, hecho que previene contra la cristalización sufrida en el cromóforo DMNPAA [47] ver figura 14).

También fueron realizadas medidas de mezcla de Cuatro Ondas en NPADVBB, bajo las mismas condiciones experimentales, en  $\lambda = 830 \text{ nm}$  donde  $n_{830} = 1.68$  por lo que de la ec. (30) tenemos  $\Lambda = 4.1 \mu m$ . Para trabajar en  $830 \text{ nm}$ , en vez del sensibilizador TNF, se empleó TNFDM y la eficiencia de difracción se muestra en la figura 31. La gráfica en esta figura fue obtenida usando también los haces de escritura “s” polarizados y el haz de lectura “p” polarizado. Como podemos ver, en esta ocasión no se alcanza un máximo de difracción a esta longitud de onda aún a campos eléctricos tan altos como  $86 \text{ V}/\mu m$ . No obstante, la eficiencia de difracción normalizada

alcanza un valor de 27 %. También podemos ver en la figura 31 que la máxima amplitud en la modulación del índice, a partir de la ec. de Kogelnik (ec. (35)), es  $\Delta n = 0.0013$  a  $86 \text{ V}/\mu\text{m}$ .



**Figura 30.** Eficiencia de difracción normalizada como una función del campo aplicado para NPADVBB:PVK:ECZ:TNF 39:39:20:2 % en peso,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $d = 105 \mu\text{m}$ , usando un haz de prueba “s” polarizado (potencia  $2.2 \mu\text{W}$ ). Densidad de potencia de los haces de escritura (“s” polarizados):  $I \approx 0.7 \text{ W}/\text{cm}^2$ .  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\Lambda = 3.1 \mu\text{m}$ .

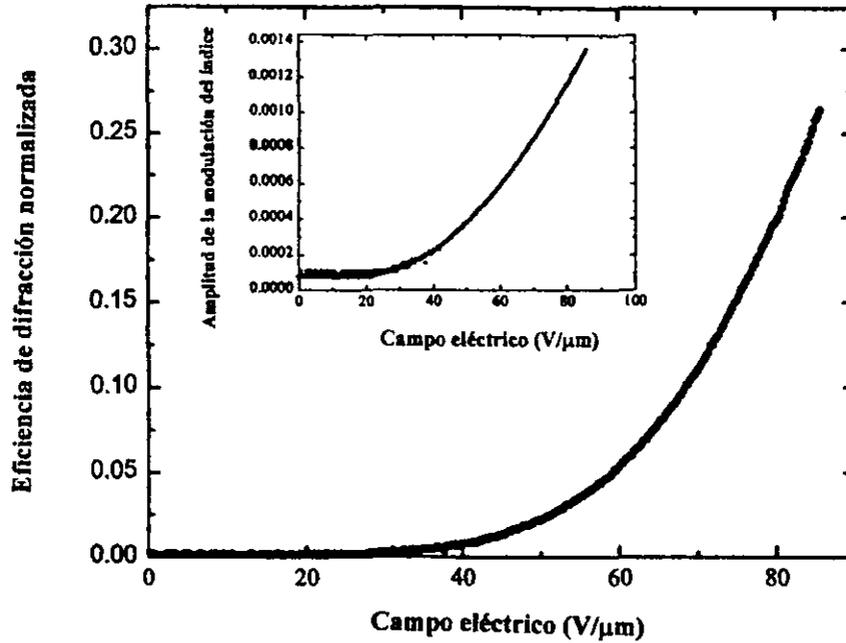
Como ya vimos, en estos materiales con una  $T_g$  por abajo de la temperatura ambiente, la amplitud total de la modulación del índice está dada principalmente por la suma de la contribución electro-óptica y la birrefringencia modulada [14]:

$$\Delta n = \Delta n_{BR} + \Delta n_{EO} \quad (37)$$

De acuerdo con el modelo de Gas Orientado,  $\Delta n_{EO}$  y  $\Delta n_{BR}$  pueden relacionarse con las constantes moleculares por [23, 47, 65] (ver sección 2.4):

$$\Delta n_{BR} = \frac{2\pi}{n} \frac{2}{45} G_1 N f_\infty \Delta\alpha \left( \frac{\mu}{k_B T} \right)^2 EE_{sc} \quad (44)$$

$$\Delta n_{EO} = \frac{8\pi}{n} G_2 N f_\infty f_0 \frac{\mu\beta}{15k_B T} EE_{sc} \quad (45)$$



**Figura 31.** Eficiencia de difracción normalizada como una función del campo aplicado para NPADVBB:PVK:ECZ:TNFDM 39:39:20:2 % en peso,  $\lambda = 830 \text{ nm}$ ,  $d = 105 \text{ }\mu\text{m}$ , usando un haz de prueba “p” polarizado.  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\Lambda = 4.1 \text{ }\mu\text{m}$ . En el recuadro se muestra la modulación del índice ( $\psi_{int} = 31^\circ$ ).

Si los valores de  $\Delta\alpha$  y  $\beta$  [94] deducidos de las medidas elipsométricas son empleados en las ecuaciones (44)-(45) encontramos que para un haz de lectura “p” polarizado:  $\Delta n_{BR}/\Delta n_{EO} = 2.4$  a  $633 \text{ nm}$  y  $\Delta n_{BR}/\Delta n_{EO} = 2.3$  a  $830 \text{ nm}$ . Por lo tanto, en ambas longitudes de onda, la mayor contribución en la modulación del índice proviene de la birrefringencia modulada. Como la amplitud total del índice en ambas longitudes es igual a la suma de  $\Delta n_{BR}$  y  $\Delta n_{EO}$ , puede verificarse a partir de (37) (44) y (45) que:

$$\frac{\Delta n_{633}}{\Delta n_{830}} = 1.44 \frac{(E_{sc})_{633}}{(E_{sc})_{830}} \quad (61)$$

basada sólo en la dispersión en  $\Delta\alpha$  y  $\beta$  y suponiendo iguales amplitudes de campo eléctrico. No obstante, la razón de las amplitudes de la modulación del índice calculada de la eficiencia de difracción a  $633$  y  $830 \text{ nm}$  es 3, esto implica de (61) que la magnitud del campo de carga espacial debe ser más pequeña a  $830 \text{ nm}$  que a  $633 \text{ nm}$ , por un factor de 2.1. Una posible explicación para

esta diferencia es la absorción reducida del complejo de transferencia de carga carbazol-TNFDM en 830 nm (ver figura 18) comparada con el complejo de transferencia de carga carbazol-TNF en 633 nm. Esto puede conducir a una tasa más baja de generación de carga por lo que podría explicar el campo de carga espacial más pequeño para el compuesto sensibilizado con TNFDM en 830 nm [47].

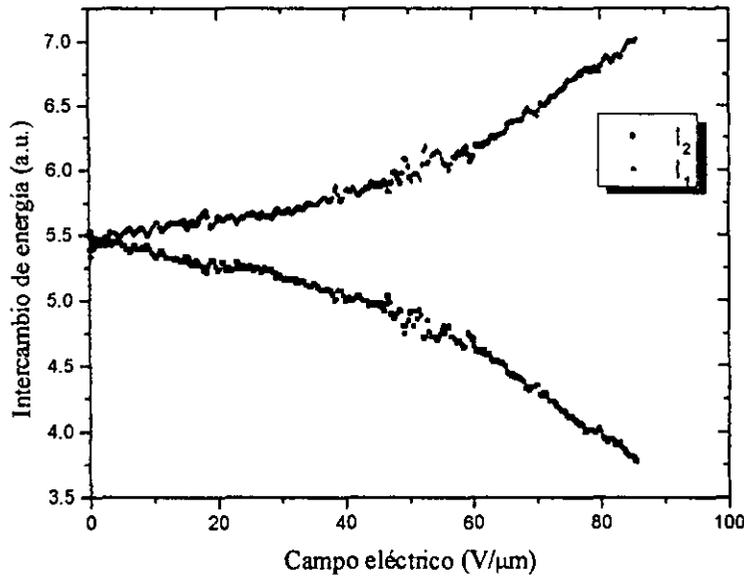
#### i) Acoplamiento de Dos Ondas en NPADVBB.

El origen fotorrefractivo fue confirmado con los experimentos de acoplamiento de Dos Ondas como podemos ver en la figura 32 y 33 donde se tiene el intercambio de energía y la ganancia óptica  $\Gamma$ . Este coeficiente se calculó usando la ecuación:

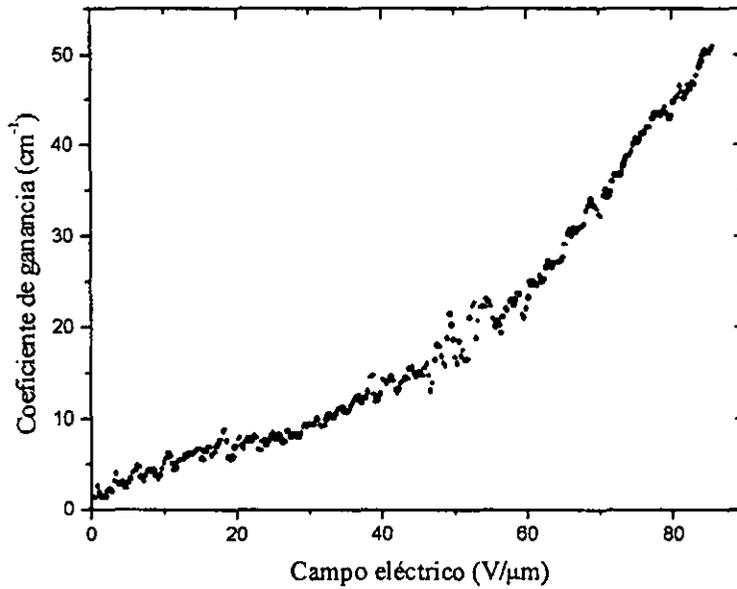
$$\Gamma d = \cos\alpha_1 \ln \left[ \frac{I_1'(I_2 \neq 0)}{I_1'(I_2 = 0)} \right] - \cos\alpha_2 \ln \left[ \frac{I_2'(I_1 \neq 0)}{I_2'(I_1 = 0)} \right] \quad (60)$$

derivada de la teoría de Kukhtarev [103].  $I_1'$  e  $I_2'$  son las intensidades transmitidas de los haces de escritura '1' y '2' cuando se tienen ó se bloquean los haces de escritura  $I_1$  e  $I_2$  sobre la muestra;  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  son los ángulos internos definidos en la figura 5 y  $d$  es el espesor de las muestras. Los experimentos de acoplamiento de Dos Ondas fueron realizados en 633 nm con los haces de escritura "p" polarizados, un ángulo de inclinación  $\psi = 60^\circ$  y un ángulo externo entre los dos haces de  $20.5^\circ$  (es decir, misma geometría que los experimentos de mezcla de Cuatro Ondas). El coeficiente de ganancia para el polímero de la figura 33 es significativamente más pequeño de aquel obtenido para un compuesto similar dopado con DMNPAA en 675 nm:  $50 \text{ cm}^{-1}$  (ver figura 33) contra  $220 \text{ cm}^{-1}$  a un campo eléctrico de  $85 \text{ V}/\mu\text{m}$  [50].

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**



**Figura 32.** Intercambio de energía entre los haces de escritura (“p” polarizados con una densidad de potencias  $I_1 \approx 0.3 \text{ W/cm}^2$  e  $I_2 \approx 1 \text{ W/cm}^2$ ) en un experimento de mezcla de Dos Ondas en la muestra NPADVBB:PVK:ECZ:TNF 39:39:20:2 % en peso,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $d = 105 \mu\text{m}$ .  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\alpha_{1\text{int}} = 26.4^\circ$ ,  $\alpha_{2\text{int}} = 33^\circ$ ,  $\Lambda = 3.1 \mu\text{m}$ .

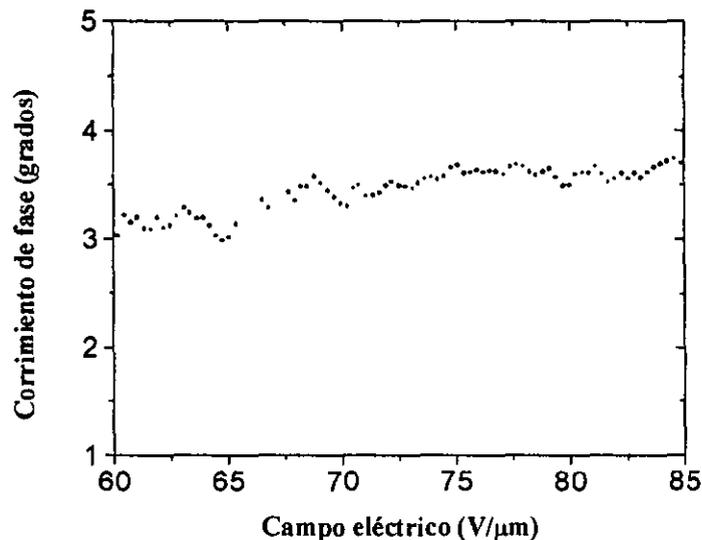


**Figura 33.** Coeficiente de ganancia  $\Gamma$  como una función del campo aplicado para NPADVBB:PVK:ECZ:TNF 39:39:20:2 % en peso,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $d = 105 \mu\text{m}$ , usando haces de escritura “p” polarizados ( $I_1 \approx 0.3 \text{ W/cm}^2$  e  $I_2 \approx 1 \text{ W/cm}^2$ ).  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\alpha_{1\text{int}} = 26.4^\circ$ ,  $\alpha_{2\text{int}} = 33^\circ$ ,  $\Lambda = 3.1 \mu\text{m}$ .

De acuerdo a las ecs. de Acoplamiento de Ondas, el coeficiente de acoplamiento de haces está relacionado tanto al corrimiento de fase  $\Theta$  entre el patrón de intensidad así como con la amplitud de la modulación del índice  $\Delta n$  [23]:

$$\Gamma = \frac{4\pi}{\lambda} (\hat{e}_1 \cdot \hat{e}_2^*) \Delta n \text{sen} \Theta \quad (46)$$

donde  $\hat{e}_i$  son los vectores de polarización de los haces de escritura. De esta ecuación y empleando la amplitud de la modulación del índice obtenida de los experimentos de mezcla de Cuatro Ondas, podemos calcular el corrimiento de fase. Para el polímero con NPADVBB, puesto que tanto  $\Delta n$  como  $\Gamma$  se conocen con una mayor precisión en el intervalo de campo eléctrico de 60 a 85 V/ $\mu\text{m}$ , el corrimiento de fase fue estimado sólo entre estos límites. Como podemos ver en la figura 34, ésta es una función ligeramente creciente del campo aplicado y alcanza un máximo de 3.7° a un campo eléctrico de 85 V/ $\mu\text{m}$ .



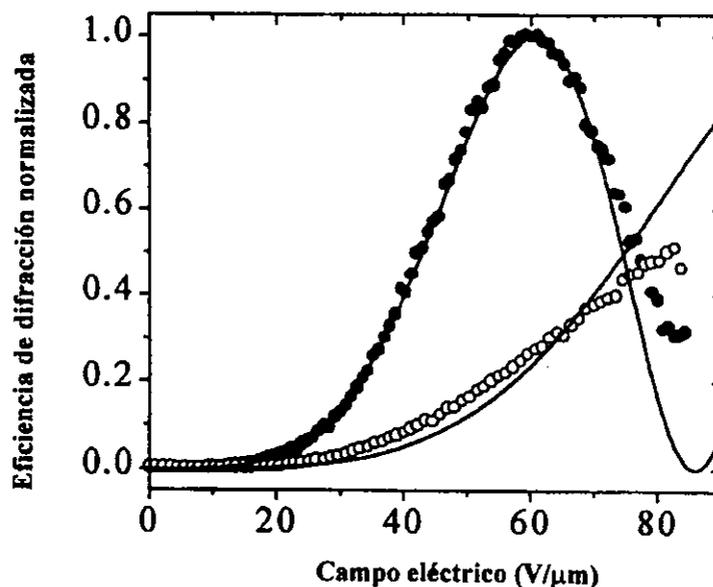
**Figura 34.** Corrimiento de fase  $\Theta$  de la rejilla de índices calculada de la ec. (46) para  $\lambda = 633 \text{ nm}$ . Fue empleado el coeficiente de ganancia  $\Gamma$  de la figura 33 y la amplitud de la modulación del índice  $\Delta n$  de la figura 29 para la muestra NPADVBB:PVK:ECZ:TNF 39:39:20:2 % en peso.  $e_1 \cdot e_2^* \approx 0.99$  para haces de escritura "p" polarizados.

El corrimiento de fase de la rejilla de índices con respecto al patrón de intensidad es una función de muchos parámetros, tales como la densidad de trampas de los centros fotorrefractivos y del campo eléctrico. Si el único mecanismo para el transporte fuera la difusión, el corrimiento de fase sería igual a  $90^\circ$  de acuerdo al modelo estándar para el efecto fotorrefractivo en cristales inorgánicos (ver ec.(9)). Para polímeros fotorrefractivos no obstante, un fuerte campo eléctrico externo se necesita para obtener una gran eficiencia cuántica de fotogeneración. La deriva ó movilidad de las cargas bajo el campo eléctrico aplicado es el mecanismo principal para el transporte de carga pero, provoca que el corrimiento de fase sea diferente de  $90^\circ$ . En la mayoría de los compuestos poliméricos huésped-anfitrión que se han desarrollado, los valores reportados para el corrimiento de fase distan mucho de  $90^\circ$ , ellos son tan pequeños como  $10\text{-}20^\circ$  [104]. Estos pequeños valores del corrimiento de fase son consistentes con las predicciones del modelo de Kukhtarev si uno supone grandes densidades de trampas. Un ajuste del corrimiento de fase empleando el modelo estándar de Kukhtarev da una densidad de trampas de  $(8.95 \pm 0.03) \times 10^{17}$  trampas/cm<sup>3</sup> [23, 47] (ver ecs. (7)-(9)). En estos polímeros, la densidad de trampas puede ser asociada con la densidad de centros fotorrefractivos que es la densidad de moléculas sensibilizantes. Una concentración de 2 % en peso de TNF conduce a una densidad de  $4.6 \times 10^{19}$  moléculas/cm<sup>3</sup> [47]. Mientras que el valor no nulo del corrimiento de fase todavía es como una “firma” del efecto fotorrefractivo, el bajo valor para NPADVBB muestra que este material no está optimizado para el intercambio de energía asimétrica aún cuando presente una gran eficiencia de difracción así como una gran modulación del índice de refracción (ver figuras 27 y 29). Teóricamente, una rejilla idéntica pero con un corrimiento de fase de  $90^\circ$ , tendría un coeficiente de acoplamiento de  $\Gamma = 800 \text{ cm}^{-1}$  lo cual muestra que es ciertamente posible optimizar esta ganancia en el acoplamiento de Dos Ondas.

## b) Cromóforo DHADC-MPN.

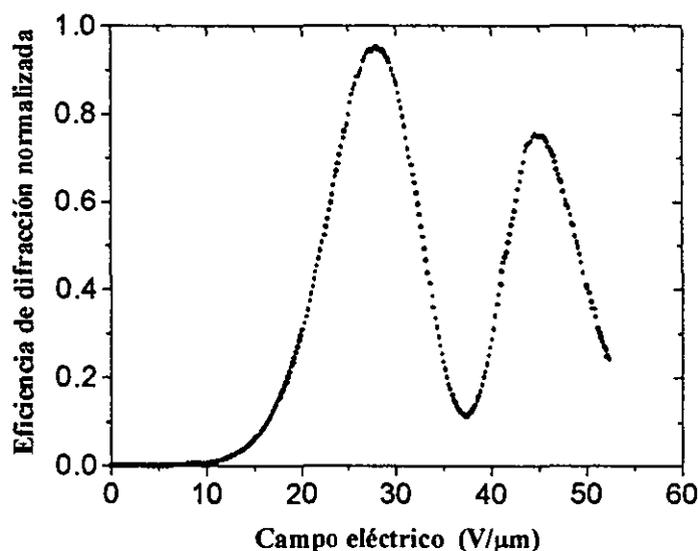
Los polímeros fotorrefractivos basados en el cromóforo electro-óptico DHADC-MPN, presentan una gran eficiencia de difracción tanto en el visible como en el cercano infrarrojo. La gran modulación del índice de refracción  $\Delta n = 8.5 \times 10^{-3}$ , se debe a la gran birrefringencia orientacional debida tanto al gran momento dipolar como a una gran anisotropía de la polarizabilidad lineal de la molécula. Asimismo, con este cromóforo se obtuvo un coeficiente de ganancia óptica neta de  $202 \text{ cm}^{-1}$  a tan sólo un campo eléctrico externo de  $50 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Al igual que NPADVBB, esta molécula también presenta una gran estabilidad químico-estructural [51, 58, 89].

En la figura 35, podemos ver la eficiencia de difracción normalizada para la muestra DHADC-MPN:PVK:ECZ:TNFDM 25:49:24:2 % en peso para ambas polarizaciones "p" y "s" del haz de



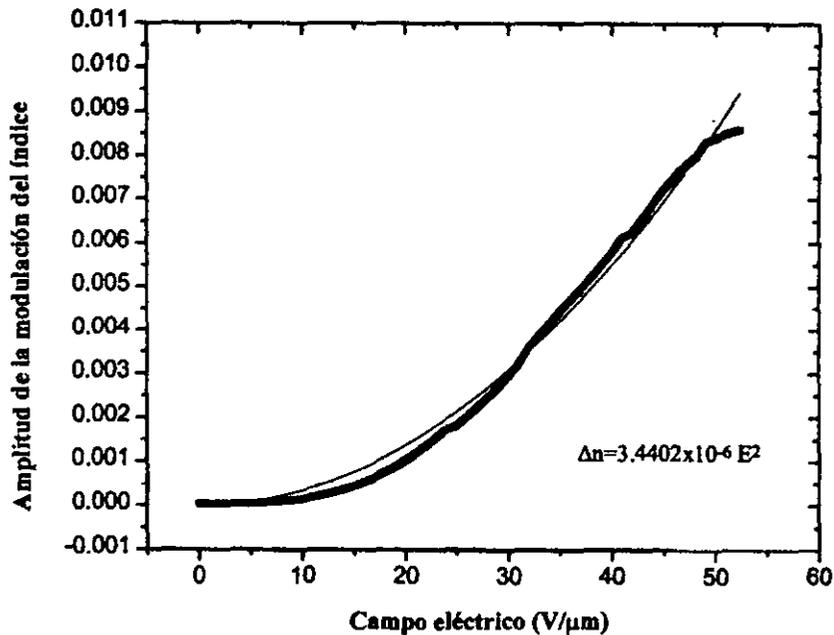
**Figura 35.** Eficiencia de difracción normalizada como función del campo, medida en  $\lambda = 830 \text{ nm}$ ,  $d = 105 \mu\text{m}$  en el compuesto DHADC-MPN:PVK:ECZ:TNFDM 25:49:24:2 % en peso, para haces de escritura "s" polarizados, para el haz de lectura "s" polarizado (círculos vacíos) y para el haz de lectura "p" polarizado (círculos rellenos).  $I_1 = I_2 = 0.28 \text{ W}/\text{cm}^2$  e  $I_p = 1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ .  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\Lambda = 4 \mu\text{m}$  ( $n = 1.69$ ). Las líneas continuas son ajustes teóricos en base al modelo de Gas Orientado y la teoría de Kogelnik (ecs. (44), (45) y (35)).

lectura. En la figura 36 tenemos la eficiencia de difracción para la muestra DHADC-MPN:PTCB:DIP:TNFDM 37.6:49.7:12.5:0.18 % en peso. Obsérvese como en este último compuesto el primer máximo de difracción se alcanza a tan sólo un campo aplicado de  $28 \text{ V}/\mu\text{m}$  comparado con  $59 \text{ V}/\mu\text{m}$  para la muestra de la figura 35.



**Figura 36.** Eficiencia de difracción normalizada como una función del campo aplicado para la muestra DHADC-MPN:PTCB:DIP:TNFDM 37.6:49.7:12.5:0.18 % en peso,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $d = 105 \mu\text{m}$ . Los haces de escritura ("s" polarizados) tuvieron una potencia de  $1.1 \text{ mW}$  cada uno e incidieron sobre un punto de diámetro  $\approx 600 \mu\text{m}$ . La potencia del haz de lectura ("p" polarizado) fue  $1.1 \mu\text{W}$  y el diámetro del punto de incidencia fue de  $\approx 500 \mu\text{m}$ .  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\Lambda = 3.1 \mu\text{m}$ .

En la figura 37 vemos la modulación del índice de refracción para la muestra DHADC-MPN:PTCB:DIP:TNFDM 37.6:49.7:12.5:0.18 % en peso, obtenida de los experimentos de mezcla de Cuatro Ondas y la ec. (35) de Kogelnik; también tenemos el ajuste de estos datos para la modulación del índice  $\Delta n$ . A diferencia de la figura 29 para el cromóforo NPADVBB, aquí tenemos una  $\Delta n$  máxima de  $8.5 \times 10^{-3}$  a tan sólo un campo de  $50 \text{ V}/\mu\text{m}$ .

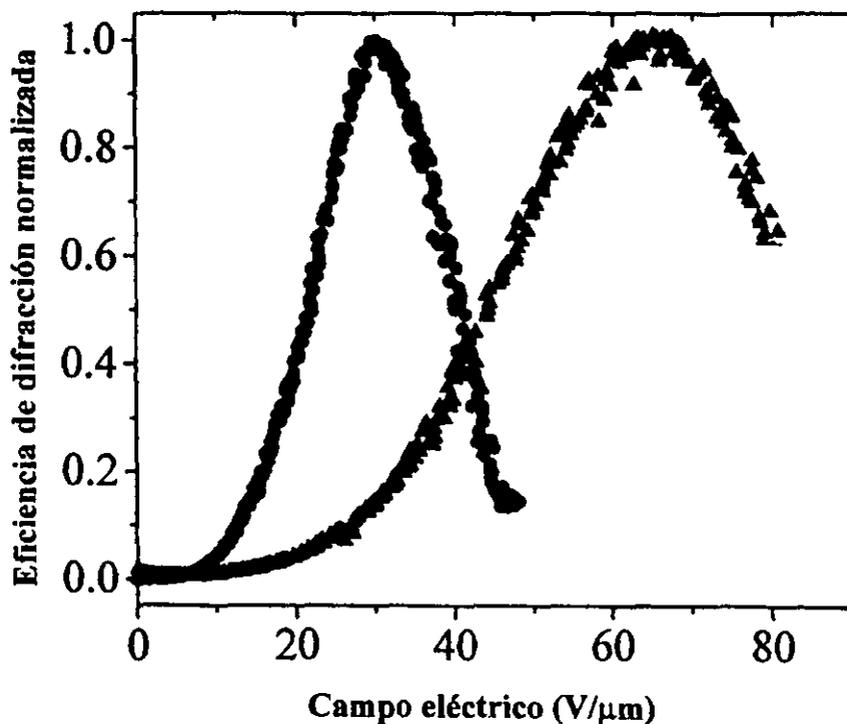


**Figura 37.** Amplitud de la modulación del índice como una función del campo aplicado para la muestra de la figura 36, calculada de la teoría de Ondas Acopladas de Kogelnik (ec. (35)) y los datos para la eficiencia de difracción.  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $\psi_{\text{inc}} = 29^\circ$ . También tenemos el ajuste numérico de los datos.

En la figura 38 comparamos la eficiencia de difracción para los compuestos DHADC-MPN:PVK:ECZ:TNF 40:39:19:2 % y DMNPAA:PVK:ECZ:TNF 50:33:16:1 % [50]. En ellos la eficiencia de difracción máxima se encuentra en  $E = 30 \text{ V}/\mu\text{m}$  y  $E = 65 \text{ V}/\mu\text{m}$  respectivamente. En este primer máximo de la eficiencia de difracción,  $\nu = \pi/2$  en la ecuación de Kogelnik (ec. (35)). Esta reducción en  $E_{\pi/2}$  por un factor mayor a 2 es indicación de una mejor eficiencia de los polímeros basados en DHADC-MPN.

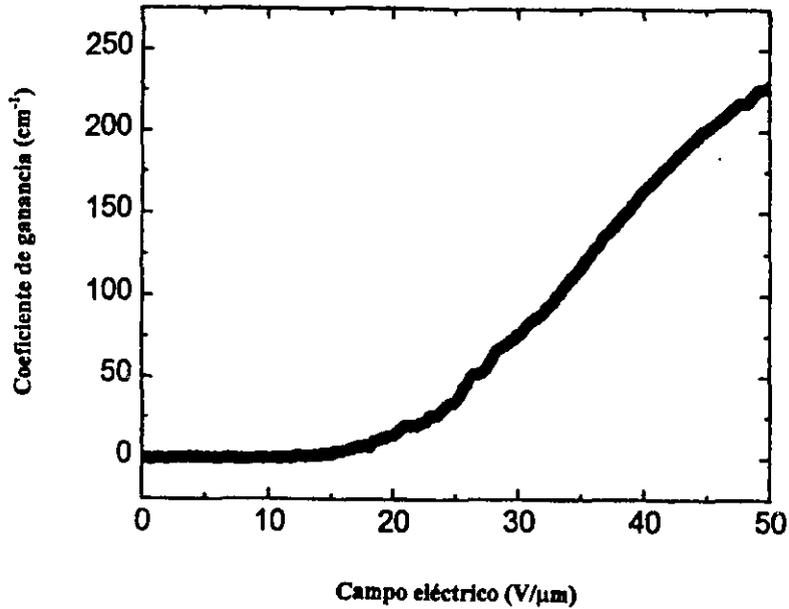
**i) Acoplamiento de Dos Ondas en DHADC-MPN.**

En la figura 39, vemos el coeficiente de ganancia óptica  $\Gamma$  para la muestra de la figura 36. Éste tiene un valor máximo de  $225 \text{ cm}^{-1}$  a tan sólo  $50 \text{ V}/\mu\text{m}$ .

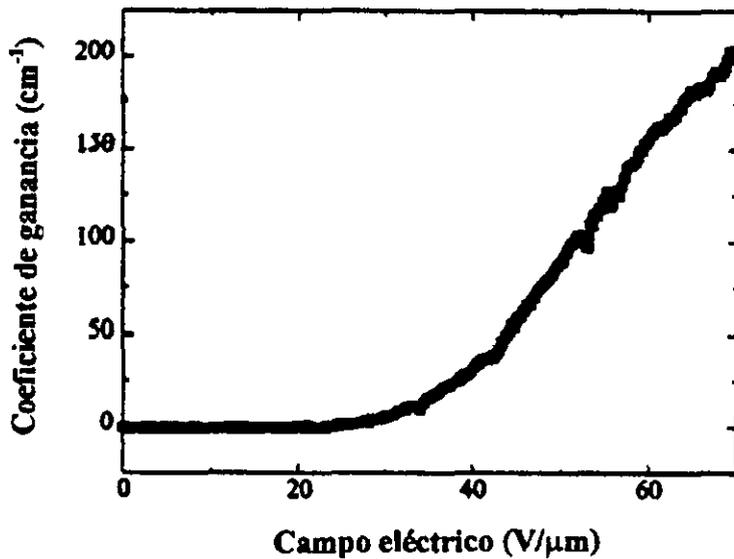


**Figura 38.** Eficiencia de difracción normalizada como una función del campo aplicado en  $\lambda = 633 \text{ nm}$  para los compuestos : DHADC-MPN:PVK:ECZ:TNF 40:39:19:2 % (círculos) y : DMNPAA:PVK:ECZ:TNF 50:33:16:1 % (triángulos). Para la primera muestra  $I_1 = I_2 = 0.4 \text{ W/cm}^2$  ("s" polarizados) e  $I_p = 1 \text{ mW/cm}^2$  ("p" polarizado). Para la segunda  $I_1 = I_2 = 0.7 \text{ W/cm}^2$  ("s" polarizados) e  $I_p = 0.6 \text{ mW/cm}^2$  ("p" polarizado).  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\Lambda \approx 3 \mu\text{m}$ .

De los resultados de acoplamiento de Dos Ondas para la muestra DHADC-MPN:PVK:ECZ 25:50:25 % en peso a  $633 \text{ nm}$  (figura 40), vemos que el coeficiente de ganancia alcanza un valor máximo de  $200 \text{ cm}^{-1}$  para un campo eléctrico aplicado de  $70 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Observamos una inversión de la dirección de transferencia de energía invirtiendo la polaridad del campo, conduciendo a un coeficiente de ganancia de  $-198 \text{ cm}^{-1}$  a un campo aplicado de  $78 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Nótese que esta muestra no contiene TNFDM ni TNF.

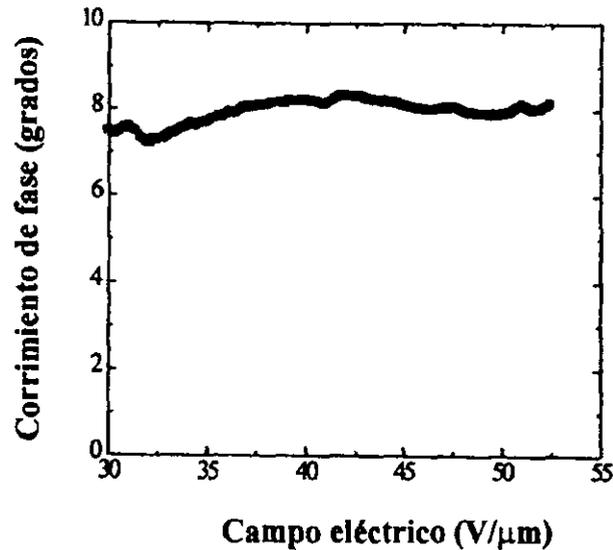


**Figura 39.** Coeficiente de ganancia  $\Gamma$  como una función del campo aplicado para la misma muestra que la de la figura 36: DHADC-MPN:PTCB:DIP:TNFDM 37.6:49.7:12.5:0.18 % en peso,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $d = 105 \text{ }\mu\text{m}$ . Haces de escritura ("p" polarizados)  $I_1 \approx 0.3 \text{ W/cm}^2$ ,  $I_2 \approx 1 \text{ W/cm}^2$ ,  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\alpha_{1int} = 25.6^\circ$ ,  $\alpha_{2int} = 32^\circ$ ,  $\Lambda = 3.1 \text{ }\mu\text{m}$ .



**Figura 40.** Coeficiente de ganancia como una función del campo eléctrico para la muestra DHADC-MPN:PVK:ECZ 25:50:25 % en peso,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $d = 105 \text{ nm}$ . Haces de escritura ("p" polarizados)  $I_1 \approx 0.3 \text{ W/cm}^2$ ,  $I_2 \approx 1 \text{ W/cm}^2$ ,  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\alpha_{1int} = 25.7^\circ$ ,  $\alpha_{2int} = 32.3^\circ$ ,  $\Lambda = 3.1 \text{ }\mu\text{m}$ .

En la figura 41 vemos el corrimiento de fase para el polímero DHADC-MPN:PTCB:DIP:TNFDM 37.6:49.7:12.5:0.18 % en peso (ver figura 36).

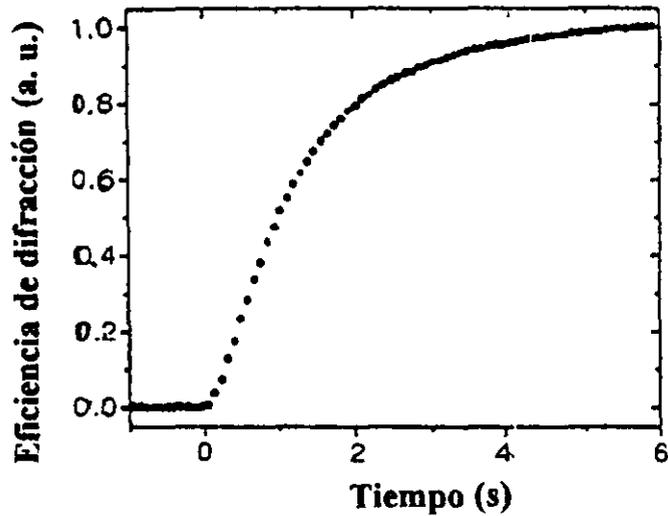


**Figura 41.** Corrimiento de fase  $\Theta$  como una función del campo aplicado, calculado de la ec. (46) para DHADC-MPN:PTCB:DIP:TNFDM 37.6:49.7:12.5:0.18 % en peso,  $d = 105 \mu\text{m}$  (ver figuras 36, 37 y 39).

$$e_1 \cdot e_2^* \approx 0.99 \text{ para haces de escritura "p" polarizados.}$$

Las muestras con DHADC-MPN y PVK:ECZ dopadas con TNF ó TNFDM, exhiben una rapidez de grabado de unos pocos segundos como se muestra en la figura 42. Para esta respuesta de grabado, se aplica el segundo haz de escritura a la muestra (el otro está previamente aplicado) teniendo también el campo externo.

En la tabla 2 vemos los resultados del mezclado de Dos Ondas en las muestras conteniendo el cromóforo DHADC-MPN, tanto en  $633 \text{ nm}$  como en  $830 \text{ nm}$ . Ellos se comparan con los datos de una muestra conteniendo el primer cromóforo EO altamente eficiente: DMNPAA [50].



**Figura 42.** Tiempo de formación de la rejilla fotorrefractiva en la muestra DHADC-MPN:PVK:ECZ:TNFDM 25:49:25:1 % en peso,  $\lambda = 830 \text{ nm}$ , para un campo aplicado  $E = 29 \text{ V}/\mu\text{m}$  y para  $I_1 = I_2 = 0.5 \text{ W}/\text{cm}^2$  e  $I_p = 1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ . A  $t = 0 \text{ s}$ , sólo  $I_1$  y  $E$  estaban aplicados en la muestra.  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\Lambda = 4 \mu\text{m}$ .

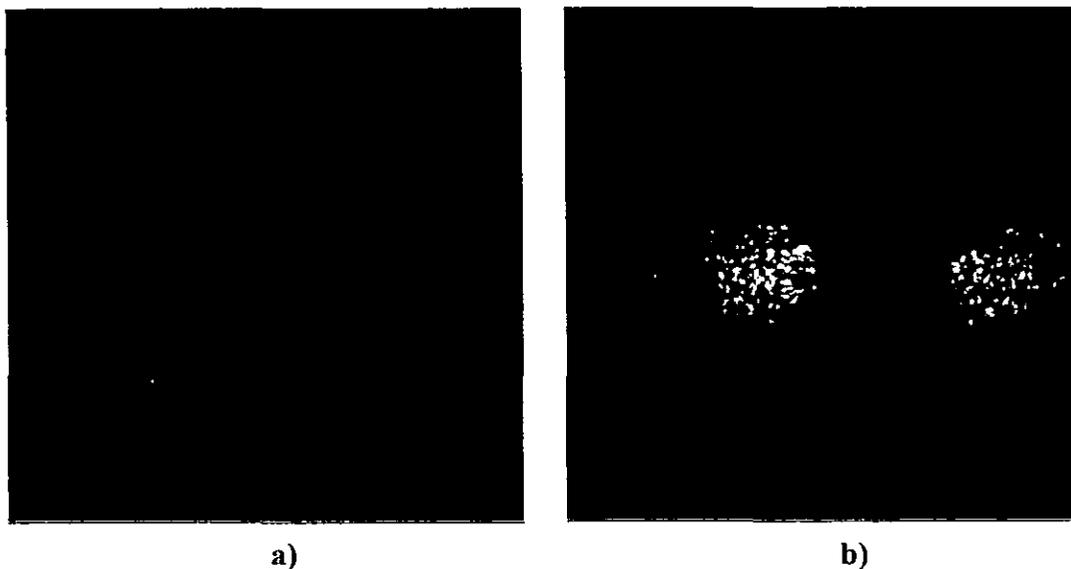
## ii) *Beam fanning.*

Para valores más altos del campo eléctrico aplicado ( $> 70 \text{ V}/\mu\text{m}$ ), un fenómeno conocido como *beam fanning* se observó en varios compuestos con composición similar a los de la tabla 2. El *beam fanning* en cristales inorgánicos fotorrefractivos puede ser causado por varios mecanismos. En  $\text{LiTaO}_3$  se explica por un mecanismo en el cual, el haz de escritura se esparce por imperfecciones ópticas. La luz esparcida subsecuentemente forma una rejilla con la luz incidente y difracta el haz de escritura debido a estas rejillas bajo un intervalo de ángulos [105]. En  $\text{BaTiO}_3$  se describe por un patrón de índices que se generó por un contorno de intensidad no uniforme del haz de escritura, así, el patrón de índices deflecta a éste [106]. El *beam fanning* conduce a una fuerte distorsión del contorno del haz de escritura después de pasar a través de la muestra. En nuestros experimentos de acoplamiento de Dos Ondas, el *beam fanning* condujo a una disminución relativamente grande de la intensidad de la luz total que fue colectada por las lentes

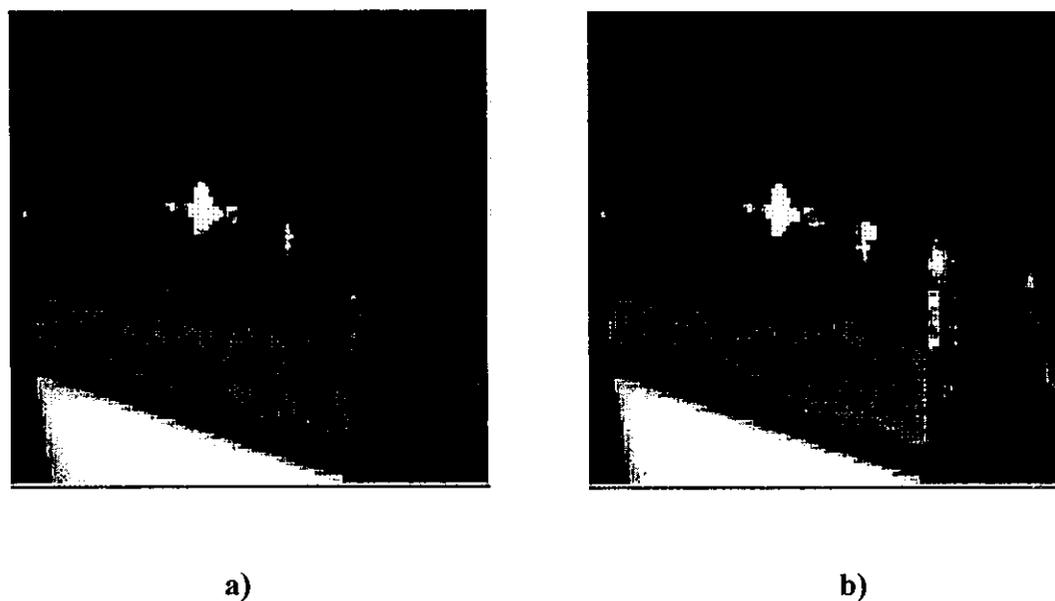
**Tabla 2.** Datos del mezclado de Cuatro Ondas como función de la composición de la muestra;  $\lambda$  es la longitud óptica usada en los experimentos;  $E_{\pi/2}$  es el valor del campo eléctrico aplicado en el cual la eficiencia de difracción alcanza un primer máximo;  $\eta_{real, max}$  es la eficiencia de difracción real máxima en  $E_{\pi/2}$ ;  $n$  es el índice de refracción y  $\Delta n$  es la amplitud de modulación del índice a un campo de  $40 V/\mu m$ .

	Muestra	$\lambda$ (nm)	$E_{\pi/2}$ (V/ $\mu m$ )	$\eta_{real, max}$	$n$	$\Delta n (x 10^3)$ (a $40 V/\mu m$ )
1	DHADC-MPN: 40 % PVK: 39 % ECZ: 19 % TNF: 2 %	633	30	10	1.77	4.4
2	DMNPAA: 40 % PVK: 39 % ECZ: 19 % TNF: 2 %	633	65	54	1.75	0.9
3	DHADC-MPN: 25 % PVK: 49 % ECZ: 19 % TNFDM: 2 %	830	59	30	1.69	1.5
4	DHADC-MPN: 25 % PVK: 49 % ECZ: 25 % TNFDM: 1 %	830	59	74	1.69	1.5

después de la muestra y enviándola a los fotodetectores (ver figura 43). También parte de la luz incidente sale de la muestra lateralmente (figura 44). Una muestra de DHADC-MPN:PVK:ECZ:TNFDM con 25:45:30:0.1 % en peso mostró un fuerte beam fanning a campos eléctricos mayores de  $65 V/\mu m$ . Para esta muestra, el intercambio de energía ya no fue simétrico con respecto a la polaridad del campo aplicado (ver [107, 108]). Las figuras 43 y 44 muestran imágenes que fueron captadas (con una cámara CCD) “atrás” de la muestra cuando ésta se iluminó con un sólo haz de escritura además de tener el campo eléctrico aplicado [48].



**Figura 43.** Beam fanning observado después de la muestra DHADC-MPN:PVK:ECZ:TNFDM 25:45:30:0.1 % en peso,  $d = 105 \mu m$ . Sólo el haz de escritura '2' (figura 5) incidía sobre el polímero a un ángulo  $\alpha_{2ext} = 70^\circ$  y al salir de la muestra, la parte central se bloqueo ( $I_2 \approx 1 W/cm^2$ ). En a) sin campo eléctrico aplicado y en b) a un campo de  $86 V/\mu m$ .  $\lambda = 633 nm$ .



**Figura 44.** Beam fanning observado sobre la muestra DHADC-MPN:PVK:ECZ:TNFDM 25:45:30:0.1 % en peso,  $d = 105 \mu m$ . En a) sin campo eléctrico y en b) a un campo de  $86 V/\mu m$ . Sólo un haz de escritura estaba incidiendo (haz de escritura '2' (figura 5),  $I_2 \approx 1 W/cm^2$ ,  $\alpha_{2ext} = 70^\circ$ ). Obsérvese la luz que "sale" de la muestra lateralmente.  $\lambda = 633 nm$ .

Como ya vimos, para evaluar las nuevas moléculas dopantes NPADVBB y DHADC-MPN, se llevaron a cabo experimentos de mezcla de Cuatro Ondas en varias muestras incluyendo DMNPAA [50], a dos distintas longitudes de onda. Los datos fueron obtenidos con las haces de escritura “s” polarizados y el haz de lectura “p” polarizado. Para los compuestos 1 a 6 de la tabla 3, la eficiencia de difracción como una función del campo aplicado sigue el comportamiento oscilatorio del cuadrado de la función seno predicha por la teoría de Kogelnik [9].  $E_{\pi/2}$  es el campo aplicado donde se observó un máximo de difracción. La eficiencia de difracción (real) en este máximo ( $\eta_{max}$ ) está principalmente limitada por absorción de la muestra y por pérdidas por reflexión. Los cálculos de  $\Delta n$  usando la ec. (35) de Kogelnik (tabla 3) muestran que la modulación para el compuesto 1 es más de 4 veces que para el compuesto 2 al mismo campo aplicado de  $40 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Al sustituir TNF por TNFDM como sensibilizador, la sensibilidad espectral de los compuestos poliméricos 4 a 6 (tabla 3) se extendió al cercano infrarrojo. En la eficiencia de difracción normalizada del compuesto 4 a  $830 \text{ nm}$  (figura 35), la máxima difracción se observó a  $E_{\pi/2} = 59 \text{ V}/\mu\text{m}$ . La eficiencia de difracción real  $\eta_{max}$  a  $E_{\pi/2}$  es 30 % para el compuesto 4 (tabla 3). Este valor puede optimizarse reduciendo la concentración del sensibilizador, es decir, reduciendo la absorción de la muestra a  $830 \text{ nm}$ , como se ilustra con  $\eta_{max} = 74 \%$  en el compuesto 5 (tabla 3). Estudios de envejecimiento acelerado a  $85^\circ \text{ C}$  usando el dispositivo de esparcimiento óptico descrito en [89], indican que las muestras basadas en NPADVBB y DHADC-MPN, tienen un tiempo de vida de varios años a temperatura ambiente lo que demuestra el uso práctico en aplicaciones fotónicas de estos materiales [51].

**Tabla 3.** Propiedades fotorrefractivas de varios compuestos poliméricos;  $n$  es el índice de refracción promedio;  $E_{\pi/2}$  es el valor del campo eléctrico aplicado donde la eficiencia de difracción alcanza un primer máximo;  $\eta_{real,max}$  es la eficiencia de difracción externa a  $E_{\pi/2}$  y  $\Delta n$  es la modulación del índice al campo eléctrico externo indicado.

	Muestra	$\lambda$ (nm)	$n$	$E_{\pi/2}$ (V/ $\mu$ m)	$\eta_{real,max}$	$\Delta n$ ( $\times 10^{-3}$ ) (a 40 V/ $\mu$ m)
1	DHADC-MPN: 40 % PVK: 39 % ECZ: 19 % TNF: 2 %	633	1.77	30	10	4.4
2	DMNPAA: 40 % PVK: 39 % ECZ: 19 % TNF: 2 %	633	1.75	65	54	0.9
3	NPADVBB: 40 % PVK: 39 % ECZ: 19 % TNF: 2 %	633	1.71	65	51	0.9
4	DHADC-MPN: 25 % PVK: 49 % ECZ: 24 % TNFDM: 2 %	830	1.69	59	30	1.5
5	DHADC-MPN: 25 % PVK: 49 % ECZ: 25 % TNFDM: 1 %	830	1.69	59	74	1.5
6	NPADVBB: 40 % PVK: 39 % ECZ: 19 % TNFDM: 2 %	830	1.69	-	15*	0.25
7	DMNPAA: 50 % PVK: 33 % ECZ: 16 % TNF: 1 %	675	1.75	60	86	1.2

\* En 85 V/ $\mu$ m

Las ecs. (44) y (45) son de gran utilidad para determinar a priori si un material es útil como medio holográfico pues de ellas se puede conocer el valor esperado de la modulación del índice  $\Delta n$  al determinar con experimentos independientes,  $\Delta\alpha$  y  $\beta$  [94], midiendo el valor del momento

dipolar  $\mu$  y la constante dieléctrica  $\epsilon$ , y por último, considerando que cuando se satura el campo eléctrico de carga espacial interno  $E_{sc}$ , alcanza un valor comparable al campo eléctrico externo  $E$  [51]. Por otra parte, de los experimentos de acoplamiento de Cuatro Ondas y usando el modelo de Ondas Acopladas de Kogelnik [9], se puede determinar experimentalmente el valor de  $\Delta n$  y otra vez, de (44) y (45) conocer  $\Delta\alpha$  y  $\beta$ . Este análisis se llevó a cabo para los compuestos 4, 6 y 7 de la tabla 3 (ver tabla 4). El valor libre de dispersión de la hiperpolarizabilidad electro-óptica  $\beta_0^{EO}$ , se obtuvo usando la ecuación de dispersión estándar dada por el modelo de Dos Niveles para un proceso electro-óptico [44, 51]. Los valores medidos y calculados para estos parámetros concuerdan muy bien [51] (ver figura 35). Estos cálculos no tienen ningún parámetro ajustable. La contribución orientacional  $2/(9k_B T)\mu^2\Delta\alpha M$  con  $M$  el peso molecular, calculada para las diferentes moléculas de la tabla 4, muestra la alta birrefringencia orientacional de DHADC-MPN. Este resultado sugiere que la propuesta de diseño (ec. (57) [109]) para sintetizar moléculas que combinen una gran  $\mu$  y  $\Delta\alpha$ , proporciona un camino eficiente para optimizar la función fotorrefractiva con baja  $T_g$ .

Concluyendo, en base a la propuesta de diseño (ec. (57)), se desarrolló la molécula DHADC-MPN (ver figura 15), el puente conjugado  $\pi$  usado es un polieno (*polyene*) y muestra una considerable transferencia de carga que está confinado a lo largo del cuasi puente unidimensional [48]. Además, el momento dipolar en el estado base es grande (ver tabla 4). Para prevenir la fotoisomerización, el puente conjugado se incorpora en el sistema de anillo incrustado, así se mejora la estabilidad térmica y fotoquímica. El amino donador se sustituye por grupos hexil (hexyl) para mejorar la solubilidad de esta molécula altamente dipolar. El aceptor dicianometilidenil (dicyanomethylidenyl) fue escogido por su alta estabilidad térmica. Si TNF se sustituye por TNFDM, la absorbancia del complejo de transferencia de carga se corre hacia el rojo debido a la

**Tabla 4.** Constantes moleculares de DHADC-MPN, NPADVBB y DMNPAA determinadas en tres compuestos poliméricos (ver tabla 3) de experimentos elipsométricos dependientes de la frecuencia (*FDE*) y de experimentos de mezcla de Cuatro Ondas (valores en paréntesis), en tres diferentes longitudes de onda, usando el modelo de Gas Orientado.

	Muestra	$\lambda$ (nm)	$\mu$ ( $\times 10^{-18}$ esu)	$\Delta\alpha$ ( $\times 10^{-23}$ esu)	$\beta_0^{EO}$ ( $\times 10^{-30}$ esu)	$A(T)\mu^2\Delta\alpha/M$ ( $\times 10^{-48}$ )
4	DHADC-MPN: 25 % PVK: 49 % ECZ: 24 % TNFDM: 2 %	830	12	2.3 (2.7)	63 (63)	45 (55)
6	NPADVBB: 40 % PVK: 39 % ECZ: 19 % TNFDM: 2 %	633	7.4	2.5 (3.9)	26 (60)	15 (23)
		830	7.4	1.7	26	10
7	DMNPAA: 50 % PVK: 33 % ECZ: 16 % TNF: 1 %	675	5.5	3.9 (4.4)	48 (65)	22 (25)

más alta afinidad electrónica del TNFDM.

Dopando DHADC-MPN con PTCB:DIP, una eficiencia de difracción externa de 71 % se alcanzó en 633 nm y a un campo externo de tan sólo 28 V/ $\mu$ m (ver figura 36 y tabla 5). Se midió un coeficiente de ganancia tan grande como 225  $cm^{-1}$  ( $\alpha_{633} = 22.6 cm^{-1}$ ) a un campo de 50 V/ $\mu$ m (ver figura 39). Se prepararon muestras con la composición mostrada en la tabla 5. El polímero inerte fue una resina acrílica libre de birrefringencia: PTCB de Hitachi Chemical Corporation (ver figura 19). Una ventaja de PTCB sobre PVK es su más alta polaridad y por lo tanto mejor compatibilidad con el cromóforo altamente polar DHADC-MPN. PTCB se purificó tres veces por

precipitación en etanol. DHADC-MPN tiene un punto de fusión de 95 °C. El índice de refracción fue  $n = 1.66$  a  $633 \text{ nm}$  determinado por medio del ángulo de Brewster [58].

**Tabla 5.** Propiedades fotorrefractivas como una función de la composición de la muestra;  $\alpha_{633}$  es el coeficiente de absorción en  $\lambda = 633 \text{ nm}$  con respecto a una muestra sin cromóforo;  $E_{\pi/2}$  es el valor del campo eléctrico aplicado donde la eficiencia de difracción alcanza un primer máximo;  $\eta_{real,max}$  es la eficiencia de difracción externa a  $E_{\pi/2}$ ;  $\tau_{50}$  es el tiempo necesario para alcanzar 50 % de la eficiencia de difracción real a  $E_{\pi/2}$  y  $\Gamma$  es el coeficiente de ganancia al campo eléctrico especificado.

	Muestra	$\alpha_{633}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_{\pi/2}$ ( $\text{V}/\mu\text{m}$ )	$\eta_{real,max}$	$\tau_{50}$ (s)	$\Gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
1	DHADC-MPN: 40 % PTCB: 59 % TNFDM: 1 %	84.6	39	40	24	86 a 50 $\text{V}/\mu\text{m}$
2	DHADC-MPN: 37.6 % PTCB: 49.7 % DIP: 12.1 % TNFDM: 0.6 %	60.5	31	47	9.9	227 a 48 $\text{V}/\mu\text{m}$
3	DHADC-MPN: 37.6 % PTCB: 49.7 % DIP: 12.5 % TNFDM: 0.18 %	22.6	28	71	14.3	225 a 50 $\text{V}/\mu\text{m}$
4	DHADC-MPN: 37.4 % PTCB: 50.3 % DIP: 12.3 %	1.5	36	78	47	198 a 50 $\text{V}/\mu\text{m}$

Para estas muestras, no se observó beam fanning en el rango de campo eléctrico aplicado: 0-50  $\text{V}/\mu\text{m}$ .

Si comparamos las cuatro mezclas en la tabla 5 (ver también figura 22), la muestra 3 (ver figuras 36 y 39) presenta las mejores características. La adición de 0.18 % en peso de TNFDM reduce grandemente el tiempo de grabado y mejora ligeramente la respuesta fotorrefractiva en

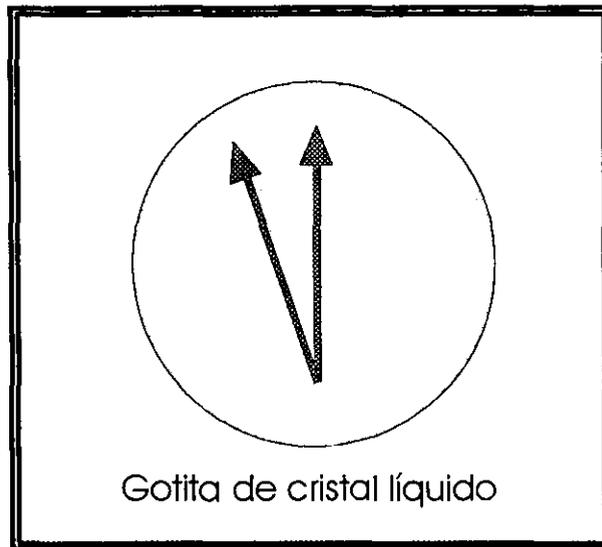
comparación con 4. Por medio de la ec. (35) y usando los datos mostrados en la figura 36, obtenemos una modulación del índice total de  $\Delta n = 0.0085$  a  $50 \text{ V}/\mu\text{m}$  (ver figura 37). El primer mínimo en la eficiencia de difracción corresponde a  $\Delta n = 0.0026$ . El corrimiento de fase entre el campo de carga espacial y el patrón de interferencia se calcula de la ec. (46) y para la muestra 3 de la tabla 5, de  $\Delta n$  y  $\Gamma$  a  $50 \text{ V}/\mu\text{m}$  tenemos  $\Theta = 7.8^\circ$  (ver figura 41). Obsérvese que en el compuesto 4 de la tabla 5, debido a que tanto el polímero como el plastificador son inertes, DHADC-MPN actúa simultáneamente como un generador de carga, agente de transporte y cromóforo electro-óptico. Así, puede considerarse como un dopante trifuncional por lo que no hay necesidad de incorporar ningún fotoconductor apolar adicional que tienda a desestabilizar la mezcla ó competir con el cromóforo por volumen [58].

Así, se ha obtenido un compuesto polimérico térmicamente estable al mezclar DHADC-MPN con una matriz plastificadora más polar e inerte. Poniendo más TNFDM (0.6 % en peso; ver tabla 5), se mejora la velocidad del material aunque resulta una absorción mayor y por lo tanto, una eficiencia de difracción real más pequeña. Sin el plastificador DIP (como en la muestra 1 de la tabla 4), la  $T_g$  del compuesto se incrementa por lo que la limitada reorientación de los cromóforos conduce a una función fotorrefractiva reducida. Tanto la adición de pequeñas cantidades del sensibilizador y 12 % en peso del plastificador mejora el tiempo de escritura holográfica. Los tiempos de grabado en la tabla 5, son valores típicos para compuestos basados en dopantes multifuncionales [110, 111] aunque son significativamente mejores que los vidrios orgánicos PR [112]. Varios compuestos poliméricos han sido reportados con coeficientes de ganancia  $\Gamma$  en el rango de  $200 \text{ cm}^{-1}$  a campos eléctricos aplicados del orden de  $90 \text{ V}/\mu\text{m}$  ó más altos [50, 113, 114] como lo fue en el caso del primer polímero fotorrefractivo altamente eficiente: DMNPAA:PVK:ECZ:TNF [50]. Hasta donde sabemos, un coeficiente neto de ganancia

de  $202 \text{ cm}^{-1}$  a  $50 \text{ V}/\mu\text{m}$  es hasta el momento, el valor más alto medido. Para algunas aplicaciones, tales como conjugación de fase auto bombeada [115] esto es una significativa mejora para el material. Los orientadores (*trimers*) de carbazol electro-ópticos y multifuncionales también presentan una alta ganancia a campos relativamente bajos [110, 111] pero la eficiencia de difracción sólo alcanza 25 % a  $40 \text{ V}/\mu\text{m}$ .

### **e) Cristales líquidos dispersos en polímeros fotorrefractivos: PDLC's.**

Con la intención de combinar la alta eficiencia fotorrefractiva a bajos campos eléctricos de materiales cristalinos líquidos con la alta resolución de los polímeros fotorrefractivos, los cristales líquidos dispersos en polímeros fotorrefractivos (PDLC's) han sido desarrollados [84-87, 116, 117]. Aunque los cristales líquidos de volumen, muestran altas no-linealidades a muy bajos voltajes aplicados ( $1-3 \text{ V}$ ), cuando se comparan con los polímeros fotorrefractivos su eficiencia cae dramáticamente a alta resolución (para espaciamentos de rejilla menores que  $10 \mu\text{m}$  [84]). En PDLC's, los dominios cristalinos líquidos aislados con forma cuasi esférica, con un diámetro  $2R \ll \lambda$  son dispersos en un polímero orgánico sólido fotoconductor (ver figura 11). La matriz polimérica proporciona fotogeneración, transporte de carga y trampas para crear un campo de carga espacial, mientras que la reorientación del cristal líquido en los pequeños dominios induce un cambio en el índice de refracción promedio espacialmente, ver figura 45. En materiales cristalinos líquidos, las muestras consisten de cristales líquidos nemáticos de bajo peso molecular uniformemente orientados. En los primeros materiales PDLC, el esparcimiento y pérdidas por absorción, limitaron la máxima eficiencia de difracción a 8 % y el coeficiente de ganancia fue mucho más pequeño que las pérdidas [84].



**Figura 45.** El campo total (de carga espacial y externo) reorienta el director nemático en las gotitas de cristal líquido, produciendo la modulación del índice de refracción.

Recientemente, se desarrollaron y caracterizaron PDLC's con un rango dinámico mejorado, alta eficiencia de difracción y una ganancia óptica neta [85-87]. Para la matriz polimérica se usó poli(metil metacrilato) (poly(methylmethacrylate)) (PMMA) (ver figura 46) el cual es altamente transparente y se ha usado extensamente para preparar PDLC's. La matriz se dopó con ECZ ó con TNFDM. PMMA, ECZ y TNFDM se compraron de Aldrich y fueron purificados antes de usarse. En particular, ECZ y TNFDM se recrystalizaron en etanol y PMMA se disolvió primeramente en cloroformo y luego se precipitó en etanol. Este procedimiento se repitió tres veces. Tal atención en la purificación de los componentes se necesita para obtener alto esfuerzo dieléctrico y evitar apantallamiento del campo aplicado. La mezcla eutectica de cristal líquido nemático TL202 conocido por su alta resistividad ( $\rho \approx 5 \times 10^9 \Omega m$  medida a 20 Hz [86]), se compró de Merck. Fueron preparadas muestras con la siguiente composición: TL202:PMMA:ECZ:TNFDM 40:42:17:1 % en peso. Todos los componentes fueron mezclados revolviendo a 150-200 °C y la

solución homogénea resultante se colocó entre las dos placas de vidrio (Donelly) con *ITO* a la misma temperatura.

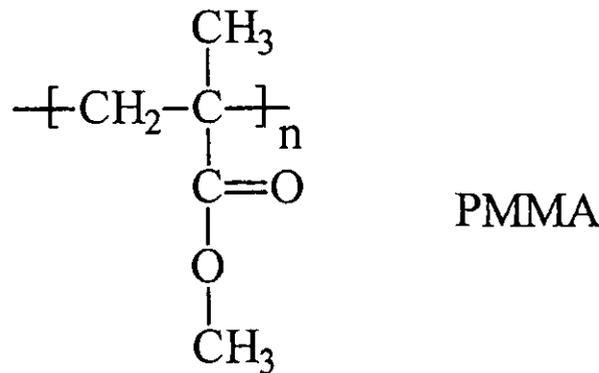
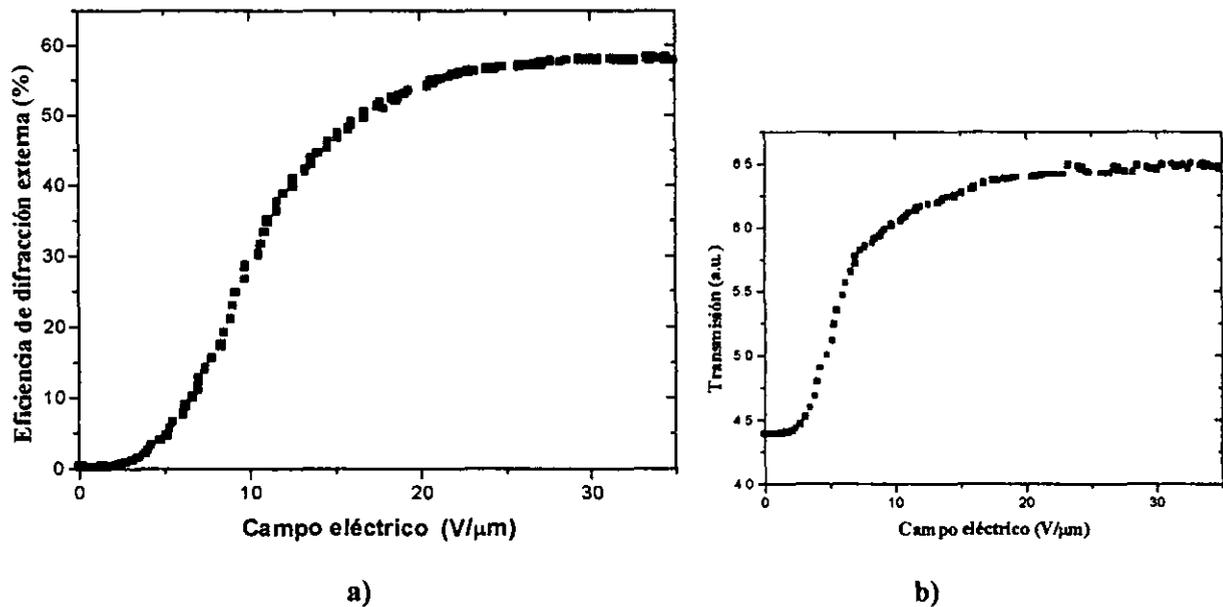


Figura 46. Estructura química de PMMA.

La figura 47 a) muestra la eficiencia de difracción como una función del campo aplicado durante experimentos de mezcla de Cuatro Ondas en una película gruesa de  $53 \mu\text{m}$ . Hasta donde sabemos, con una eficiencia de difracción de 56 % para un espaciado de rejilla de  $\Lambda = 3 \mu\text{m}$  a  $22 \text{ V}/\mu\text{m}$ , los PDLC's mencionados aquí tienen las mejores características fotorrefractivas de los materiales fotorrefractivos orgánicos reportados a comparables (ó más bajos) campos y resolución. Este nivel fotorrefractivo muestra que las pérdidas por esparcimiento pueden reducirse en PDLC's fotorrefractivos e ilustran el potencial de los mismos para aparatos de procesamiento óptico en tiempo real. En estos nuevos materiales, además de las propiedades fotorrefractivas, se observan efectos de transmisión dependientes del campo: sin campo aplicado, ellos son opacos y con campo se vuelven transparentes (figura 47 b)). Sin campo son opacos debido a que la luz se esparce por las inhomogeneidades del índice de refracción entre la matriz polimérica y las gotitas de cristal líquido. Como vemos en la figura 47, estos materiales combinan propiedades fotorrefractivas con propiedades de esparcimiento y transmisión dependientes del campo.



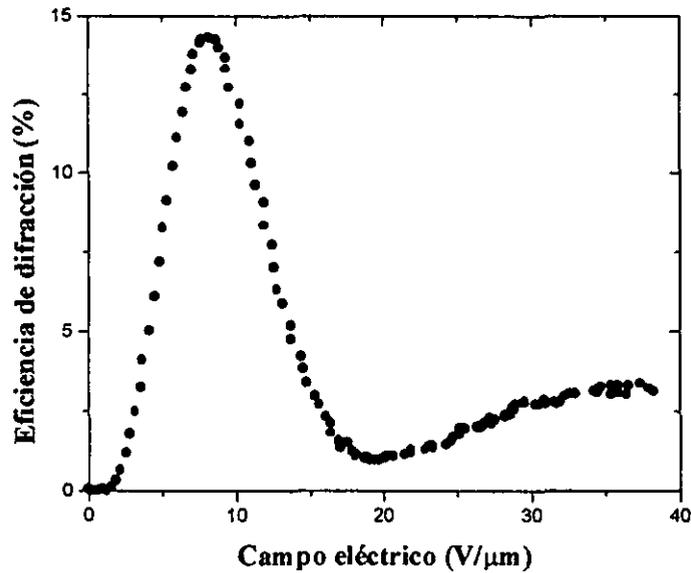
**Figura 47.** a) Eficiencia de difracción como función del campo en una muestra de

TL202:PMMA:ECZ:TNFDM 40:42:17:1 % en peso y un espesor  $d = 53 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ . Haces de escritura "s" polarizados con una potencia de  $1 \text{ mW}$ . Haz de lectura "p" polarizado con una potencia de  $10 \mu\text{W}$ .  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\Lambda = 3 \mu\text{m}$  ( $n = 1.53$ ). Los haces se traslaparon en un área de  $0.5 \text{ mm}^2$ . b) Los PDLC's son opacos a campo eléctrico cero y gradualmente se vuelven transparentes como función del campo aplicado.

TL202 es un cristal líquido nemático ópticamente uniaxial con anisotropía dieléctrica positiva ( $\Delta\epsilon = 6.1$  a  $20^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ kHz}$ ), por lo que el director de cada gotita tiende a orientarse a lo largo de la dirección del campo aplicado [86, 87].

Usando la teoría de Ondas Acopladas de Kogelnik, la amplitud de modulación del índice de refracción deducida de las medidas de la eficiencia de difracción es  $\Delta n = 3.2 \times 10^{-3}$  a un campo aplicado de  $22 \text{ V}/\mu\text{m}$  [86], comparando, para la muestra 1 de la tabla 2, esta modulación es  $\Delta n = 1.3 \times 10^{-3}$  al mismo campo aplicado; ver figura 38 (círculos). Para ilustrar el gran intervalo dinámico a bajo campo, se midió la eficiencia de difracción en muestras de  $105 \mu\text{m}$  de PDLC's (ver figura 48). La eficiencia de difracción interna máxima a  $8 \text{ V}/\mu\text{m}$  ( $\cong 15\%$ )

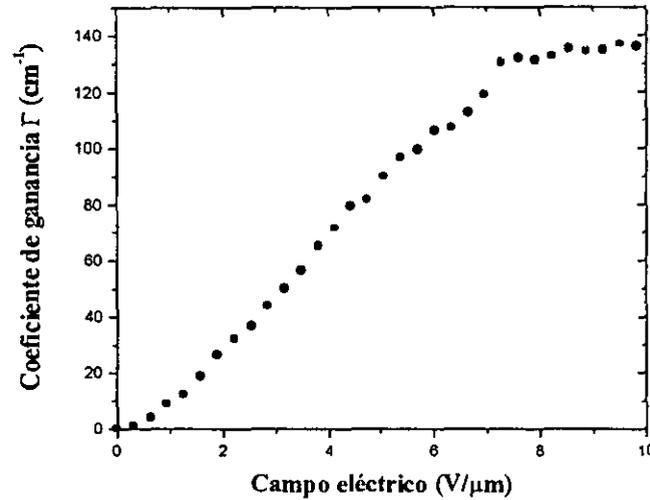
tiene que ser comparada con la obtenida a  $28 \text{ V}/\mu\text{m}$  en algunos de los polímeros descritos previamente (muestra 3, tabla 5).



**Figura 48.** Eficiencia de difracción como función del campo en una muestra de TL202:PMMA:ECZ:TNFDM 40:42:17:1 % en peso y un espesor  $d = 105 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ . Haces de escritura “s” polarizados con potencia de  $1 \text{ mW}$ . Haz de lectura “p” polarizado con potencia de  $10 \mu\text{W}$ .  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\Lambda = 3 \mu\text{m}$ .

Los experimentos de mezcla Dos Ondas se realizaron para investigar la naturaleza fotorrefractiva de la rejilla. Se observó un acoplamiento asimétrico en muestras de  $53 \mu\text{m}$  de espesor y se obtuvo un valor de ganancia óptica de  $\Gamma = 136 \text{ cm}^{-1}$  a un campo de  $10 \text{ V}/\mu\text{m}$  (figura 49), esto tiene que ser comparado con  $\alpha = 99 \text{ cm}^{-1}$  debido a las pérdidas por absorción y esparcimiento al mismo campo aplicado. Hasta donde sabemos, es la primera vez que se obtiene una ganancia neta  $\Gamma_n = \Gamma - \alpha$  en esta clase de materiales. Se observó nula eficiencia de difracción en muestras con composición similar pero sin TNFDM, confirmando la importancia de la fotoconducción en la formación de la rejilla. Tampoco hubo señal difractada en muestras conteniendo menos de 25 %

en peso de TL202. En tales muestras, los cristales líquidos se disolvieron dentro de la matriz polimérica y no ocurrió separación de fase.

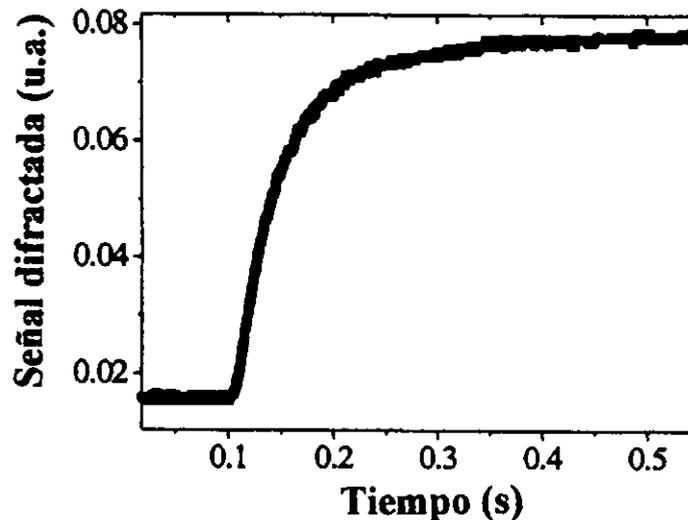


**Figura 49.** Coeficiente de ganancia  $\Gamma$  para el PDLC TL202:PMMA:ECZ:TNFDM 40:42:17:1 % en peso.  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $d = 53 \mu\text{m}$ . Haces de escritura “p” polarizados con una potencia de  $\approx 1.1 \text{ mW}$  y  $\approx 0.3 \text{ mW}$  (área de traslape  $0.5 \text{ mm}^2$ ),  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\alpha_{1int} = 30^\circ$ ,  $\alpha_{2int} = 38^\circ$ ,  $\Lambda = 3 \mu\text{m}$ .

Los puntos todavía débiles de estos materiales son: su velocidad de grabado, la cual es del orden de minutos y su pobre estabilidad (pérdida de reproducibilidad), pues no se obtiene la misma respuesta fotorrefractiva después de algunas semanas. La lenta velocidad puede atribuirse a las limitadas propiedades de transporte de la matriz polimérica PMMA:ECZ. Para verificar esta suposición, se estudiaron muestras de  $53 \mu\text{m}$  con la siguiente composición: TL202:PVK:TNF 51.2:48:0.8 % en peso. A diferencia de las muestras con PMMA, los materiales basados en PVK tienen un tiempo de respuesta de subsegundos como puede verse en la figura 50 pero, la eficiencia de difracción de estos materiales es todavía muy pequeña (de 2 a 3%). Como la transparencia puede controlarse al aplicar un campo eléctrico, los PDLC’s son usados como ventanas de transmisión variable [86, 87].

**d) Cromóforo fluoro ciano-tolano (FTCN).**

Otra aproximación para lograr cambios en el índice de refracción inducidos por el campo a través de birrefringencia orientacional en un polímero fotorrefractivo, es dopar una matriz fotoconductor con moléculas que son generalmente usadas en cristales líquidos nemáticos. En contraste a los cristales líquidos nemáticos fotorrefractivos ó a los cristales líquidos dispersos en

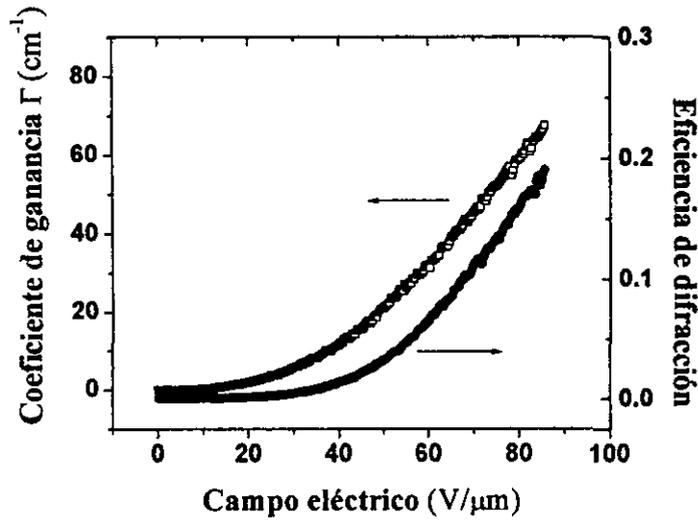


**Figura 50.** Tiempo de “subida” de la señal difractada, medido en el PDLC TL202:PVK:TNF 51.2:48:0.8 % en peso,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $d = 53 \text{ }\mu\text{m}$ . A  $t = 0.1 \text{ s}$ , sólo un haz de escritura y el campo eléctrico  $E$  estaban aplicados en la muestra.  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ ,  $\Lambda = 3 \text{ }\mu\text{m}$ .

polímeros, en este caso las moléculas son dispersas en la matriz polimérica suponiendo nula interacción. Las moléculas para cristales líquidos son conocidas por tener un gran momento dipolar así como también una gran anisotropía de polarizabilidad conduciendo a alta birrefringencia. Además, ellas son generalmente transparentes en la región visible del espectro por lo que pueden emplearse en polímeros fotorrefractivos que operen en el azul, el verde ó el rojo. En tiempos recientes, numerosos materiales cristalinos líquidos han sido sintetizados y caracterizados [85]. La estructura molecular influye fuertemente en varias propiedades, incluidas la anisotropía dieléctrica, resistividad, anisotropía de polarizabilidad, viscosidad, etc. En un dispositivo de cristal líquido nemático, una alta birrefringencia es deseada debido a que ésta

mejora la eficiencia de modulación de la luz. Una alta resistividad mantiene las fuerzas de voltaje constante, esencial en pantallas de matriz activa. La baja viscosidad acorta los tiempos de respuesta de interrupción. Es también conocido que los compuestos de tolano tienen una alta anisotropía de polarizabilidad debido a su extendido puente conjugado  $\pi$  [118] y una baja viscosidad. No obstante, cuando un sustituto ciano es usado simultáneamente para alta anisotropía dieléctrica y gran momento dipolar, se observan pobre estabilidad UV y baja resistividad. Debido a que los tolano fluorinados (*fluorinated tolans*) son conocidos por tener una alta resistividad [119], se realizó la sustitución fluorine sobre una molécula ciano tolano. Como vemos en la figura 15 (capítulo 3) los dos fluorine en la tercera y quinta posición tienen varios efectos: i) incrementan el momento dipolar total de la molécula, ii) no cambian la anisotropía de polarizabilidad significativamente [120], iii) reducen el punto de fusión de la molécula, iv) reducen la agregación de las moléculas, v) parecen ser los responsables para la alta resistividad observada en estas moléculas a pesar de la presencia del grupo ciano. El butoxyetoxy (*butoxyethoxy*) se escogió debido a que éste reduce más la temperatura de fusión de la molécula ( $T_f = 78\text{ }^\circ\text{C}$ ) e incrementa su solubilidad [85].

Las muestras fotorrefractivas se prepararon con la composición: FTCN:PVK:ECZ:TNF 25:47:25:3 % en peso y 15:54:28:3 % en peso. A  $633\text{ nm}$ , las muestras gruesas de  $105\text{ }\mu\text{m}$  tuvieron un coeficiente de absorción de  $75\text{ cm}^{-1}$  conduciendo a una transmisión de 45 % (ver figura 21). La figura 51 muestra las medidas de mezcla de Cuatro y Dos Ondas como una función del campo aplicado en un compuesto conteniendo 25 % de FTCN. Un hecho interesante de estas muestras basadas en PVK y dopadas con el cromóforo FTCN es su rápido tiempo de respuesta comparado con previos polímeros fotorrefractivos basados en PVK y dopados con DMNPAA ó DHADC-MPN. Como se muestra en la figura 52, la formación de la rejilla



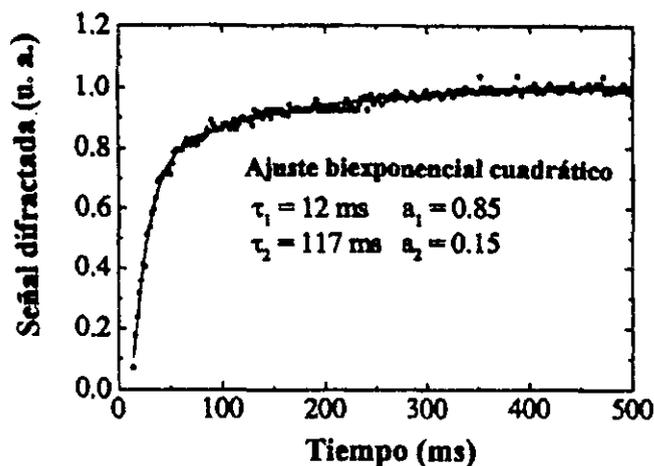
**Figura 51.** Coeficiente de ganancia y eficiencia de difracción como función del campo aplicado en una muestra de FTCN:PVK:ECZ:TNF 25:47:25:3 % en peso,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $d = 105 \text{ }\mu\text{m}$ . Para la curva de la eficiencia de difracción: haces de escritura "s" polarizados, potencia  $\approx 1 \text{ mW}$ , haz de lectura "p" polarizado, potencia  $\approx 2 \text{ }\mu\text{W}$ . Para la curva de ganancia: haces de escritura "p" polarizados, potencia  $\approx 1.1 \text{ mW}$  y  $\approx 0.3 \text{ mW}$ .  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ .

fotorrefractiva tiene un tiempo  $\tau_1 = 12 \text{ ms}$  en la subida (rise-time) a un campo aplicado de  $E = 76 \text{ V}/\mu\text{m}$  y una intensidad de  $I = 300 \text{ mW}/\text{cm}^2$ . La dinámica de la eficiencia de difracción se ajustó con la siguiente función biexponencial:

$$\eta(t) = \left(1 - a_1 e^{-t/\tau_1} - a_2 e^{-t/\tau_2}\right)^2 \quad (62)$$

con  $a_1 + a_2 = 1$

Esta respuesta fue medida al aplicar el segundo haz de escritura a la muestra (el otro haz estaba ya aplicado) con el campo externo previamente aplicado. Una rápida respuesta de  $4 \text{ ms}$  también ha sido reportada recientemente [121] en un polímero basado en PVK y sensibilizado con  $C_{60}$ , pero a una intensidad y a un campo más alto:  $E = 100 \text{ V}/\mu\text{m}$ ,  $I = 1 \text{ W}/\text{cm}^2$ .



**Figura 52.** Tiempo de “subida” de la señal difractada medido en el polímero fotorrefractivo FTCN:PVK:ECZ:TNF 15:54:28:3 % en peso,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $d = 105 \mu\text{m}$ . A  $t = 0 \text{ s}$ , sólo un haz de escritura y el campo eléctrico  $E$  ( $76 \text{ V}/\mu\text{m}$ ) estaban aplicados en la muestra.  $\theta_0 = 10.2^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$ .

Estos resultados muestran que tiempos rápidos de respuesta pueden realmente ser alcanzados en compuestos con PVK dopados con  $C_{60}$  ó con FTCN. Experimentos elipsométricos dependientes de la frecuencia mostraron que FTCN:PVK:ECZ:TNF, con una  $T_g = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , tiene una movilidad orientacional más rápida que DMNPAA en un compuesto similar con una  $T_g$  cercana a la temperatura ambiente [86]. Debido a que el tiempo de respuesta depende de la eficiencia de fotogeneración, movilidades de deriva y dinámica orientacional, no se conoce bien cual es el factor limitante para la velocidad en un compuesto polimérico fotorrefractivo dado.

## CAPÍTULO 5. EL CORRELACIONADOR ÓPTICO.

### 5.1 Aplicación específica de los polímeros fotorrefractivos: el correlacionador óptico (*optical correlator*).

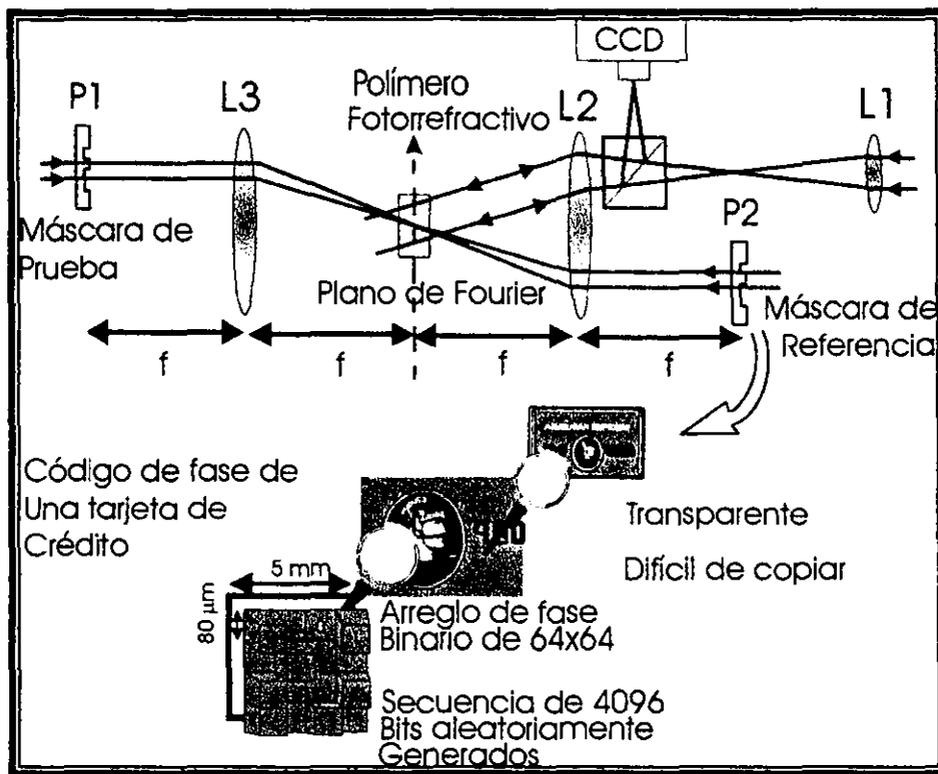
Los hologramas endosados como medios de seguridad para proteger productos y documentos originales de la falsificación, tales como las tarjetas bancarias, han sido reconocidos como uno de los más exitosos métodos de seguridad desarrollados. No obstante, el incremento alarmante de falsificación (los hologramas pueden ser copiados) ha generado una necesidad de nuevas y baratas tecnologías de seguridad óptica [122-124]. La función limitada y/o el alto costo de los materiales ópticos no lineales existentes, ha limitado severamente el potencial tecnológico de todos los correlacionadores ópticos: los cristales fotorrefractivos inorgánicos han sido investigados pero su procesamiento y alto costo han limitado su uso en amplias aplicaciones [125]. Otros diseños de correlacionadores han sido también propuestos: correlacionadores transformadores acoplados no lineales (*nonlinear joint-transformer correlator*), por ejemplo, muestran buen funcionamiento para el reconocimiento de patrones y son capaces de operar en tiempo real [126]. No obstante, debido a que estos sistemas usan o bien sofisticadas válvulas de luz de cristales líquidos [127], detectores CCD [128] y/o una computadora para realizar las transformadas de Fourier, ellos no reúnen los requerimientos de bajo costo.

Después del desarrollo de polímeros fotorrefractivos altamente eficientes [47, 50, 51], un gran esfuerzo de investigación ha sido dirigido hacia el uso de estos nuevos materiales en sistemas ópticos y aparatos, incluyendo holografía e interferometría dinámica [103], computación óptica [129] e imagen médica [51]. Usando el polímero fotorrefractivo altamente eficiente y recientemente desarrollado: NPADVBB:PVK:ECZ:TNF 39:39:20:2 % en peso [47] con un grosor  $d = 105 \mu\text{m}$ ; se desarrolló un sistema de verificación de documentos de seguridad a bajo

costo: el correlacionador óptico [130]. Este dispositivo está basado en el codificación óptica de documentos con máscaras de fase generadas pseudoaleatoriamente, éstas son elementos ópticos que codifican información en la fase de la luz transmitida ó reflejada [131]. Una máscara de fase es prácticamente invisible y puede adherirse permanentemente al objeto a ser verificado. Los códigos pseudoaleatorios  $2D$  tienen propiedades de correlación únicas: su autocorrelación es como una función  $\delta$  con pequeños lóbulos a los lados (*sidelobes*) y con un valor máximo de correlación proporcional al número  $N$  de píxeles en el código. La correlación cruzada promedio entre dos diferentes códigos, con el mismo número de píxeles es  $1/N$  veces el valor del pico de autocorrelación, resultando en una potencia de discriminación promedio de  $N$  [123]. Un correlacionador óptico polimérico es adecuado para el reconocimiento de tales máscaras en tiempo real, ya que éste elimina la necesidad de un interferómetro y una computadora. Los polímeros fotorrefractivos son baratos, tienen excelente eficiencia y son capaces de operar con láseres semiconductores de diodo de baja potencia, lo cual permite la fabricación de sistemas de verificación compactos y a bajo costo.

En la figura 53 podemos ver el esquema del correlacionador. El sistema verificador de seguridad de documentos, a bajo costo, se basa en la codificación de documentos con máscaras prácticamente invisibles y tan pequeñas como  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  (figura 53). Una de ellas (prueba), se coloca en el objeto a ser identificado y la otra (referencia) estaría dentro del sistema de comparación de seguridad. El sistema emplea la técnica de mezcla de *Cuatro Ondas* descrita en el capítulo 3. La tarjeta prueba que contiene la máscara con la información codificada se coloca en el plano P1, éste se encuentra en la trayectoria del haz de prueba (ó lectura); la máscara “maestra” se coloca en el plano P2 el cual está en la trayectoria de uno de los haces de escritura. Con las lentes L2 y L3 se obtienen las transformadas de Fourier de las máscaras (con un espesor

de  $2 \mu\text{m}$ ) y se graban en el polímero fotorrefractivo. La lente L1, en conjunto con L2 hacen que este haz de escritura “bañe” una región mayor del polímero y así, la superposición de los tres haces sea más sencilla; en la práctica se puede prescindir de L1 ya que es posible evitar que el haz de escritura cruce L2 (ver figura 54). Al aplicar un alto voltaje al polímero ( $5000 \text{ volts}$ , es decir  $E \approx 48 \text{ V}/\mu\text{m}$ ), la información contenida en el mismo puede ser leída con el haz difractado que se envía al detector, denotado en la figura 53 como CCD, por medio del divisor de haz esquematizado en la misma figura como un cuadrado debajo del CCD.



**Figura 53.** Correlacionador óptico. Los haces se superponen en el plano focal posterior de la lente L2 y forman un patrón de interferencia. El holograma grabado de la transformada de Fourier de la máscara de referencia, actúa como un filtro para el haz de lectura que lleva la información de la máscara de prueba.

En la figura 54 vemos el diagrama del sistema compacto. Se armó sobre una pequeña tabla óptica de  $28 \times 22 \text{ cm}^2$ . La fuente de luz es un láser de diodo de  $8 \text{ mW}$  emitiendo en  $\lambda = 675 \text{ nm}$ ; la luz se

expandió a un diámetro de 5 mm (usando un sistema telescópico galileano) después de transformar la forma elíptica del haz usando una pareja de prismas *anamorphi* y acromáticos (CB en la figura).

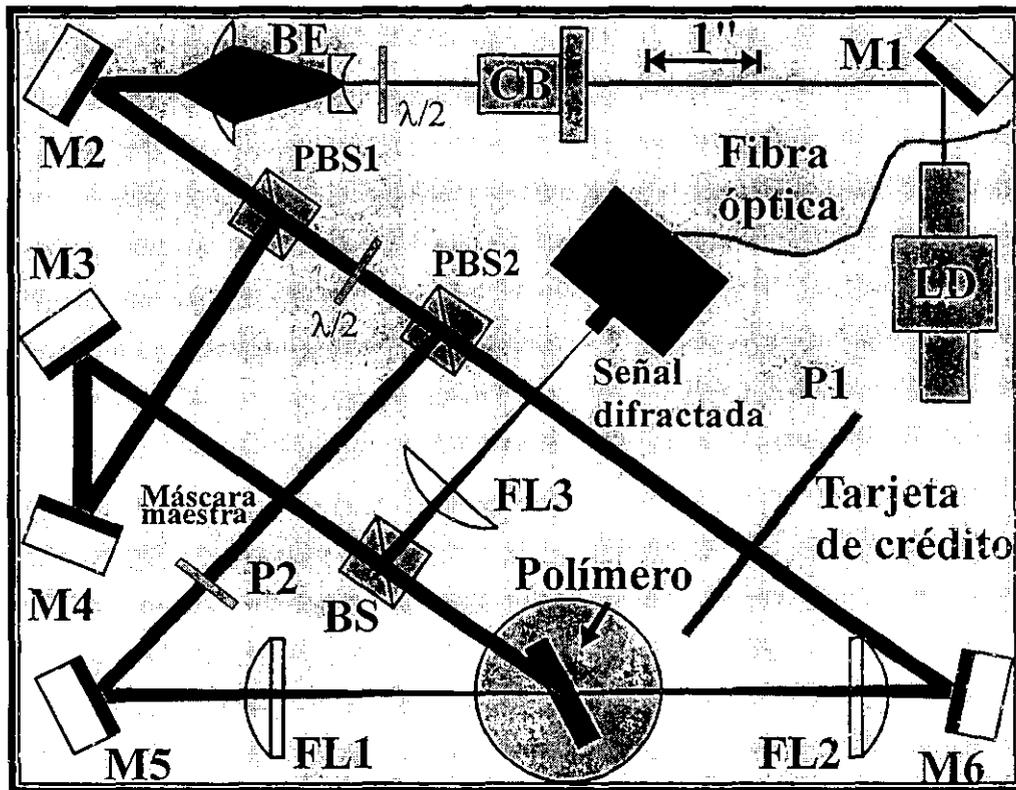
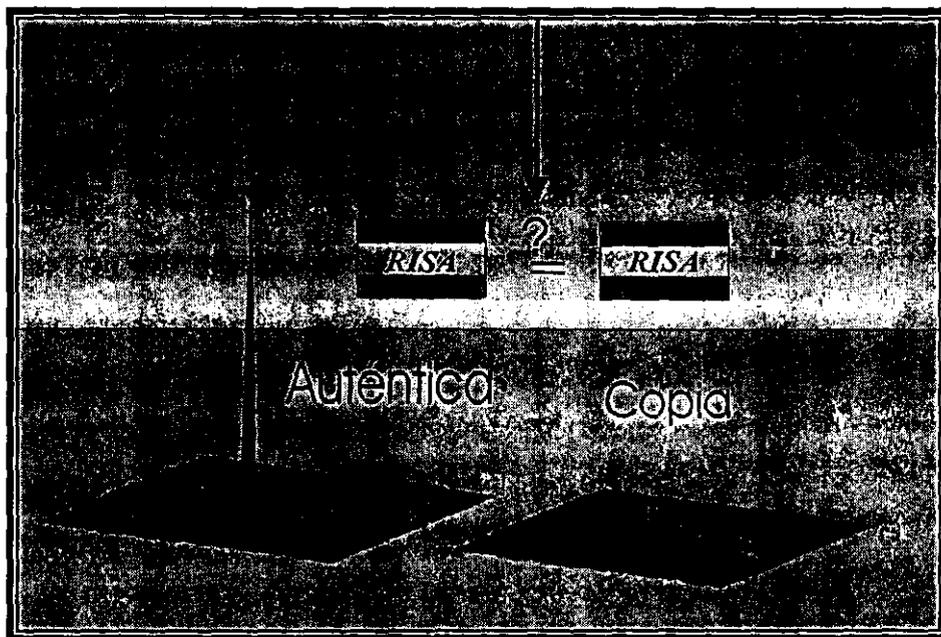


Figura 54. Esquema del correlacionador compacto. LD: láser de diodo, CB: transformador de haz elíptico a circular, BE: expansor de haz, M: espejo, PBS: polarizador-divisor de haz, BS: divisor de haz,  $\lambda/2$ : placa retardadora de media onda, FL: lente transformadora de Fourier, P1 y P2 son los planos de "entrada" donde las máscaras binarias de transmisión se colocan.

El objeto de entrada conteniendo la máscara de prueba se coloca en el plano P1 que se encuentra en la trayectoria del haz de lectura y tiene que ser correlacionada con la máscara de fase maestra colocada en el plano P2 (en la trayectoria de uno de los haces de escritura). Los espejos M3 y M5 proyectan los haces de escritura sobre el polímero fotorrefractivo y el haz de lectura (más débil que los haces de escritura) es enviado por el espejo M6. Los haces de escritura están "s"

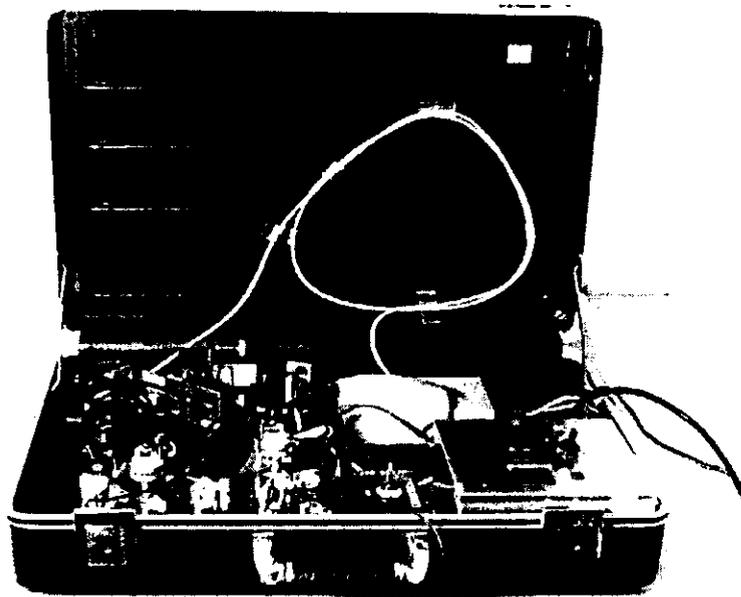
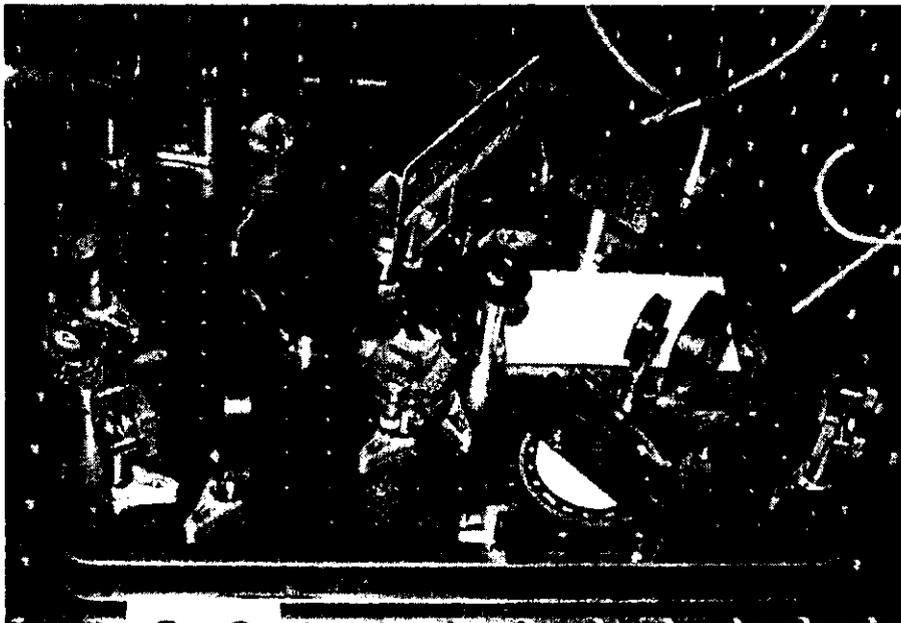
polarizados y el haz de lectura “*p*” polarizado debido a que la eficiencia de difracción es más grande bajo esta polarización [47]. Ambas placas de media onda ( $\lambda/2$ ), permiten la distribución de potencia entre las haces de escritura y el haz de lectura. El ángulo entre los haces de escritura es de alrededor de  $12^\circ$  y el espaciamiento de rejilla  $\Lambda$  en el polímero es  $\Lambda = 1.9 \mu\text{m}$  (el índice de refracción es  $n = 1.76$ ). El polímero fotorrefractivo se inclinó  $\psi = 40^\circ$  con respecto a la normal a la muestra y se colocó en el plano focal imagen de las lentes transformadoras de Fourier *FL* con una longitud focal de  $f = 125 \text{ mm}$ . El holograma grabado de la transformada de Fourier de la máscara maestra (en P2) escrito por la interferencia del haz de referencia y el haz a través de la máscara, forma un filtro holográfico para el haz de lectura portando la información de la máscara de prueba (en P1). La máscara de prueba se adhirió a una tarjeta y ésta puede quitarse y ponerse fácilmente en el plano P1. El grabado del filtro holográfico se realiza en tiempo real. La señal difractada emerge del polímero contrapropagándose con el haz de referencia. Ésta es recogida por el divisor de haz *BS* y se proyecta a una fibra óptica plástica con un núcleo de  $100 \mu\text{m}$ . Después de pasar a través de la fibra, el pico de correlación se detecta con un acoplador de fibra PMT (éste está fuera de la tabla). Para comparar la señal óptica con un voltaje preestablecido ( $0.95 \text{ V}$ ) se usa un amplificador y circuitos de comparación para la identificación. Diodos emisores de luz verde y roja indican la validez de la máscara de fase probada. Debido a su baja temperatura de transición vítrea (temperatura ambiente), en este polímero fotorrefractivo se puede grabar y obtener la información óptica de él, sólo cuando un campo eléctrico se aplica. Un campo de  $48 \text{ V}/\mu\text{m}$  fue aplicado al polímero durante el grabado del filtro holográfico y la implementación de la autocorrelación. Una pequeña fuente de potencia ( $15.5 \times 15.5 \text{ cm}^2$ ) de alto voltaje, proporciona los campos necesarios. Las mediciones se repitieron con la misma muestra en el correlacionador por un periodo de un año sin signos de degradación. Las máscaras de fase son patrones aleatorios

binarios de  $64 \times 64$  píxeles; se fabricaron por fotolitografía en una capa de fotoresist de  $2 \mu\text{m}$  con un índice de refracción de  $n = 1.64$  depositada sobre un sustrato de vidrio correspondiente a una profundidad de  $4\pi$ . Una típica curva tridimensional de la distribución de la intensidad de la correlación cruzada de la máscara de fase maestra con la máscara de fase réplica, lograda en el sistema descrito, se tiene en la figura 55. Claramente demuestra un pico de correlación agudo en el centro que significa igualdad en las máscaras. Una máscara diferente, produce sólo el fondo aleatorio, mostrado alrededor de la base del pico. La figura 56 muestra dos fotografías de la versión compacta de este correlacionador polimérico. Todo se fijó cuidadosamente en el portafolios y éste se puede transportar a cualquier parte y trabajar sobre una mesa normal (no flotada) mostrando buena estabilidad [130].



**Figura 55.** Correlación cruzada de la máscara de fase maestra y una máscara a comparar; cuando las mascarar son idénticas, se observa un pico de correlación en el centro. La distinción entre la original y la copia se logra al medir la intensidad de la luz en el centro del plano de correlación y compararla con un umbral ajustado para un nivel de seguridad escogido.

Este sistema de verificación de documentos de seguridad, tiene las siguientes características que lo hacen práctico para amplias aplicaciones: 1) El elemento de grabado es clave en este tipo de arquitectura óptica: el uso de un polímero fotorrefractivo altamente eficiente como material óptico para configuración de correlacionador óptico y su compatibilidad con láseres semiconductores de diodo, mantienen los costos de manufactura en niveles significativamente más bajos que cualquiera de los correlacionadores ópticos previamente propuestos. 2) El sistema es rápido debido a que el proceso se implementa ópticamente en paralelo y además, la alta resolución ( $> 300 \text{ líneas/mm}$ ) del polímero fotorrefractivo, permite el uso de lentes de longitud focal corta en este correlacionador  $4f$  ( $f = 125 \text{ mm}$ ), haciendo su diseño más compacto, comparado con uno usando válvulas de luz de cristal líquido [127]. 3) Finalmente, puesto que el grabado se basa en el efecto fotorrefractivo, el holograma almacenado puede borrarse y un nuevo holograma puede ser escrito en tiempo real. Este grabado y procesado reversible en tiempo real, posibilita el probar una variedad de diferentes documentos codificados con diferentes máscaras de fase y su comparación con una base de datos de máscaras maestras correspondientes. Su tiempo de respuesta ( $\approx 1 \text{ s}$ ) es satisfactorio para las pruebas de verificación de seguridad y no presupone búsquedas rápidas en base de datos. Como se mencionó arriba, usando códigos pseudoaleatorios, asegura al sistema contra el “ruido” adquirido durante el uso.



**Figura 56.** Fotografías de una versión compacta del correlacionador óptico para verificación de documentos de seguridad que emplea polímeros fotorrefractivos. Todo se incluye en un portafolios que es posible transportar a cualquier parte.

## CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.

### 6.1- Comentarios y conclusiones.

Con la importancia y necesidad crecientes de contar con equipo muy compacto con fuentes láser integradas y que a su vez sea lo suficientemente económico, las características importantes en el desarrollo de nuevos materiales ópticos están siendo el fácil procesamiento (fáciles y rápidos de preparar) y el bajo costo. Así, los materiales poliméricos, que son bien conocidos por su facilidad de procesamiento y su economía, tienden a ser muy prometedores. La habilidad para grabar los hologramas rápidamente, borrarlos y volver a grabar otros, sin un revelado previo, es de extrema importancia para un material holográfico ya que esto abre ampliamente el uso de ellos para el procesamiento de datos ópticos en tiempo real. Los polímeros pueden tener una temperatura de transición vítrea  $T_g$  por debajo de la temperatura ambiente lo que hace posible la orientación de los cromóforos por el campo eléctrico y este efecto resulta en una contribución, muy significativa, para la modulación del índice de refracción  $\Delta n$ . Además, ya que la fotogeneración es fuertemente dependiente del campo en materiales orgánicos, es necesario un campo eléctrico durante el grabado de un holograma. Los valores actuales del campo eléctrico (ver [58]), se requieren reducir con el fin de desarrollar dispositivos comerciales viables para aplicaciones tecnológicas; al respecto, en 1996 se dio a conocer un nuevo y potencial medio biológico para el grabado holográfico en el que no se requiere de un campo eléctrico para escribir o leer la información [132].

En resumen, se estudiaron dos nuevos cromóforos electro-ópticos: NPADVBB y DHADCM-MPN que en conjunto con el complejo de transferencia de carga PVK:ECZ ó PTCB:DIP y los fotosensibilizadores TNF (visible) ó TNFDM (infrarrojo y visible), han resultado en polímeros con prácticamente 100 % de eficiencia de difracción además de ser químicamente estables:

varios años estimados. Como NPADVBB es una molécula constituida por cuatro isómeros, se mejoró la resistencia contra cristalización, hecho común en el cromóforo DMNPAA. La molécula DHADCMPN, tiene un gran momento dipolar y fue también diseñada para tener una gran anisotropía de la polarizabilidad lineal y una gran estabilidad térmica.

Los principales resultados experimentales fueron obtenidos mediante las técnicas de mezcla de Cuatro y Dos Ondas. Para los polímeros basados en el cromóforo NPADVBB, se obtuvo una modulación del índice de refracción  $\Delta n = 4 \times 10^{-3}$  a un campo eléctrico aplicado  $E = 85 \text{ V}/\mu\text{m}$  en  $\lambda = 633 \text{ nm}$ . El coeficiente de ganancia  $\Gamma = 50 \text{ cm}^{-1}$  en  $\lambda = 633 \text{ nm}$  es relativamente pequeño comparado con los polímeros basados en los cromóforos DMNPAA y DHADCMPN, debido al pequeño corrimiento de fase entre la rejilla de índices y el patrón de interferencia:  $\Theta \approx 3^\circ$ ; para los compuestos con DHADC-MPN se calculó un corrimiento de fase máximo  $\Theta \approx 7.8^\circ$  a  $50 \text{ V}/\mu\text{m}$ . En muestras con NPADVBB y el sensibilizador (2,4,7-trinitro-9-fluorenilidene)malonitrilo (TNFDM), en  $\lambda = 830 \text{ nm}$ , no se observó una completa difracción, no obstante, se obtuvo una eficiencia de difracción de 29 % a  $E = 85 \text{ V}/\mu\text{m}$ . De la teoría de Ondas Acopladas de Kogelnik y el modelo de Gas Orientado se deduce una amplitud del campo de carga espacial interno más pequeño (por un factor de 2.1) en  $\lambda = 830 \text{ nm}$  que en  $\lambda = 633 \text{ nm}$ .

Para los polímeros basados en el cromóforo DHADC-MPN y dopados con PTCB:DIP, se obtuvo un coeficiente de ganancia neto  $\Gamma_n$  sin precedentes:  $\Gamma_n = 202 \text{ cm}^{-1}$  a tan sólo un campo externo  $E = 50 \text{ V}/\mu\text{m}$  en  $\lambda = 633 \text{ nm}$ , presentando una eficiencia de difracción total a un campo aplicado de sólo  $E = 28 \text{ V}/\mu\text{m}$  dando una eficiencia externa  $\eta = 71 \%$ . Con ello, se logró un gran avance en la reducción del campo eléctrico  $E$  por un factor de 2, comparado con los compuestos basados en DMNPAA, es decir, se logró un mejoramiento en la amplitud de la modulación del índice de refracción por un factor de 4 de acuerdo con la predicción teórica del modelo de Gas Orientado

(corroborada experimentalmente), de la dependencia funcional de  $\Delta n$  con el campo  $E$ :  $\Delta n \propto E^2$ . Para los polímeros dopados con PVK:ECZ y TNFDM, la máxima difracción se observó en  $E = 59 \text{ V}/\mu\text{m}$  en  $\lambda = 830 \text{ nm}$ , mostrando una eficiencia real  $\eta_{max} = 74 \%$ . Esta gran sensibilidad espectral en el cercano infrarrojo, posibilita a estos materiales para probables aplicaciones futuras en, por ejemplo, imágenes médicas debido a la transparencia de tejidos biológicos a estas longitudes ( $700 \text{ a } 900 \text{ nm}$ ) [51]. Tanto para los compuestos basados en NPADVBB como en DHADC-MPN dopados con PVK:ECZ, se observó un tiempo de escritura holográfica de décimas de segundo a ambas longitudes de onda empleadas.

Los PDLC's exhiben grandes cambios en el índice de refracción a campos eléctricos más bajos comparados con los necesarios en polímeros fotorrefractivos. Usando el cristal líquido TL202 con PMMA:ECZ:TNFDM, se obtuvo una eficiencia de difracción  $\eta = 55 \%$  a un campo  $E = 22 \text{ V}/\mu\text{m}$  en  $\lambda = 633 \text{ nm}$ . Asimismo, en estas muestras se observó un coeficiente de ganancia  $\Gamma = 136 \text{ cm}^{-1}$  a un campo  $E = 10 \text{ V}/\mu\text{m}$  dando un coeficiente de ganancia neto  $\Gamma_n = 37 \text{ cm}^{-1}$  pues las pérdidas combinadas por absorción y esparcimiento fueron de  $99 \text{ cm}^{-1}$  al mismo campo  $E$  de  $10 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Como la transparencia puede controlarse al aplicar un campo eléctrico, los PDLC's son usados como ventanas de transmisión variable. El punto débil de estos materiales es su lenta velocidad holográfica: del orden de minutos y su aún, pobre estabilidad químico estructural: tiempo de vida de sólo unas semanas.

A partir de cálculos basados en el modelo de Gas Orientado, se estimó la eficiencia de difracción total esperada para los cromóforos altamente eficientes estudiados, en función de sus constantes moleculares  $\Delta\alpha$  y  $\beta$ . Estos valores concordaron razonablemente bien con la modulación del índice de refracción  $\Delta n$  obtenida de los experimentos de mezcla de Cuatro Ondas y de la teoría de Kogelnik.

Al efectuar experimentos de acoplamiento de Dos Ondas en  $\lambda = 633 \text{ nm}$ , para los polímeros basados en DHADC-MPN y PVK:ECZ:TNFDM, se observó el fenómeno conocido como *beam fanning* a campos aplicados mayores que  $70 \text{ V}/\mu\text{m}$ , lo que produjo una considerable disminución de la cantidad de luz total colectada por las lentes.

Los polímeros con la molécula FTCN dopados con PVK:ECZ:TNF, presentaron un tiempo corto de respuesta: milésimas de segundo.

Finalmente, empleando el polímero NPADVBB:PVK:ECZ:TNF, se ensambló y probó por un año, un prototipo de sistema compacto verificador de documentos de seguridad a bajo costo, que emplea la técnica de mezcla de Cuatro Ondas y, realiza una autocorrelación espacial óptica de dos máscaras de fase codificadas: el *correlacionador óptico*. El polímero, no mostró signos de degradación apreciables en este periodo.

**REFERENCIAS.**

- [1] W. E. Moerner, and S. M. Silence, *Chem. Rev.*, **94**, 127 (1994).
- [2] R. A., Meyers, De. (1991). *Encyclopedia of Lasers and Optical Technology*. San Diego, Academic Press, Inc.
- [3] J. F. Reintjes, (1991). Nonlinear Optical Processes. *Encyclopedia of Lasers and Optical Technology*. R. A. Meyers. San Diego, Academic Press, 331-384.
- [4] P. Günter, and J.-P. Huignard, Eds. (1988 and 1989). *Photorefractive Materials and Their Applications I and II*. Topics in Applied Physics. Berlin, Springer-Verlag.
- [5] L. Hesselink, and M. C. Bashaw “Optical memories implemented with photorefractive media” *Optical and Quantum Electronics* **25**, S611-S661, (1993).
- [6] E. Nihei, T. Ishigure, N. Tanio and Y. Koike “Present prospect of graded-index plastic optical fiber in telecommunications” *IEICE Transactions on Electronics* E80-C(1), 117-122, (1997).
- [7] S. Iwata, H. Tsukahara, E. Nihei and Y. Koike, *Jap. J. Appl. Phys.*, Part 1 **35** (7), 3896-3901, (1996).
- [8] E. Nihei, T. Ishigure and Y. Koike, *Appl. Opt.* **35** (36), 7085-7090, (1996).
- [9] H. Kogelnik, *Bell Syst. Tech. J.* **48**, 2909, (1969).
- [10] S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Tveig, and W. E. Moerner, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1846 (1991).
- [11] P. Ye, *Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics*, John Wiley and Sons, New York (1993).
- [12] H. J. Eichler, P. Günter, and D.W. Pohl, *Laser-Induced Dynamic Gratings*, Springer Verlag, Berlin (1986).
- [13] P. Günter, *Phys. Rep.*, **93**, 199 (1982).

- [14] W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache, and G. C. Bjorklund, *J. Opt. Soc. Am. B*, **11**, 320 (1994).
- [15] N. V. Kukhtarev, *Pis'ma Zh. Tekh. Fiz.*, **2**, 114 (1976) (*Sov. Tech. Phys. Lett.*, **2**, 438 (1976)).
- [16] N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, and S. G. Odulov, *Opt. Commun.*, **23**, 338 (1977).
- [17] N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin, and V. L. Vinetskii, *Ferroelectrics* **22**, 949, (1979).
- [18] V. L. Vinetskii, and N. V. Kukhtarev, *Fiz. Tverd. Tela* (Leningrado), **16**, 3714, 1975 (*Sov. Phys. Solid State*, **16**, 2414 (1975)).
- [19] V. N. Vinetskii, and N. V. Kukhtarev, *Kvant. Elektron.* (Moscow), **5**, 405, 1978 (*Sov. J. Quantum Electro.*, **8**, 231 (1978)).
- [20] S. R. Marder, B. Kippelen, A. K. Y. Jen, and N. Peyghambarian, *Nature*, **388**, 845 (1997).
- [21] L. Onsager, *Phys. Rev.*, **54**, 554 (1938).
- [22] A. Mazumder, *J. Chem. Phys.*, **60**, 4300 (1974).
- [23] B. Kippelen, K. Meerholz, and N. Peyghambarian in *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*; H. S. Nalwa and S. Miyata eds., CRC Press, Inc.: Boca Raton, FL (1997).
- [24] P. M. Borseberg, and A. I. Ateya, *J. Appl. Phys.*, **49**, 4035 (1978).
- [25] J. Mort., *Adv. Phys.*, **29**, 367 (1980).
- [26] M. Stolka in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 11, H. F. Mark, and J. I. Kroschwitz, Eds., John Wiley & Sons, New York (1988), 154.
- [27] A. Sher, and E. W. Montroll, *Phys. Rev. B*, **12**, 2455 (1975).
- [28] S. W. Schmidlin, *Phys. Rev. B*, **16**, 2362 (1977).

- [29] D. Haarer in *Frontiers of Polymer Research*, P. N. Prasad and J. K. Nigam eds., Plenum Press, New York (1991), 297.
- [30] M. Van der Auweraer, F. C. de Schryver, P. M. Borsenberg, and H. Bässler, *Adv. Mat.*, **6**, 199 (1994).
- [31] W. D. Gill, *J. Appl. Phys.*, **43**, 5033 (1972).
- [32] M. Fujino, H. Mikawa, and M. Yokoyama., *J. Non-Cryst. Solids*, **64**, 163 (1984).
- [33] D. J. Williams in *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, D. S. Chemla and J. Zyss, Academic Press, New York (1987).
- [34] K. D. Singer, M. G. Kuzyk, and J. E. Sohn, *J. Opt. Soc. Am. B*, **4**, 968 (1987).
- [35] D. M. Burland, R. D. Miller and C. A. Walsh, *Chem. Rev.*, **94**, 31 (1994).
- [36] R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, Boston (1992).
- [37] J. W. Wu, *J. Opt. Soc. Am. B*, **8**, 142 (1991).
- [38] B. Kippelen, K. Meerholz, Sandalphon, B. L. Volodin, and N. Peyghambarian; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **283**, 109 (1996).
- [39] P. N. Prasad, and D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley & Sons, New York (1991).
- [40] J. F. Nicoud, and R. J. Twieg in *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, D. S. Chemla and J. Zyss eds., Academic Press, New York (1987).
- [41] N. Matsuzawa, and D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6222 (1992).
- [42] L. T. Cheng, W. Tam, S. H. Sterenson, G. R. Meredith, G. Rikken, and S. R. Marder, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10631 (1991).
- [43] L. T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Stiegman, G. Rikken, and C. W. Spangler, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10643 (1991).

- [44] J. L. Oudar, and D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2664 (1977).
- [45] P. Yeh, *Opt. Commun.*, **45**, 323 (1983).
- [46] J. L. Maldonado, *Estudio del Efecto Fotorrefractivo en Materiales Electro-Ópticos*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM (1994).
- [47] E. Hendrickx, J. F. Wang, J. L. Maldonado, B. L. Volodin, Sandalphon, E. A. Mash, A. Persoons, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *Macromolecules*, **31**, 734 (1998).
- [48] E. Hendrickx, J. Herlocker, J. L. Maldonado, S. R. Marder, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *SPIE Proc.* **3281**, (1998).
- [49] B. Kippelen, Sandalphon, N. Peyghambarian, S. R. Lyon, A. B. Padias and H. K. Hall Jr., *Electronics Lett.*, **29**, 1873 (1993).
- [50] K. Meerholz, B. Volodin, Sandalphon, B. Kippelen and, N. Peyghambarian, *Nature*, **371**, 497 (1994).
- [51] B. Kippelen, S. R. Marder, E. Hendricks, J. L. Maldonado, G. Guillemet, B. L. Volodin, D. Steele, Y. Enami, Sandalphon, Y. J. Yao, J. F. Wang, H. Röckel, L. Erskine, and N. Peyghambarian, *Science*, **279**, 54 (1998).
- [52] M. G. Kuzyk, J. E. Shon, and C. W. Dirk, *J. Opt. Soc. Am. B*, **7**, 842 (1990).
- [53] V. L. Vinetskii., N. V. Kukhtarev, S. G. Odulov, and M. S. Soskin, *Usp. Fiz. Nauk*, **129**, 113 (1979) (*Sov. Phys. Usp.*, **22**, 742 (1979)).
- [54] J-P. Huignard, and A. Marrakchi, *Opt. Commun.*, **38**, 249 (1981).
- [55] G. Valley, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1**, 868 (1984).
- [56] Ph. Refregier, L. Solymer, H. Rajbenbach, and J.-P. Huignard, *J. Appl. Phys.*, **58**, 45 (1985).
- [57] S. I. Stepanov, and M. P. Petrov, *Opt. Commun.*, **53**, 292 (1985).

- [58] E. Hendrickx, J. Herlocker, J. L. Maldonado, S. R. Marder, B. Kippelen, A. Persoons, and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1679 (1998).
- [59] K. Sutter, J. Hulliger, and P. Günter, *Solid State Commun.*, **74**, 867 (1990).
- [60] K. Sutter, and P. Günter, *J. Opt. Soc. Am. B*, **7**, 2274 (1990).
- [61] K. Tamura, A. B. Padias, H. K. Hall Jr., and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1803 (1992).
- [62] B. Kippelen, K. Tamura, N. Peyghambarian, A. B. Padias, and H. K. Hall Jr., *Phys. Rev. B*, **48**, 10710 (1993).
- [63] B. Kippelen, K. Tamura, N. Peyghambarian, A. B. Padias, and H. K. Hall Jr., *J. Appl. Phys.*, **74**, 3617 (1993).
- [64] L. Yun, W. Chan, Z. Bao, S. X. F. Cao, *Macromolecules*, **26**, 2216 (1993).
- [65] S. M. Silence, C. A. Walsh, J. C. Scott, T. J. Matray, R. J. Twieg, F. Hache, G. C. Bjorklund, and W. E. Moerner, *Opt. Lett.*, **17**, 1107 (1992).
- [66] S. M. Silence, C. A. Walsh, J. C. Scott, and W. E. Moerner, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2967 (1992).
- [67] Y. Zhang, Y. Cui, and P. N. Prasad, *Phys. Rev. B*, **46**, 9900 (1992).
- [68] Y. Cui, Y. Zhang, P. N. Prasad, J. S. Schildkraut, and D. J. Williams, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2132 (1992).
- [69] J. S. Schildkraut, and Y. Cui, *J. Appl. Phys.*, **72**, 5055 (1992).
- [70] C. A. Walsh, and W. E. Moerner, *J. Opt. Soc. Am. B*, **9**, 1642 (1992).
- [71] S. Ducharme, B. Jones, J. M. Takacs, and L. Zhang, *Opt. Lett.*, **18**, 152 (1993).
- [72] T. Kawakami, and N. Sonoda, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2167 (1993).
- [73] M. J. Sansone, C. C. Teng, A. J. East, and M. S. Kwiatek, *Opt. Lett.*, **18**, 1400 (1993).

- [74] M. C. J. M. Donckers, S. M. Silence, C. A. Walsh, F. Hache, D. M. Burland, W. E. Moerner, and R. J. Twieg, *Opt. Lett.*, **18**, 1044 (1993).
- [75] B. Volodin, K. Meerholz, Sandalphon, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *SPIE Proc.*, 2144 (1994).
- [76] K. Meerholz, Sandalphon, B. Volodin, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *CLEO Proc.*, Vol. 8, Anaheim, CA (1994), 34.
- [77] S. M. Silence, J. C. Scott, F. Hache, E. J. Ginsburg, P. K. Jenker, R. D. Miller, R. J. Twieg, and W. E. Moerner, *J. Opt. Soc. Am. B*, **10**, 2306 (1993).
- [78] J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*, Academic Press, New York (1994).
- [79] D. S. Chemla, and J. Zyss, Eds., *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, New York (1987).
- [80] D. M. Burland, Ed., *Optical Nonlinearities in Chemistry*, *Chem. Rev.*, **94** (1994).
- [81] K. Y. Law, *Chem. Rev.*, **93**, 449 (1993).
- [82] I. C. Khoo, H. Li, and Y. Liang, *Opt. Lett.*, **19**, 1723 (1994).
- [83] G. P. Wiederrecht, B. A. Yoon, and M. R. Wasielewski, *Science*, **270**, 1794 (1995).
- [84] A. Golemme, B. L. Volodin, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *Opt. Lett.*, **22**, 1226 (1997).
- [85] B. Kippelen, J. Herlocker, J. L. Maldonado, K. Ferrio, E. Hendrickx, S. Méry, A. Golemme, S. R. Marder, and N. Peyghambarian; *SPIE Proc.* **3471** (1998).
- [86] B. Kippelen, A Golemme, J. L. Maldonado, and N. Peyghambarian; *SPIE Proc.* **3297**, (1998).
- [87] A. Golemme, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2408 (1998).

- [88] M. D. Shattuck, U. Vahtra, *U. S. Patent* 3, 484, 327 (1969).
- [89] E. Hendrickx, B. L. Volodin, D. D. Steele, J. L. Maldonado, J. F. Wang, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 1159 (1997).
- [90] J. García M., M. A. Mondragón, J. M. Hernández A., and J. L. Maldonado, *Optical Materials*, 3, 61 (1994).
- [91] J. L. Maldonado, J. García M., I. Zavala C., and O. Morales S., *Proc. 5<sup>th</sup> Latin-American Meeting on Optics, Lasers and Their Applications*, La Habana, Cuba, 188 (1996).
- [92] J. C. Scott, Th. Pautmeir, and W. E. Moerner, *J. Opt. Soc. Am. B*, 9, 2059 (1992).
- [93] J. W. Wu; *J. Opt. Soc. Am. B*, 8, 142 (1991).
- [94] Sandalphon, J. F. Wang, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 873 (1997).
- [95] Sandalphon, *Ph. D. Thesis*, University of Arizona (1997).
- [96] B. Kippelen, Sandalphon, K. Meerholz, and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.*, 68, 1748 (1996).
- [97] E. Hecht and A. Zajac, *Optics*, Addison-Wesley, Massachusetts, USA (1974).
- [98] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, 6th ed., Pergamon Oxford, (1980).
- [99] B. Kippelen, F Meyers, N. Peyghambarian, and S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 4559 (1997).
- [100] Sandalphon, B. Kippelen, K. Meerholz, and N. Peyghambarian, *Appl. Opt.*, 35, 2346 (1996).
- [101] R. A. Fisher, Ed., *Optical Phase Conjugation. Quantum Electronics-Principles and Applications*, New York, Academic Press (1983).
- [102] B. L. Volodin, *Ph. D. Thesis*, University of Arizona (1996).

- [103] B.L. Volodin, Sandalphon, K. Meerholz, B. Kippelen, N.V. Kukhtarev, and N. Peyghambarian, *Opt. Eng.*, **34**, 2213 (1995).
- [104] S. M. Silence, J. C. Scott, J. J. Stankus, W. E. Moerner, C. R. Moylan, G. C. Bojorklund, and R. J. Twieg, *Phys. Chem.*, **99**, 4096, (1995).
- [105] S. Odoulov, K. Belabaev, and I. Kiseleva, *Opt. Lett.*, **10**, 31, (1985).
- [106] J. Feinberg, *J. Opt. Soc. Am* **72**, 46 (1982).
- [107] K. Meerholz, R. Bittner, and Y. De Nardin, *Opt. Commn*; **150**, 205 (1998).
- [108] K. Meerholz, Y. De Nardin, R. Bittner, R. Wortmann, F. Würthner, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 4 (1998).
- [109] R. Wortmann, C. Poga, R. J. Twieg, C. Geletneky, C. R. Moylan, P. M. Lundquist, R. G. DeVoe, P. M. Cotts, H. Horn, J. E. Rice, and D. M. Burland, *J. Chem. Phys.*, **105**, 10637 (1996).
- [110] Y. Zhang, L. Wang, T. Wada, and H. Sasabe, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2949 (1997).
- [111] Y. Zhang, S. Ghosal, M. Casstevens, and R. Burzynski, *J. Appl. Phys.*, **79**, 8920 (1996); **66**, 256 (1995).
- [112] P. M. Lundquist, R. Wortmann, C. Geletneky, R. J. Twieg, M. Jurich, V. Y. Lee, C. R. Moyland, and D. M. Burland, *Science*, **274**, 1182 (1996).
- [113] W. E. Moerner, A. Grunnet-Jepsen, and C. L. Thompson, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **27**, 585 (1997).
- [114] A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson, R. J. Twieg, and W. E. Moerner, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1515, (1997).
- [115] A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson, and W. E. Moerner, *Science*, **277**, 549, (1997).
- [116] B. Kippelen, A. Golemme, B. L. Volodin, and N. Peyghambarian, *CLEO '97, OSA Technical Digest Series Vol. 11*, p. 334, (1997).

- [117] H. Ono and N. Kawatsuki, *Opt. Lett.*, **22**, 1144 (1997).
- [118] V. Reinffennrath, U. Finkenzeller, E. Poetsch, B. Riger, D. Coates, *SPIE Proc.* **1257** (1990).
- [119] M. Bremer and K. Tarumi, *Adv. Mat.*, **5**, 842, (1993).
- [120] S. T. Wu, C. S. Hsu, Y. N. Chen, S. R. Wang, and A. H. Lung, *Opt. Eng.*, **32**, 1792, (1993).
- [121] M. A. Díaz García, D. Wright, M. DeClue, J. Casperson, B. R. Smith, and W. E. Moerner, *postdeadline paper CPD 19 CLEO San Francisco* (1988).
- [122] R.L. van Renesse (ed.) *Optical Document Security*, Artech House, Boston, (1994).
- [123] B.L. Volodin, B. Kippelen, K. Meerholz, B. Javidi, and N. Peyghambarian, *Nature*, **383**, 58, (1996).
- [124] X. Zhang, E. Dalsgaard, S. Liu, H. Lai, and J. Chen, *Appl. Opt.*, **36**, 8096 (1997).
- [125] J.O. White and A. Yariv, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 5 (1980).
- [126] B. Javidi, J. Wang and, Q. Tang, *Pattern Recogn.*, **27**, 523 (1994).
- [127] B. Javidi, G. Zhang, A.H. Fazlollahi and, U. Efron, *Appl. Opt.*, **33**, 2834 (1994).
- [128] D. Vacar, A.J. Heeger, B.L. Volodin, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 1119 (1997).
- [129] C. Halvorson, B. Kraabel, A.J. Heeger, B.L. Volodin, K. Meerholz, Sandalphon, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *Opt. Lett.*, **20**, 76 (1995).
- [130] B. Kippelen, B. L. Volodin, D. D. Steele, E. Hendrickx, Sandalphon, Y. Enami, J. L. Maldonado, J. F. Wang, A. Golemme, H. Röckel, S. R. Marder, B. Javidi, and N. Peyghambarian; *SPIE Proc.* **3144**, (1997).
- [131] B. Javidi and J.L. Horner, *Opt. Eng.*, **33**, 1752 (1994).
- [132] R. H. Berg, S. Hvilsted, and P.S. Ramanujam, *Nature*, **383**, 505 (1996).

# *Curriculum Vitae*

(Resumen)

**Nombre:** José Luis Maldonado Rivera

**Nacionalidad:** Mexicana

**Edad:** 29 años

**Títulos y Grados:**

- a) *Licenciatura en Física*, 12 de mayo de 1994, Facultad de Ciencias, UNAM.
- b) *Maestro en Ciencias (Física)*, grado obtenido a través de los Exámenes Generales de Conocimientos opción "A", 18 de enero de 1996, Facultad de Ciencias, UNAM.

Estudiante Asociado del Instituto de Física, UNAM desde 1992.

**Estancia de investigación en el extranjero:** Optical Sciences Center, Universidad de Arizona, Tucson Arizona, EUA: septiembre de 1996 a diciembre de 1997.

**Artículos:** Cinco artículos de investigación en revistas internacionales, uno enviado a publicación más uno de divulgación.

**Congresos:** Participación en 10 congresos nacionales e internacionales.

- Reconocimientos:**
- a) Premio *Gustavo Baz Prada* 1993 (Apoyo a la Investigación), Primer Lugar.
  - b) Ex Becario Nacional de DGAPA, Fundación UNAM y CONACyT.
  - c) Candidato a Investigador del SNI (1998-2001).

**Docencia:**

- a) Ayudante de Profesor en la *Facultad de Ciencias, UNAM* por 10 semestres 1992-1998.
- b) Profesor de Asignatura en la *Universidad Iberoamericana*, Primavera del 96.
- c) Instructor en dos cursos de óptica para profesores del *CCH, UNAM*, marzo-abril y septiembre-octubre de 1998.
- d) Profesor de Asignatura en la *Facultad de Ciencias, UNAM*, semestre 99-1.
- e) Profesor de Asignatura en el *CCH-Sur, UNAM*, semestre 99-2.
- f) Profesor de Asignatura en la *UNITEC campus Sur*, Tercer Cuatrimestre de 1999.

Miembro de la *Sociedad Mexicana de Física*.

**Idiomas:** Inglés: Traduzco, escribo y hablo.



---

**José Luis Maldonado Rivera**  
e. mail: [jlmr@fenix.ifisicacu.unam.mx](mailto:jlmr@fenix.ifisicacu.unam.mx)  
[josemr@servidor.unam.mx](mailto:josemr@servidor.unam.mx)

México D.F., 21 de junio de 1999.