



CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN OPTICA, A.C.

“Modulación del índice de refracción y
holografía dinámica en polímeros
fotorrefractivos basados en moléculas
no lineales dipolares”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (ÓPTICA)

PRESENTA:

Lic. en Cs. Fis.-Mat.

Yenisey del Rocío Ponce de León Villanueva

Asesor: Dr. José Luis Maldonado Rivera

León, Gto., Diciembre de 2008

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer muy especialmente al Dr. José Luis Maldonado Rivera por todo el apoyo que me brindó durante el tiempo que trabajé con él, sus asesorías, consejos, conocimientos compartidos y demás apoyos.

Agradezco también al Dr. Mario Rodríguez por su importante colaboración al sintetizar las moléculas NL utilizadas en esta tesis, por su valiosa ayuda en las cuestiones químicas de la redacción, así como en los laboratorios.

Al Químico Martín Olmos por su gran ayuda en el laboratorio de materiales.

A mis sinodales Dr. Gabriel Ramos y Dr. Norberto Farfán por sus atinados comentarios que me permitieron enriquecer esta tesis.

A todos los miembros de la DFA por el apoyo brindado en todas sus formas.

Al director de esta importante Institución, Dr. Fernando Mendoza Santoyo, por su confianza y apoyo.

Al CONACYT por el apoyo brindado. PROYECTO (55250)

Y, a todos los que de alguna forma hicieron posible la realización de esta tesis.

INDICE

	Pág.
LISTA DE FIGURAS	i
RESUMEN	iii
CAPITULO 1	
INTRODUCCION	1
1.1 HISTORIA DEL FENÓMENO FOTORREFRACTIVO	2
1.2 DESCRIPCIÓN DE CAPÍTULOS	5
CAPITULO 2	
ANTECEDENTES	7
2.1 EFECTO O FENÓMENO FOTORREFRACTIVO	7
2.1.1 <i>Descripción teórica</i>	11
2.1.2 <i>Reorientación molecular</i>	14
2.1.3 <i>Figura de Mérito</i>	20
2.2 COMPOSICIÓN DE POLÍMEROS ORGÁNICOS FOTORREFRACTIVOS (GUEST-HOST)	20
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	24
2.3.1 <i>Mezclado de cuatro ondas</i>	24
2.3.2 <i>Acoplamiento de dos haces</i>	29
2.4 APLICACIONES	31
2.4.1 <i>Correlador óptico</i>	31
2.4.2 <i>Conjugación de fase</i>	32
2.4.3 <i>Amplificación de imágenes</i>	32
2.4.4 <i>Holografía dinámica</i>	33
CAPITULO 3	
DESARROLLO EXPERIMENTAL	36
3.1 ARREGLO EXPERIMENTAL	36
3.1.1 <i>Arreglo experimental para mezclado de cuatro ondas</i>	36

3.1.2 Arreglo experimental para acoplamiento de dos haces	40
3.1.3 Arreglo experimental para holografía dinámica	41
3.2 SOFTWARE PARA OBTENCIÓN DE DATOS	41
3.3 PREPARACIÓN DE MUESTRAS	43
3.3.1 Preparación de polímeros	45
3.3.2 Preparación de películas	46
3.4 ABSORCIÓN ÓPTICA LINEAL	48
3.5 MEDICIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN	49
3.6 OBJETOS PARA HOLOGRAFÍA DINÁMICA	49

CAPITULO 4

RESULTADOS Y ANALISIS 51

4.1 ABSORCIÓN ÓPTICA LINEAL	51
4.2 CARACTERIZACIÓN DEL ARREGLO	52
4.3 EFICIENCIA DE DIFRACCIÓN	54
4.4 MODULACIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN	56
4.5 COEFICIENTE DE GANANCIA	57
4.6 CORRIMIENTO DE FASE	59
4.7 APLICACIÓN (HOLOGRAFÍA DINÁMICA)	60
4.8 TABLA DE RESULTADOS	63

CAPITULO 5

CONCLUSIONES 64

APENDICE

NOMBRE DE LOS COMPUESTOS DE LA TABLA1 68

REFERENCIAS 70

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1. Formación de una rejilla fotorrefractiva; a) fotogeneración de cargas; b) Transporte de cargas; c) generación del campo eléctrico de carga espacial (E_{sc}); d) modulación del índice de refracción.	9
Figura 2.2. Orientación de los cromóforos. a) sin campo eléctrico aplicado; b) aplicación de campo eléctrico; c) generación de la modulación del campo eléctrico de carga espacial.	17
Figura 2.3. Esquema del mezclado de cuatro ondas (FWM). Los haces de escritura (Haz 1 y Haz 2) forman la rejilla de intensidades. El haz 3 se contrapropaga en la dirección del haz 1, generando al atravesar la muestra un haz difractado (Haz4).	25
Figura 2.4. Esquema del experimento de acoplamiento de dos haces (TBC). Se muestra una ampliación del efecto que ocurre dentro de la muestra al interferir los haces de escritura 1 y 2. La interferencia constructiva produce un haz más intenso (Haz1) del incidente y la destructiva genera uno de menor intensidad al incidente (Haz2).	30
Figura 2.5. Esquema para grabar un holograma de Fourier. Se muestra el haz de referencia interfiriendo con la transformada de Fourier del objeto generada por la lente L2 sobre el plano focal H, en donde se coloca el material sobre el cual se ha de grabar el holograma.	34
Figura 2.6. Lectura o reconstrucción de un holograma. Se muestra un haz láser atravesando el holograma, el orden cero sigue la trayectoria del haz de lectura mientras que el holograma difracta en el orden 1 y -1 la imagen normal y la imagen conjugada del objeto grabado.	35
Figura 3.1. Esquema del arreglo experimental empleado. M: espejo; BS: divisor de haz; PBS: divisor de haz polarizador; L: lente; PR: placa retardadora; D: detector.	38
Figura 3.2. Foto del arreglo experimental empleado. M: espejo; BS: divisor de haz; PBS: divisor de haz polarizador; L: lente; PR: placa retardadora; D: detector.	39
Figura 3.3. Esquema del arreglo experimental para TBC. M: espejo; L: lente; BS: divisor de haz; PBS: Divisor polarizador de haz; PR: placa retardadora; D: detector.	40
Figura 3.4. Ventanas del Software; a) ventana para controlar el voltaje aplicado sin que haya una corrida; b) y c) ventanas para establecer parámetros; d) y e) ventanas que muestran los resultados en una corrida.	42
Figura 3.5. Estructuras químicas de las moléculas utilizadas; a) I1; b) I2; c) I3; d) $PC_{61}BM$; e) PVK; f) ECZ; g) C_{60} .	44
Figura 3.6. a) placas de vidrio con ITO antes de formar la película, izquierda: con una porción de polímero; b) muestra terminada; c) foto de las muestras utilizadas.	47
Figura 3.7. Objetos utilizados para holografía dinámica. Su tamaño es de alrededor de 6 mm	50

Figura 4.1. Gráfica de coeficientes de absorción de los polímeros I1:PVK:ECZ:C ₆₀ , I2:PVK:ECZ:C ₆₀ e I2:PVK:ECZ:PC ₆₁ BM. Su espesor d fue de 110 μm .	52
Figura 4.2. a) Gráfica de las potencias de los haces de escritura como función del ángulo de la placa retardadora $\lambda/2$; b) gráfica de la eficiencia de difracción en función del ángulo de la placa retardadora.	53
Figura 4.3. Gráfica de eficiencias de difracción.	55
Figura 4.4. Gráfica de modulación del índice de refracción para cada polímero como función del campo eléctrico aplicado.	56
Figura 4.5. Gráfica de ganancia óptica para los polímeros I1:PVK:ECZ:C ₆₀ e I2:PVK:ECZ:C ₆₀ .	58
Figura 4.6. Gráfica de \emptyset como función del campo eléctrico aplicado.	59
Figura 4.7. Se muestra el objeto colocado en la trayectoria del haz 1 o haz objeto.	61
Figura 4.8. a) y c) Imágenes del objeto; b) y d) imágenes holográficas.	62

RESUMEN

El fenómeno fotorrefractivo es definido como una modulación del índice de refracción debida a una redistribución de carga eléctrica sobre un material óptico no lineal. La tesis que se presenta a continuación consiste en la fabricación, caracterización y aplicación electro-óptica de polímeros orgánicos fotorrefractivos. Se fabricaron polímeros utilizando tres nuevas moléculas dipolares no lineales (I1:(dimetilaminosalicilaldiminato)nitrobenceno, I2:(dimetilaminofenilaldiminato)nitrofenol, I3:N,N-7-Dimetilamino-3-(4-nitrofenil)-2,2-difenil-2H-benzo[e][1,3,2]oxazaborina) sintetizadas especialmente para estos materiales. La matriz polimérica fotoconductoras usada fue el poli-N-vinilcarbazol (PVK) y el plastificante fue el etilcarbazol (ECZ). Adicionalmente al fullereno C₆₀ se utilizó el sensibilizador altamente soluble PC₆₁BM para probar su funcionamiento en este tipo de materiales. Para caracterizar los polímeros fabricados se realizaron experimentos de mezclado de cuatro y dos ondas, con los que se obtuvo la modulación del índice de refracción y la ganancia óptica fotorrefractiva. Los resultados obtenidos muestran polímeros con altas eficiencias de difracción 75 y 87%, a bajo campo eléctrico aplicado de 32 y 48 V/μm para los polímeros con molécula I2 e I1 respectivamente, que además fueron fabricados con baja concentración (25%) de molécula no lineal. Adicionalmente se realizó una aplicación en holografía dinámica bidimensional con estos polímeros obteniéndose imágenes claras a campos eléctricos aplicados de sólo 10-14 V/μm.

CAPITULO 1

INTRODUCCION

En las últimas décadas la tecnología ha crecido enormemente, llevando a una gran revolución en la forma de vida del ser humano, hemos sido testigos de la generación y desarrollo de una gran cantidad de dispositivos tecnológicos como son las computadoras, las cámaras fotográficas, los televisores, los celulares así como los dispositivos de almacenamiento de información como CD's o DVD's, los cuales basan su funcionamiento en tecnología óptica. Una de las áreas de ésta, la cual es muy prometedora, es la holografía la cual desde su aparición ha sido muy llamativa por las aplicaciones que puede tener, como en almacenamiento de datos, sistemas de seguridad, holografía de exhibición, entre muchas otras. Esta tecnología aunque es muy prometedora no se pudo desarrollar hasta la aparición del láser, y ha sido en las pasadas 2 décadas que ha empezado a ser aplicada, ejemplo de estas son los hologramas prensados presentes en las tarjetas de crédito que sirven como medio de seguridad, en comerciales o pasarelas proyectando hologramas de personas [1], o como herramienta de visualización en el diseño industrial [2]. Otra importante aplicación que sin duda es bastante atractiva es el almacenamiento holográfico; actualmente la compañía InPhase Technology [3] ha desarrollado un disco holográfico de 5¼" que tiene capacidad de almacenar 300GB de información, y se espera que en un futuro estos discos puedan almacenar cantidades de información del orden de Terabyts TB (1TB=1000GB).

El retraso en la aplicación de la holografía en sistemas de almacenamiento de datos, se debió principalmente a la falta de materiales adecuados. Aunque los requerimientos pueden ser diferentes dependiendo de la aplicación, un buen material holográfico de grabado en general debe presentar características como: altas eficiencias de difracción, alta fotosensibilidad, tiempos de respuesta cortos, reversibilidad de grabado, lectura o reconstrucción no destructiva, persistencia del grabado, bajo costo y rangos dinámicos, las cuales son difíciles de encontrar en un solo material.

Actualmente existen materiales que poseen la mayoría de estos requisitos y que sobre todo tienen la gran ventaja de ser reversibles, estos son los materiales fotorrefractivos, en especial los polímeros orgánicos los cuales aunque tienen poco tiempo de haberse dado a conocer (17 años), son prometedores candidatos para aplicaciones como pantallas en tres dimensiones. En un estudio realizado en la universidad de Arizona en E. U. lograron grabar en un polímero orgánico fotorrefractivo imágenes holográficas dinámicas tridimensionales, y comentan que es posible que esta tecnología esté en el mercado en alrededor de 10 años [4].

1.1 HISTORIA DEL FENÓMENO FOTORREFRACTIVO

En el año de 1966 Ashkin et. al. [5] observaron un nuevo fenómeno en los cristales inorgánicos LiNbO_3 y LiTaO_3 el cual fue considerado en un principio como un daño óptico en el material debido a que causa una degradación en el desempeño de dispositivos ópticos no lineales basados en este tipo de materiales, pues observaron que al incidir radiación intensa de laser sobre los cristales se inducía un cambio semipermanente del índice de refracción. Tiempo

después este fenómeno fue nombrado *efecto o fenómeno fotorrefractivo*, el cual se define como una modulación del índice de refracción debida a una redistribución de carga ocasionada por luz, inducida sobre un material óptico no lineal. Este fenómeno comenzó a llamar la atención debido a que sus características de modificar el índice de refracción además de su reversibilidad lo hacen ideal para potenciales aplicaciones como: conjugación óptica de fase, holografía dinámica, almacenamiento holográfico, reconocimiento de patrones, amplificación óptica de imágenes, correlación óptica, etc. provocando así el desarrollo de una gran cantidad de investigaciones en cristales que presentan este fenómeno siendo principalmente investigados los óxidos y semiconductores, entre los cuales se encuentran: KNbO_3 , BaTiO_3 , $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO), $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO), GaAs. Hasta 1990 los cristales inorgánicos eran los únicos materiales que presentaban este fenómeno, sin embargo en este año se reporta el primer material orgánico fotorrefractivo por K. Sutter et al [6] en el cristal de molécula simple 2-ciclooctilamino-5-nitropiridina dopado con 7,7,8,8-tetraciano-quinodimetano (TCNQ), mientras que S. Ducharme et al [7] un año más tarde, en 1991 reporta el primer polímero fotorrefractivo, y que a pesar de no presentar muy buenas características pues su eficiencia era de alrededor de 1% y el tiempo de respuesta era de varias horas, es con la aparición de estos materiales orgánicos que crece aún más el interés por los materiales fotorrefractivos, ya que a diferencia de los cristales inorgánicos los polímeros orgánicos presentan características que los hacen mejores candidatos para aplicaciones tecnológicas, estas son: fáciles de fabricar, de bajo costo, presentan una constante dieléctrica pequeña, funcionan con láseres de baja potencia, su modulación del índice de refracción es dos o tres órdenes mayor que en los cristales inorgánicos, el tiempo de respuesta puede ser muy pequeño y el hecho de estar constituidos de diversos componentes químicos hace posible que se puedan modificar tanto las moléculas que componen un polímero mediante cambios en su

estructura, así como variar las concentraciones y combinaciones de cada polímero para tener uno de mejores características.

A sólo pocos años (1994) de la aparición de estos materiales se dio a conocer un polímero que presentó una alta eficiencia de difracción (más de 90%) [8]. Esta es una de las principales características deseadas en un polímero, sin embargo existen otras que son igualmente importantes, como el tiempo de respuesta, la temperatura de transición vítrea entre otras; a este respecto se han desarrollado muchas investigaciones teniendo a la fecha polímeros fotorrefractivos con altas eficiencias de difracción [9,10], con temperaturas de transición vítrea muy cercanas a la temperatura ambiente ($\sim 25^\circ$)[11], con tiempos de respuesta de milisegundos [10,12,13] ó polímeros que funcionan a diferentes longitudes de onda como son: 794nm [14], 975nm [15], 1064nm [16] o 1550nm [17,18]. Otras características muy importantes son la estabilidad químico-estructural, la cual hoy en día llega a ser de varios años bajo iluminación y/o campo eléctrico externo aplicado y depende grandemente de la concentración de cromóforo o molécula no lineal presente en el polímero, y el campo eléctrico que debe aplicarse; lo ideal es que tanto la concentración de cromóforo sea lo más baja posible así como el campo eléctrico aplicado, pues resulta impráctico aplicar campos eléctricos muy altos (50-100 V/ μm). Existen en la actualidad reportes de polímeros que funcionan con relativamente bajo campo eléctrico externo aplicado, del orden de 30-50 V/ μm [9,19-22]

Otros aspectos que pueden mejorar el funcionamiento de los materiales están siendo explorados actualmente, como la viabilidad de añadir nanopartículas [18, 23-26] o nanotubos de carbono [16] como sensibilizadores, mientras que entre las investigaciones relativas a las

aplicaciones que se han presentado a la fecha se tienen: la reconstrucción de una imagen distorsionada por medio de un espejo de conjugación óptica de fase utilizando polímeros [9], o la generación de una pantalla holográfica tridimensional [4], entre otras [27-33].

Las investigaciones enfocadas en materiales fotorrefractivos es muy basta, sin embargo aún se tiene mucho más por investigar para tener un modelo teórico que describa totalmente el fenómeno en materiales orgánicos y para desarrollar mejores materiales que puedan ser utilizados en dispositivos tecnológicos.

El objetivo de esta tesis es fabricar polímeros orgánicos fotorrefractivos del tipo huésped anfitrión o “guest-host” con tres nuevas moléculas no-lineales diseñadas especialmente para estos materiales, caracterizar su funcionamiento como materiales fotorrefractivos y hacer una aplicación de éstos en holografía dinámica. Adicionalmente se pretende caracterizar el funcionamiento de polímeros sensibilizados con el nuevo sensibilizador PC₆₁BM el cual es altamente soluble y derivado del usualmente utilizado fulereno C₆₀.

1.2 DESCRIPCION DE CAPÍTULOS

En esta tesis se presenta el estudio realizado a diferentes polímeros orgánicos fotorrefractivos fabricados en nuestros laboratorios. Para entender mejor el fenómeno fotorrefractivo en el capítulo dos se presenta una descripción detallada de este fenómeno, así como los modelos matemáticos que lo describen, las técnicas utilizadas para su caracterización y algunas aplicaciones. En el capítulo tres se detalla el proceso experimental realizado para la

obtención y caracterización de los polímeros fabricados, en el capítulo cuatro se presentan los resultados así como el análisis de éstos, y finalmente en el capítulo cinco se encuentran las conclusiones resultantes de este trabajo.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

En este capítulo se dará una descripción detallada del fenómeno fotorrefractivo, las técnicas utilizadas para caracterizar materiales fotorrefractivos, la descripción de los componentes de un polímero orgánico fotorrefractivo así como algunas de las aplicaciones.

2.1 EFECTO O FENÓMENO FOTORREFRACTIVO

El fenómeno fotorrefractivo se define como la modulación del índice de refracción debida a una redistribución de carga ocasionada por luz, inducida sobre un material óptico no lineal. Este fenómeno es posible solo en materiales que presenten *fotoconductividad*, *fotosensibilidad* y en los cuales su índice de refracción dependa del campo eléctrico aplicado; esta característica resulta de la no linealidad de segundo orden del material y se conoce como efecto *electro-óptico* lineal Pockels, por lo mismo el material fotorrefractivo (PR) requiere ser no-centrosimétrico.

Enseguida se describirá el proceso microscópico del fenómeno fotorrefractivo mediante el cual se genera una rejilla de fase en el material.

El primer paso en el proceso de fotorrefractividad es la fotogeneración de cargas. Esta se presenta cuando se forma una rejilla de intensidades sobre el material fotorrefractivo, esta rejilla se expresa matemáticamente como [34]:

$$I(x) = I_0 \left[1 + m \cos \left(\frac{2\pi x}{\Lambda} \right) \right] \quad (2.1)$$

donde $I_0 = I_1 + I_2$ es la suma de las intensidades de los dos haces incidentes, y Λ es el espaciamiento de la rejilla, es decir la separación entre dos máximos de intensidad. En términos de los ángulos de incidencia de los haces el espaciamiento de la rejilla se escribe [35]:

$$\Lambda = \frac{\lambda_0}{2n \sin \left[\frac{\theta_2 - \theta_1}{2} \right]} \quad (2.2)$$

donde n es el índice de refracción del material, λ_0 es la longitud de onda en el espacio libre y θ_1 y θ_2 son los ángulos internos de incidencia de los dos haces de escritura respecto a la normal a la muestra. De manera que cuando el material absorbe en la longitud de onda del láser, este patrón de interferencia o rejilla de amplitudes que incide sobre el material produce cargas móviles que puede verse como la separación de electrones y huecos. Las cargas se generan en las zonas donde hay una mayor intensidad debido a que la fotogeneración puede asumirse proporcional al valor local de la intensidad óptica, como puede observarse en la figura 2.1a donde los electrones son representados mediante el signo menos (-) y los huecos mediante el signo más (+). En los

materiales orgánicos la fotogeneración de cargas es altamente dependiente del campo eléctrico y las cargas mayoritarias o móviles, usualmente son los huecos.

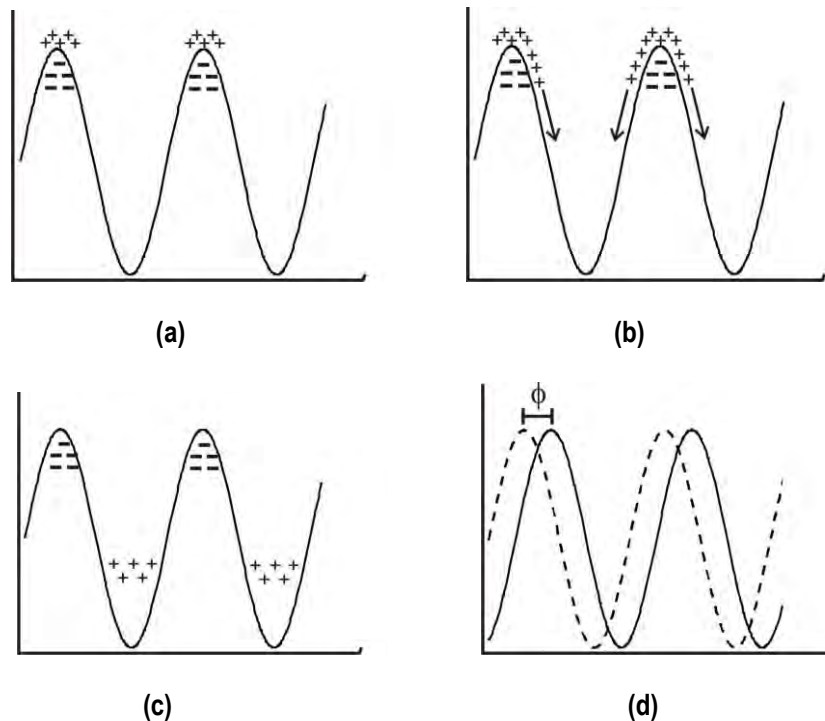


Figura 2.1. Formación de una rejilla fotorrefractiva; a) fotogeneración de cargas; b) Transporte de cargas; c) generación del campo eléctrico de carga espacial (E_{sc}); d) modulación del índice de refracción.

Después de que las cargas son fotogeneradas las cargas mayoritarias emigran de las zonas de mayor intensidad hacia las zonas oscuras dejando atrás cargas fijas de signo opuesto (minoritarias), este movimiento de cargas se lleva a cabo mediante dos fenómenos, uno es por difusión, el cual se debe a los gradientes de densidad de carga, el otro es por deriva que se presenta debido al campo eléctrico externo aplicado E_0 . En materiales inorgánicos el proceso mediante el cual se lleva a cabo el transporte de cargas es sólo por difusión mientras que en los polímeros orgánicos se debe tanto a la difusión como a la deriva, pero debido a que la posibilidad

de generar cargas móviles a campo eléctrico cero es muy poca el proceso de difusión es casi nulo, predominando entonces el fenómeno de deriva. El proceso de transporte de cargas puede observarse en la figura 2.1 b.

El tercer paso en el efecto fotorrefractivo consiste en fijar o atrapar las cargas móviles, esto se logra gracias a las trampas que existen en el material; las cuales son sitios dentro del material donde a las cargas móviles se les impide el transporte por un periodo de tiempo, y son debidas a defectos o impurezas dentro del material. Este proceso está limitado por la cantidad de trampas presentes en el material. Como consecuencia de esta migración de cargas se genera una densidad de carga espacial $\rho(x)$ la cual induce un campo eléctrico de carga espacial E_{sc} dentro del material (ver fig. 2.1.c) que está dado por la ecuación de Poisson:

$$\frac{dE_{sc}}{dx} = \frac{4\pi\rho}{\varepsilon}, \quad (2.3)$$

donde ε es la constante dieléctrica del material.

Finalmente este campo de carga espacial produce, mediante el efecto electro-óptico Pockels, una modulación del índice de refracción en el material, generando una rejilla de fase que está desfasada respecto de la rejilla de intensidades; como se puede observar en la fig. 1d. Este desfasamiento es de 90° ($\pi/2$) para cristales fotorrefractivos, en los cuales el movimiento de cargas libres es solo por difusión, mientras que para polímeros orgánicos varía (siendo menor a 20°) dependiendo del polímero con el que se esté trabajando y es debido al movimiento por deriva como consecuencia del campo eléctrico externo aplicado. Este desfasamiento se

considera una “huella digital” del fenómeno fotorrefractivo y posibilita una transferencia de energía asimétrica entre los haces de escritura que crean el patrón de intensidades.

La derivada espacial que aparece en la ecuación de Poisson es de suma importancia para el efecto fotorrefractivo debido a que es el origen de la respuesta no local de los materiales fotorrefractivos, es decir el desfaseamiento entre la modulación del índice de refracción y la distribución inicial de luz [20].

Si el material presenta el efecto electro-óptico, la magnitud de la modulación del índice está relacionada con la magnitud del campo de carga espacial E_{sc} mediante la siguiente ecuación [34]

$$\Delta n = -\left(\frac{1}{2}\right)n^3 r_e E_{sc}, \quad (2.4)$$

donde r_e es el coeficiente electro-óptico efectivo.

2.1.1 DESCRIPCIÓN TEÓRICA DEL FENÓMENO FOTORREFRACTIVO

El modelo físico básico para el proceso de fotorrefractividad en materiales inorgánicos se basa en el modelo de Kukhtarev [36]. Este proporciona la componente de primer orden del campo de carga espacial en estado estacionario creado por una distribución sinusoidal de luz, teniendo que la amplitud del campo de carga espacial E_{sc} está dada por:

$$E_{sc} = m \left(\frac{E_0^2 + E_D^2}{\left(1 + \frac{E_D}{E_q}\right)^2 + \left(\frac{E_0}{E_q}\right)^2} \right)^{1/2}, \quad (2.5)$$

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:

$$E_D = \frac{Kk_B T}{e}, \quad (2.6)$$

donde $K=2\pi/\lambda$ es el vector de rejilla, k_B es la constante de Boltzman, T la temperatura, y e la carga elemental. El campo limitado de trampas E_q está dado por:

$$E_q = \frac{eN_T}{K\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (2.7)$$

donde ε es la constante dieléctrica, ε_0 la permitividad, y N_T la densidad de trampas fotorrefractivas. El cambio de fase entre el campo de carga espacial y el patrón de interferencia de luz resultante esta dado por [34]:

$$\Theta = \arctan \left[\frac{E_D}{E_0} \left(1 + \frac{E_D}{E_q} + \frac{E_0^2}{E_D E_q} \right) \right] \quad (2.8)$$

Si el transporte es debido sólo a la difusión este cambio de fase es $\pi/2$, de otra forma esto depende de la fuerza relativa de los procesos de difusión y de deriva.

Mientras que en los materiales inorgánicos existe un modelo teórico bien definido, para los materiales orgánicos ha surgido la necesidad de modificar este modelo para tomar en cuenta las diferencias físicas que éstos presentan. La primera diferencia se da en el modelo de la teoría de bandas o niveles de energía desarrollada por Kukhtarev [36] el cual no toma en cuenta importantes aspectos de la generación, transporte, atrapamiento y recombinación de cargas que están intrínsecos en los materiales orgánicos. Otro aspecto que modificó la idea de la no linealidad electro-óptica y llevó a una descripción aún más complicada del efecto fotorrefractivo en materiales orgánicos fue el descubrimiento llevado a cabo en 1994 por Moerner y colaboradores [37] de un incremento en la modulación total del índice de refracción debido a una movilidad orientacional inducida en las moléculas no lineales presentes en los polímeros fotorrefractivos. Esto en una reorientación no instantánea de los cromóforos birrefringentes en respuesta al campo local total formado por el campo de carga espacial y el campo eléctrico externo aplicado. En general el proceso de formación de una rejilla fotorrefractiva en la mayoría de los materiales orgánicos puede verse como la formación de un campo de carga espacial seguida de una reorientación de los cromóforos.

Aunque aún no existe un modelo teórico que describa correctamente el fenómeno fotorrefractivo en materiales orgánicos, se han generado algunas investigaciones orientadas a desarrollarlo. Lo primero que se hizo fue tomar como base el modelo dado por Kukhtarev para cristales inorgánicos; Twarowskiss [38] modificó este modelo para tomar en cuenta la

dependencia de la eficiencia de fotogeneración de cargas del campo eléctrico. Schildkraut y Buettner [39] agregaron la ecuación para la densidad de cargas y tomaron en cuenta la dependencia tanto de la eficiencia de la fotogeneración como de la movilidad de portadores, además generaron soluciones numéricas al conjunto total de ecuaciones mediante el uso de suposiciones acerca de la dinámica de atrapamiento. En un estudio subsecuente del modelo, se utilizó la linealización para desarrollar soluciones analíticas para las componentes de Fourier de primer y segundo orden de la densidad de carga y del campo de carga espacial [40]. Tomando este estudio previo Cui et.al. [41] obtuvo una solución analítica para el campo de carga espacial evolucionando en el tiempo durante el proceso de borrado de la rejilla fotorrefractiva asumiendo que los parámetros de orden cero cambian instantáneamente. Continuando con este desarrollo del modelo teórico existen más estudios, sin que hasta la fecha exista un modelo definido, por lo cual se requieren más modelos teóricos comprobados con resultados experimentales para tener uno que describa total y correctamente el fenómeno fotorrefractivo en materiales orgánicos. Un resumen más detallado de estas investigaciones puede encontrarse en la literatura [35].

2.1.2 REORIENTACION MOLECULAR

El último paso en la formación de una rejilla fotorrefractiva es la modulación del índice de refracción en respuesta a un campo eléctrico aplicado, este fenómeno por analogía con los cristales inorgánicos inicialmente fue atribuido al efecto electro-óptico lineal de segundo orden ($\chi^{(2)}$), que se observaba en polímeros que contenían cromóforos con altas primeras hiperpolarizabilidades (β_{ijk}), sin embargo experimentalmente después se observó que las

ganancias del acoplamiento de dos haces y las eficiencias de difracción en polímeros eran muchos más altas de las que se esperaban debido sólo al efecto electro-óptico.

El estudio realizado por Moerner y colaboradores reveló un mecanismo adicional en la formación de rejillas fotorrefractivas en los materiales orgánicos el cual se refiere a que en un material con temperatura de transición vítrea cercana a la temperatura de operación, los cromóforos pueden ser alineados no solo por el campo eléctrico aplicado si no también (in situ) mediante el campo de carga espacial sinusoidal E_{sc} variable durante el proceso de formación de la rejilla.

Las componentes moleculares que dan lugar a la no linealidad óptica en el efecto fotorrefractivo son de dos tipos: (a) moléculas con altas hiperpolarizabilidades (β_{ijk}) las cuales miden la polarización no lineal de segundo orden inducida por dos campos eléctricos; o (b) moléculas con altas anisotropías de polarizabilidad $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$, donde las componentes paralela y perpendicular se refieren a los ejes moleculares; en general para producir altas hiperpolarizabilidades (β) se utilizan estructuras moleculares π -conjugadas que consisten de un grupo electrón-donador en una orilla y un grupo electrón-aceptor en la otra, estas moléculas también son llamadas "push-pull", las cuales tienen un alto momento dipolar permanente y son altamente polarizables llevando a una fuerte respuesta óptica no lineal a nivel molecular.

Para lograr una orientación macroscópica de los cromóforos mediante la interacción entre sus momentos dipolares en el estado base (μ_g) y el campo eléctrico aplicado E_0 , la muestra (es decir, el polímero) debe ser no-centrosimétrica, esto se logra aplicando un campo eléctrico

(también llamado “poling field”), entonces el valor de μ_g debe ser grande. El “alineamiento o poling” puede ocurrir a temperaturas alrededor o superiores a la temperatura de transición vítrea (T_g), en tal caso la orientación es casi permanente o temporal dependiendo principalmente de que tan debajo esta la temperatura de operación respecto a la temperatura de transición vítrea, por ejemplo cuando la temperatura de transición vítrea es cercana a la temperatura operacional las moléculas se mantiene alineadas mientras se esté aplicando el campo eléctrico al material.

La figura 2.2 ilustra esquemáticamente el efecto de orientación de las moléculas. Cuando no se aplica un campo eléctrico a la muestra las moléculas se encuentran orientadas aleatoriamente (fig. 2.2.a), cuando se aplica un campo eléctrico externo E_0 las moléculas se reorientan alineándose a lo largo del campo eléctrico (fig. 2.2.b). Cuando los haces de luz interfieren en la muestra en el proceso fotorrefractivo producen un campo de carga espacial E_{sc} sinusoidal variable, el campo externo aplicado uniforme E_0 se sumara vectorialmente al E_{sc} para producir un campo total local E . Debido a que los cromóforos tienen una movilidad orientacional se produce un patrón orientacional espacialmente periódico conforme el campo eléctrico orienta las moléculas, debido virtualmente a su momento dipolar en el estado base μ_g . La fig. 2.2.c ilustra el parámetro de orden local para el campo total consistente de $E_{sc}+E_0$.

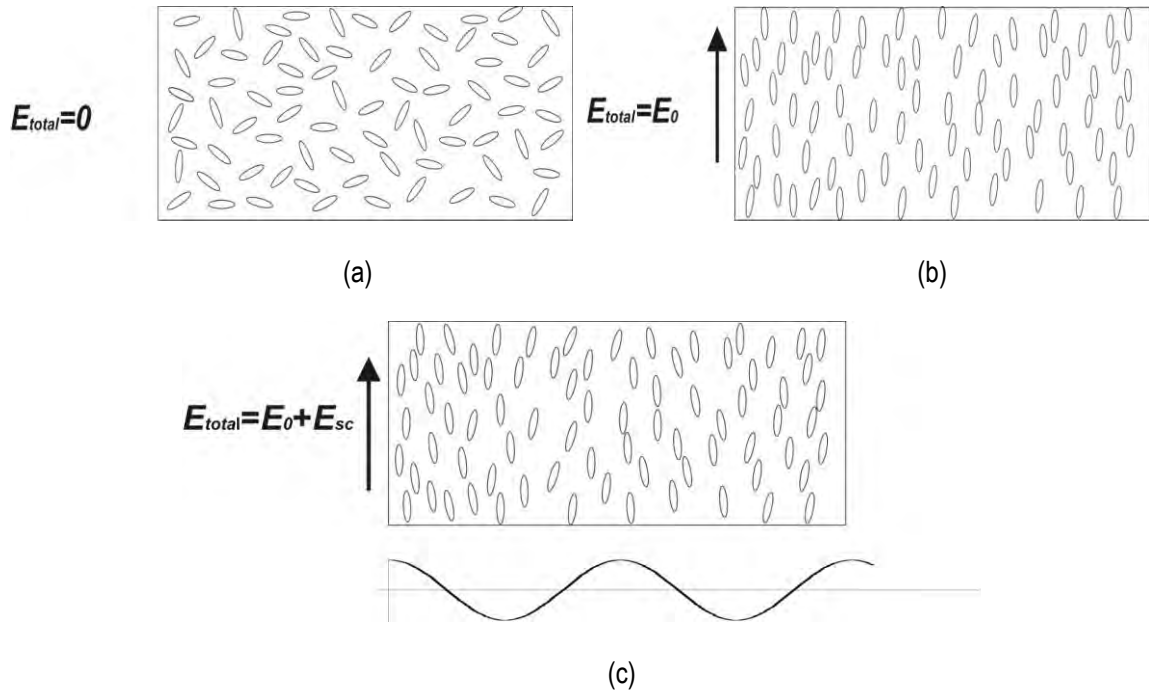


Figura 2.2. Orientación de los cromóforos. a) sin campo eléctrico aplicado; b) aplicación de campo eléctrico; c) generación de la modulación del campo eléctrico de carga espacial.

En las moléculas en las cuales se presenta esta orientación el cambio en el índice de refracción (Δn) en respuesta al campo eléctrico \mathbf{E} (total) es una suma de las contribuciones birrefringente (Δn_{BR}) y electro-óptico (Δn_{EO}) ($\Delta n = \Delta n_{BR} + \Delta n_{EO}$) dado por [37]:

$$\Delta n_{BR} \sim \frac{1}{2n} \Delta \chi^{(1)} \sim \frac{1}{2n} C_{BR} E^2, \quad (2.9)$$

$$\Delta n_{EO} \sim \frac{1}{2n} \Delta \chi^{(2)} E \sim \frac{1}{2n} C_{EO} E^2,$$

$$C_{BR} = \frac{2N f_{\infty} \Delta \alpha}{45} \left(\frac{\mu_g}{k_B T} \right)^2, \quad C_{EO} = \frac{N f_0 f_{\infty}^2 \mu_g \beta}{5 k_B T}$$

donde N es la concentración dipolar, f_0 y f_∞ son los factores del campo, k_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura $\Delta\alpha$ es la anisotropía de polarizabilidad, y β es la única componente del tensor de la hiperpolarizabilidad que no desaparece ya que la orientación se da en una sola dirección, y por tanto las demás componentes son cero.

Para mejorar el desempeño de polímeros fotorrefractivos mediante la ingeniería molecular es necesario describir las propiedades ópticas no lineales en un nivel macroscópico y relacionarlas a sus propiedades microscópicas, esto se logra haciendo uso del modelo de gas orientado. En este modelo se pueden deducir las propiedades ópticas macroscópicas a partir de la distribución orientacional de las moléculas para un campo dado, la densidad de moléculas y sus propiedades ópticas no lineales microscópicas. En esta aproximación el grado de orientación se puede describir, simplemente asumiendo una distribución estadística de Boltzman para moléculas. En la aproximación dipolar los componentes de la polarización microscópica para una excitación no resonante en un nivel molecular se puede escribir como:

$$p_i = \mu_i + \alpha_{ij}E_j + R\beta_{ijk}E_jE_k + S\gamma_{ijkl}E_jE_kE_l + \dots \quad (2.10)$$

donde α_{ij} , β_{ijk} , γ_{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 sistema de referencia molecular. R y S son factores de degeneración que dependen del proceso no lineal y de las frecuencias de los campos eléctricos envueltos en la interacción.

En un nivel macroscópico en el sistema de referencia de laboratorio (X, Y, Z) la polarización no lineal inducida en el polímero se puede describir mediante la siguiente ecuación

$$P_I = \chi_{IJ}^{(1)} E_J + R \chi_{IJK}^{(2)} E_J E_K + S \chi_{IJKL}^{(3)} E_J E_K E_L + \dots \quad (2.11)$$

donde los subíndices *I*, *J*, *K*, y *L* se refieren a las componentes expresadas en el sistema de referencia de laboratorio.

La orientación de los cromóforos en la matriz polimérica es de suma importancia para la derivación de las relaciones entre las cantidades microscópicas y macroscópicas tanto para las propiedades de primero como de segundo orden. Para obtener propiedades macroscópicas de segundo orden es necesario un cierto nivel de orientación de los cromóforos para romper la centrosimetría del material de bulto donde las moléculas están distribuidas aleatoriamente. La orientación de las moléculas mediante un campo eléctrico externo, referido como “poling”, lleva a una birrefringencia y a propiedades ópticas no lineales de segundo orden en el polímero.

En el modelo de gas orientado la orientación promedio de las moléculas se describe mediante la función de distribución de Maxwell-Boltzman dada por:

$$f(\Omega) d\Omega = \exp\left[-U(\theta) / k_B T\right] \sin \theta d\theta \quad (2.12)$$

donde $k_B T$ es la energía térmica a la temperatura de orientación “poling” y θ es el ángulo polar entre la dirección del campo de orientación (poling) y el momento dipolar de la molécula [34].

2.1.3 FIGURA DE MÉRITO

La figura de mérito compara el cambio de índice de refracción posible en diferentes materiales y se define como $Q = \frac{n^3 r_e}{\epsilon_r}$, donde n es el índice de refracción, r_e el coeficiente electro-óptico efectivo, y ϵ_r es la constante dieléctrica relativa a la permitividad del espacio libre ϵ_0 . Q mide aproximadamente la proporción de la no linealidad óptica sobre la proyección de la distribución de carga espacial interna mediante la polarización de un medio. Para materiales inorgánicos Q no varía mucho de material a material, esto se debe a que la no linealidad óptica es causa principalmente de una alta polarizabilidad; sin embargo para materiales orgánicos la no linealidad es una propiedad molecular debida a la asimetría de distribuciones de carga electrónica en los estados base y excitados. A causa de esto los altos coeficientes electro-ópticos no van acompañados por una constante dieléctrica grande, por lo tanto es posible una notable mejora, por un factor de diez o más en Q en el funcionamiento de materiales orgánicos [35].

2.2 COMPOSICION DE POLIMEROS ORGANICOS FOTORREFRACTIVOS (GUEST-HOST)

Los polímeros fotorrefractivos se encuentran constituidos por una combinación de componentes químicos los cuales pueden ser modificados mediante variaciones en la estructura de forma que se pueda mejorar su funcionamiento. Generalmente un polímero fotorrefractivo se compone de un sensibilizador, un fotoconductor, un plastificante y una molécula no lineal.

Es precisamente la composición de estos materiales lo que los hace atractivos frente a los cristales inorgánicos pues son de bajo costo, fáciles de fabricar y pueden fácilmente ser modificados variando sus componentes constituyentes. Enseguida se presenta una descripción de cada uno de los componentes.

Sensibilizador.

Para que un polímero fotorrefractivo pueda fotogenerar cargas es necesario agregar un sensibilizador, éste absorbe luz en una longitud de onda específica, según el sensibilizador que sea utilizado, para enseguida generar pares electrón-hueco. Uno de los más eficientes en la longitud de onda del rojo es el C₆₀, otros muy utilizados son TNF (2,4,7-trinitro-9-fluorenona) y TNFM ((2,4,7-trinitro-9-fluoroiliden)malonitrilo). La cantidad adecuada de sensibilizador que debe contener un polímero es alrededor o menos de 1%, de otra forma el polímero es menos eficiente, como se comprobó en un estudio realizado [42] donde la concentración de sensibilizador TNF fue mayor de 1.5% observándose un decremento en la modulación del índice de refracción y un incremento en el tiempo de formación de la rejilla debido a una densidad excesivamente alta de trampas. Además de un considerable incremento en la absorción, lo cual no es deseable.

Material fotoconductor.

Una vez que las cargas han sido fotogeneradas con ayuda del sensibilizador es necesaria la transferencia de éstas, para esto se requiere de un material que permita el tránsito de las cargas dentro del material, para tal fin se añade el material fotoconductor, uno de los más utilizados es el PVK (polivinil carbazol).

Cromóforo ó molécula NL

La principal característica de un polímero fotorrefractivo es su “polarizabilidad no lineal” o birrefringencia, esto se logra mediante una molécula que es agregada al polímero, sus características son: presentan un momento dipolar permanente grande, además tiene la capacidad de girar y alinearse si un campo eléctrico es aplicado, este último efecto se vuelve óptimo conforme la temperatura de transición vítrea se acerca a la temperatura ambiente. Debido a las características dipolares de esta molécula se le llama cromóforo o molécula óptica no lineal (NLO chromophore), y son generalmente coloridas.

Plastificante

Para que la molécula NL se oriente con mayor facilidad es necesario que el polímero tenga una temperatura de transición vítrea cercana a la temperatura ambiente, con esta finalidad se agrega un material plastificante. En nuestros polímeros se utilizó el etilcarbazol (ECZ).

Enseguida se presenta una tabla de polímeros reportados que presentan buenas características como son altas eficiencias de difracción y altas ganancias ópticas.

TABLA 1. POLÍMEROS QUE PRESENTAN BUENAS EFICIENCIAS DE DIFRACCIÓN O GANANCIAS ÓPTICAS TANTO EN EL VISIBLE COMO EN EL INFRAROJO.

	Composición del polímero *	λ de operación	η_{\max} % (E, V/μm)	$\Delta n \times 10^{-3}$ (E, V/μm)	$\Gamma \text{ cm}^{-1}$ (E, V/μm)	Referencia
1	PVK/AODCST/BBP/C ₆₀ 49.5:35:15:0.5	647	-	-	235(100)	43
2	PVK/DCDHF-6/BBP/C ₆₀ 49.5:30:20:0.5	647	-	-	400(100)	44
3	PVK/BDMNPAB/TNF 55:44:1	633	40(70)	4.2(92)	195(85)	45
4	PVK/6OCB/C ₆₀ 49.8:50:0.2	-	-	-	210(65)	46
5	PSX/DB-IP-DC/TNF 69:30:1	633	92(30)	3(30)	390(100)	9
6	PSX/DMNPAA/TNF 53:46:1	670	-	5.8(80)	221(80)	47
7	PSX/stilbene A/TNF 51:48:1	670	60 ^{ext} (70)	10.5(100)	53(100)	47
8	DBOP- PPV/DMNPAA/MNPAA/DPP/PCBM 52:20:20:5:3	633	90(62)	2.6(62)	-	48
9	p-PMEH-PPV/D03/DPP/C ₆₀ 74:5:20:1	633	-	-	403(0)	49
10	PPT-Cz/DDCST/C ₆₀ 64.5:35:0.5	633	93(100)	1(50)	250(60)	50
11	PTCB/DHADC-MPN/DIP/TNFM 49.7:37.6:12.5:0.18	633	71(28)	8.5(50)	225(50)	20
12	7-DCST/DBDC/PATPD/ECZ/C ₆₀ 20:20:49.5:10:0.5	-	90(40)	-	-	21
13	FDCST/PATPD-CAAN/ECZ 30:50:20	-	90(40)	-	-	22
14	PVK/ATOP-3/ECZ/DPP/TNFM 31:40:14:14:1	790	85 ^{int} (22)	7(40)	180(30)	51
15	PVK/DHADC-MPN/ECZ/TNFM 49:25:25:1	830	74(59)	1.5(40)	-	52
16	PVK/Lemke-E/ECZ/TNFM 43:28:28:1	780	-	-	175(72)	53
17	PVK/Ch C/ECZ/TNFM 42:28.2:28.5:1.3	780	95 ^{int} (52)	-	230(68)	54

*Los nombres químicos de las abreviaturas de los compuestos se encuentran en el apéndice, pag. 68 y 69

Se puede ver en esta tabla que la mayoría de los polímeros presentan muy buenas ganancias, sin embargo el campo eléctrico requerido es muy alto. El polímero 9 tiene una

ganancia muy alta a campo cero pero es debido a efectos de pre iluminación, es decir están incidiendo los haces de escritura en la muestra y no se está aplicando campo eléctrico. Los polímeros con altas ganancias pueden ser utilizados en aplicaciones que impliquen la amplificación de señales. Algunos polímeros (8,10 y 17 de la tabla1) presentan buenos índices de refracción sin embargo ocupan un campo eléctrico alto (mayor de $50 \text{ V}/\mu\text{m}$), lo cual no es deseable en un polímero; en cambio los (5,11-14 de la tabla1) que presentan buenas eficiencias a bajo campo eléctrico (menor de $50\text{V}/\mu\text{m}$) son ideales para la mayoría de las aplicaciones y es mejor si la concentración de cromóforo en el polímero es lo menor posible.

2.3 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Para caracterizar un material fotorrefractivo generalmente se realizan dos tipos de experimentos; estos son: mezclado de cuatro ondas (FWM) y acoplamiento de dos haces (TBC). El primero permite obtener la eficiencia de difracción del polímero y por lo tanto la modulación total del índice de refracción; mientras que el segundo proporciona el valor de la ganancia óptica. Utilizando ambos resultados es posible obtener el desfasamiento de rejilla. Enseguida se describen estas técnicas de caracterización.

2.3.1 MEZCLADO DE CUATRO ONDAS O FOUR WAVE MIXING (FWM)

Algunas de las características de un polímero fotorrefractivo son la eficiencia de difracción, y su tiempo de respuesta éstos parámetros son de suma importancia para caracterizar

un material fotorrefractivo, y pueden obtenerse llevando a cabo el experimento de mezclado de cuatro ondas.

En un arreglo holográfico tradicional se hacen interferir dos haces de luz coherentes (Haz 1 y Haz 2), los cuales generan el holograma. El arreglo de FWM es similar, sólo que en este caso el holograma que se genera (en la forma de una rejilla fotorrefractiva) se puede leer al mismo tiempo que se está escribiendo, esto se logra haciendo incidir otro haz (Haz 3) en la región de la muestra donde los haces de escritura interfieren y el cual tendrá el nombre de haz de lectura. Al incidir este haz en el patrón de interferencia, el cual lleva una dirección opuesta a uno de los haces de escritura, difracta generando un haz (Haz 4) llamado haz difractado, que se dirige en la dirección opuesta al otro haz de escritura. Este arreglo puede observarse en la fig.2.3

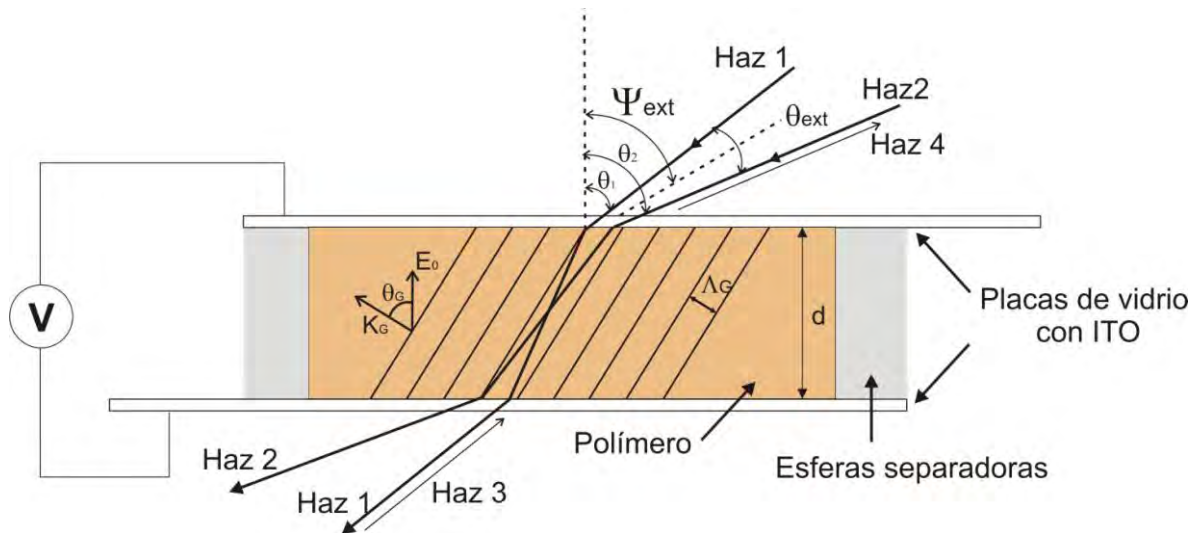


Figura 2.3. Esquema del mezclado de cuatro ondas (FWM). Los haces de escritura (Haz 1 y Haz 2) forman la rejilla de intensidades. El haz 3 se contra-propaga en la dirección del haz 1, generando al atravesar la muestra un haz difractado (Haz4).

Para evitar que haya interferencia de los haces de escritura con los haces de lectura y difractado, generalmente los haces de escritura (1 y 2) tienen polarización \mathbf{s} (perpendicular al plano de incidencia, en otro sentido, perpendicular al plano de la mesa de trabajo), mientras que los haces de lectura (3) y difracción (4) tienen polarización \mathbf{p} (paralelo al plano de incidencia o a la mesa).

La información requerida de este experimento es la intensidad de los haces 3 y 4 de manera que estos son redirigidos para hacerlos incidir en detectores. El voltaje se aplica a la muestra por medio de una fuente de poder conectada a los electrodos de ITO (Óxido de indio-estaño) contenidos en las placas de vidrio entre las cuales se encuentra el polímero.

Para que este arreglo funcione correctamente se deben tener algunas consideraciones, una de ellas es que debido a que los cromóforos no lineales están normalmente alineados en la dirección del campo, es decir perpendicular al plano de la muestra, es necesario usar un ángulo de incidencia de los haces oblicuo de manera que se tenga una componente diferente de cero de la respuesta electro-óptica a lo largo de la dirección del vector de onda de la rejilla. Otra consideración es que al leer la rejilla puede ser que el haz afecte o interactúe con los haces de escritura por lo que para evitar esto es necesario que el haz sea mucho menos intenso que los haces de escritura. Por otro lado la polarización de los haces de escritura es \mathbf{s} mientras que para el de lectura y difracción es \mathbf{p} , esto es debido a que teniendo esta configuración se incrementa la eficiencia de difracción del haz de lectura y se reduce la energía de acoplamiento entre los haces de escritura.

Aunque la configuración de transmisión mostrada en la figura 2.3 es la más utilizada (de transmisión), es decir con los haces de escritura incidiendo del mismo lado, existen investigaciones en las que se realiza la configuración de rejilla de reflexión [55, 56], en tal configuración los haces de escritura inciden de lados opuestos de la muestra. La geometría inclinada en el arreglo experimental se utiliza para tener una componente diferente de cero de la respuesta electro-óptica a lo largo de la dirección del vector de rejilla, con la configuración de reflexión se puede tener una mejor proyección ya que el vector de rejilla es perpendicular a la muestra, sin embargo el espaciamiento de rejilla es mucho menor, por lo que para producir campos de carga espacial significativos se requiere una amplitud de modulación de carga espacial mayor, lo cual no se logra con muchos polímeros. Por esta razón en la mayoría de las investigaciones con la configuración de reflexión se obtienen bajas eficiencias y ganancias.

La eficiencia de difracción del material se define como la intensidad del haz difractado entre la intensidad del haz de lectura.

$$\eta = \frac{I_4}{I_3} = \frac{I_t(0) - I_t(E)}{I_t(0)} \quad (2.13)$$

Conociendo la eficiencia de difracción, es posible calcular la modulación del índice mediante la siguiente ecuación [57].

$$\eta^{ext}(\Delta n) = e^{-\alpha L} \text{Sen}^2 \left(\frac{\pi \Delta n L}{\lambda} \hat{e}_1 \cdot \hat{e}_2 \right) \quad (2.14)$$

donde α es el coeficiente de absorción, λ la longitud de onda dentro del material, L la longitud efectiva de interacción $L = d / \sqrt{\cos\theta_1 \cos\theta_2}$, \hat{e}_1 y \hat{e}_2 son vectores unitarios a lo largo del campo eléctrico de los haces incidente y difractado respectivamente y θ_1 y θ_2 son los ángulos internos de los haces 1 y 2 respectivamente. Para la configuración con polarización \mathbf{p} en el haz de lectura se tiene $\hat{e}_1 \cdot \hat{e}_2 = \cos \theta_2 - \theta_1$. Los ángulos internos se calculan con el valor de los ángulos externos aplicando la ley de Snell y utilizando el valor del índice de refracción del polímero.

Existen dos tipos de eficiencia de difracción, la llamada eficiencia externa toma en cuenta las pérdidas por absorción y reflexión del haz de lectura; mientras que la que no toma en cuenta éstas pérdidas se le conoce como eficiencia interna, de manera que la eficiencia de difracción definida en la ecuación 2.13 es externa si la intensidad incidente es medida antes de atravesar la muestra, y se considera interna si se mide después de que atraviesa la muestra. La ecuación 2.14 es la definición de eficiencia externa como función de la modulación del índice, mientras que la siguiente ecuación (2.15) es una versión simplificada de la eficiencia interna, la cual es utilizada para los cálculos de modulación del índice en esta tesis.

$$\eta^{\text{int}}(\Delta n) \approx \text{sen}^2 \left(\frac{\pi \Delta n d}{\lambda \cos \psi_{\text{int}}} \right) \quad (2.15)$$

donde ψ_{int} es el ángulo interno de inclinación, el cual se obtiene del ángulo ψ_{ext} aplicando la ley de Snell y utilizando el valor del índice de refracción del polímero.

2.3.2 ACOPLAMIENTO DE DOS HACES (TBC)

El experimento de acoplamiento de dos haces ha sido históricamente considerado como la prueba experimental decisiva de que un material es fotorrefractivo. La razón es que para un holograma grueso un estado de transferencia de energía de un haz a otro es una prueba ambigua de refractividad y se debe a la naturaleza no local de las rejillas fotorrefractivas, es decir un cambio de fase diferente de cero entre el patrón de interferencia de intensidades y la rejilla de fase o índices.

Este experimento consiste en un arreglo interferométrico en el cual se miden las intensidades de los haces transmitidos tanto antes como después de aplicar el campo eléctrico. Este es similar al de mezclado de cuatro ondas si se bloquea el haz de lectura.

Es precisamente el cambio de fase no local de la rejilla fotorrefractiva la que causa un haz difractado que interfiere constructivamente (ganancia de energía) con el otro haz de escritura mientras que el otro haz difractado interfiere destructivamente (pérdida de energía). Como se puede observar en la fig. 2.4

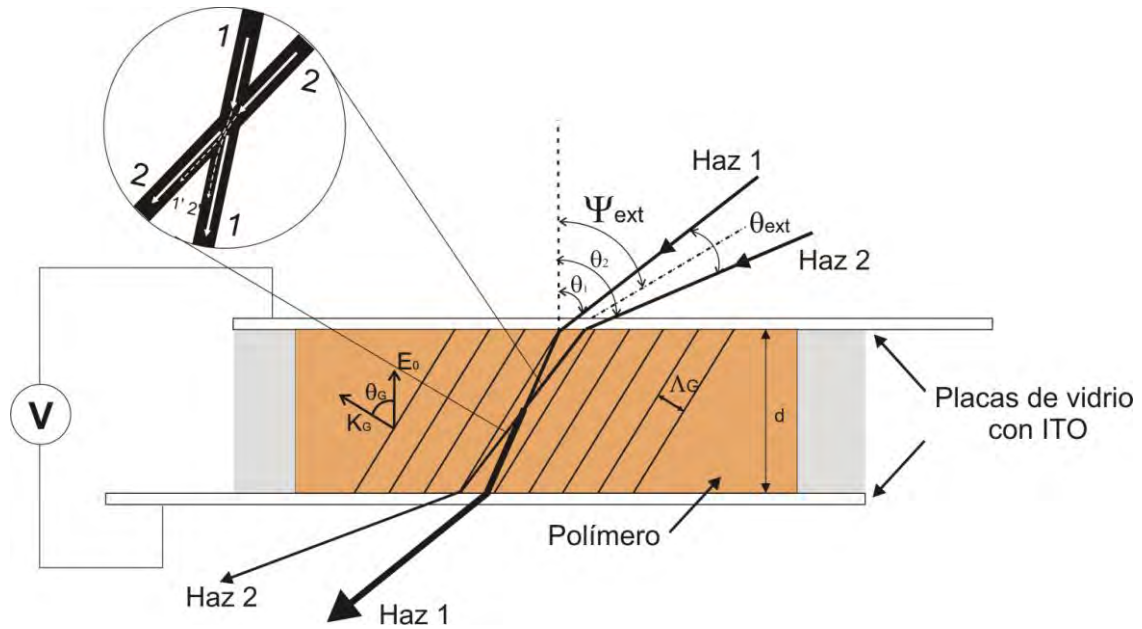


Figura 2.4. Esquema del experimento de acoplamiento de dos haces (TBC). Se muestra una ampliación del efecto que ocurre dentro de la muestra al interferir los haces de escritura 1 y 2. La interferencia constructiva produce un haz más intenso (Haz1) del incidente y la destructiva genera uno de menor intensidad al incidente (Haz2).

En este experimento el intercambio de energía se caracteriza por un coeficiente de ganancia Γ que tiene unidades de cm^{-1} y está dado por la ecuación [34]:

$$\Gamma = \frac{4\pi}{\lambda} \Delta n \hat{e}_1 \cdot \hat{e}_2^* \sin \phi = \frac{1}{d} \left[\ln \gamma_0 b - \ln 1 + b - \gamma_0 \right] \quad (2.16)$$

donde $\gamma_0 = \frac{I_1 \ I_2 \neq 0}{I_1 \ I_2 = 0}$ y $b = I_2 \ 0 / I_1 \ 0$.

Existe otra ganancia que es llamada ganancia neta (Γ_n), la cual toma en consideración la absorción del polímero y se define como:

$$\Gamma_{neta} = \Gamma - \alpha \quad (2.17)$$

donde Γ está definida por la ecuación. 2.16, y α es el coeficiente de absorción lineal de la muestra.

2.4 APLICACIONES

Como se mencionó en un principio, el interés que surgió al descubrir el fenómeno fotorrefractivo fue precisamente debido a las importantes características que presenta por ser altamente deseables para aplicaciones en dispositivos tecnológicos. Aunque aún no hay en el mercado tecnología que utilice estos materiales, ya existen investigaciones orientadas a la aplicación de éstos. Enseguida se presentan algunas de ellas.

2.4.1 CORRELADOR ÓPTICO

La correlación de imágenes es de suma importancia para aplicaciones militares, de seguridad, entre otras relacionadas con el reconocimiento de patrones. Esta consiste en comparar una imagen con varias imágenes almacenadas en una base de datos y encontrar la identidad del objeto mediante la correlación con las imágenes conocidas. Los polímeros fotorrefractivos son materiales ideales para esta aplicación ya que proveen un medio no lineal en el cual se puede dar la correlación óptica de imágenes en tiempo real utilizando la geometría de

mezclado de cuatro ondas. Utilizando esta correlación es posible realizar un sistema de verificación de seguridad [30, 31]

2.4.2 CONJUGACION DE FASE

Los sistemas de comunicación laser son atractivos debido a que poseen mayor ancho de banda y mayor seguridad que los sistemas de radio frecuencia, sin embargo la turbulencia atmosférica causa una perturbación en la fase. La tecnología de óptica adaptiva permite corregir dinámicamente las aberraciones espaciales en el haz transmitido y mejora significativamente su desempeño. Los polímeros fotorrefractivos son magníficos medios de grabado holográfico, en donde la imagen reconstruida es la imagen conjugada en fase de la imagen original. Esta propiedad hace posible la corrección de imágenes aberradas, es decir que pasan a través de un medio turbio, mediante la óptica adaptiva [9, 10, 14, 32, 33]

2.4.3 AMPLIFICACIÓN DE IMÁGENES O SEÑALES.

Una de las características del fenómeno fotorrefractivo es la transferencia de energía entre los haces de escritura. Esta característica es muy atractiva ya que esto permite que se pueda aplicar para amplificación de imágenes o señales.

2.4.4 HOLOGRAFIA DINÁMICA

Una de las aplicaciones más atractivas a la vista y de mayor antigüedad es la generación de imágenes tridimensionales. Desde que apareció la holografía, la posibilidad de ver una imagen en tres dimensiones llamó fuertemente la atención siendo posible el desarrollo de esta área hasta la invención del láser. Con el descubrimiento del fenómeno fotorrefractivo se amplió aún más este panorama pues no solo es posible ver una imagen tridimensional si no que se puede tener una imagen tridimensional dinámica, es decir se puede grabar y borrar sin la necesidad de un proceso de revelado.

A principios de este año (feb 2008) se presentó lo que tal vez puede ser la aplicación más cercana a ser comercial en holografía dinámica con polímeros orgánicos fotorrefractivos [4], esta es una pantalla o “display” en tres dimensiones, que consiste en grabar imágenes de un objeto a diferentes ángulos sobre el mismo polímero, lo que se llama estereoscopia holográfica, para que al leer el holograma se pueda observar una imagen en tres dimensiones desde diferentes ángulos de visión. El material sobre el que se realiza es una película de polímero orgánico fotorrefractivo de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ de área, en el cual graban cada segundo una imagen de diferente ángulo del objeto, se grabaron en total 120 imágenes en la película para cada uno de los objetos. Las expectativas de los realizadores son mejorar el desempeño de este dispositivo, incrementando la resolución, disminuyendo el tiempo de grabado, entre otras características lo cual les permitiría en un futuro producir un “display” de aproximadamente $30 \times 30 \text{ cm}^2$ donde la imagen pueda ser vista en colores. Esta tecnología puede ser usada en aplicaciones médicas,

imágenes científicas en 3D, sin contar con las aplicaciones para cine en 3D y video juegos sin el uso de lentes especiales.

En esta tesis se presenta una aplicación de estos polímeros en holografía dinámica bidimensional. El holograma grabado se llama holograma de Fourier debido a que se hace interferir el haz de referencia o Haz2 con la transformada de Fourier de un objeto bidimensional que es colocado en la trayectoria del haz objeto o Haz1. Para tener la transformada de Fourier del objeto se coloca una lente (L2) en la trayectoria del haz objeto obteniéndose la transformada en el plano focal de la lente (plano H) donde ha de interferir con el haz de referencia, sobre el material donde ha de grabarse el holograma (véase fig. 2.5).

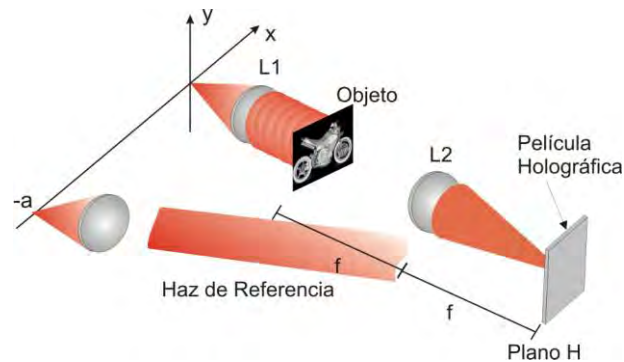


Figura 2.5. Esquema para grabar un holograma de Fourier. Se muestra el haz de referencia interfiriendo con la transformada de Fourier del objeto generada por la lente L2 sobre el plano focal H, en donde se coloca el material sobre el cual se ha de grabar el holograma.

Como se sabe, en un holograma se graba el patrón de interferencia de los haces de escritura; al leer el holograma grabado, es decir hacer pasar un haz a través de éste, el patrón de

interferencia difracta generando en el orden 1 y -1 del patrón de difracción las imágenes reconstruidas, una normal y la otra conjugada respectivamente como se ve en la fig. 2.6.

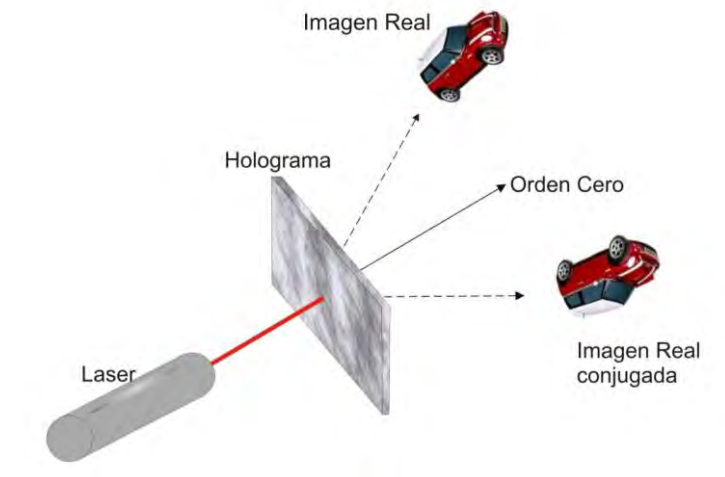


Figura 2.6. Lectura o reconstrucción de un holograma. Se muestra un haz láser atravesando el holograma, el orden cero sigue la trayectoria del haz de lectura mientras que el holograma difracta en el orden 1 y -1 la imagen normal y la imagen conjugada del objeto grabado.

De esta forma, en nuestro arreglo el haz de lectura atraviesa la muestra en sentido contrario al Haz 1 siendo el orden cero, y la imagen reconstruida (de acuerdo a la condición de Bragg) sigue la trayectoria opuesta al Haz 2, que es el orden -1.

Este tipo de hologramas son utilizados para almacenar información en un área muy pequeña como en este caso, donde el área de grabado es de aproximadamente $0.5 \times 1 \text{ cm}^2$ y tienen también como aplicación la generación de memorias holográficas.

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirá el desarrollo experimental del trabajo realizado en esta tesis. Se describe el arreglo experimental empleado, la preparación de las muestras, así como el proceso de obtención de datos.

3.1 ARREGLO EXPERIMENTAL

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, existen dos técnicas experimentales fundamentales para caracterizar un material fotorrefractivo, estas son: mezclado de cuatro ondas (FWM) y acoplamiento de dos haces (TBC). Enseguida se describirá el esquema del arreglo experimental con el cual se llevó a cabo la aplicación de estas técnicas.

3.1.1 ARREGLO EXPERIMENTAL PARA MEZCLADO DE CUATRO ONDAS (FWM)

En la Fig 3.1 se presenta el esquema del arreglo experimental empleado. El arreglo consta de un láser He-Ne ($\lambda=633\text{nm}$) de 10mW de potencia, enseguida se encuentran dos espejos M1 y M2 que se utilizan para la alineación del láser. Las lentes L1(bicóncava) y L2 (biconvexa) se colocan para formar un telescopio Galileano, con este se obtiene un haz colimado

de aproximadamente 0.8 cm de diámetro. Una vez que se tiene el haz colimado este se divide con ayuda de un divisor de haz (BS), el haz reflejado se utiliza como haz de lectura mientras el transmitido se hace pasar por un divisor de haz polarizador PBS1, esto significa que además de dividir el haz, los haces salientes tendrán una polarización específica ya sea vertical u horizontal según sea el haz reflejado (**s**) o transmitido (**p**) respectivamente. Entre estos dos componentes está colocada una placa retardadora (PR1), la función de ésta es controlar la intensidad de los haces de escritura, la cual depende del ángulo al cual se encuentre. Los haces obtenidos del PBS1 serán los haces de escritura; el haz transmitido será el haz de referencia o Haz2, el haz reflejado será el haz objeto o Haz1. Los espejos M5 y M6 tienen como función reflejar estos haces 1 y 2 para hacerlos interferir en la muestra. Las lentes L4 y L5 colocadas en la trayectoria de los haces de escritura 1 y 2 respectivamente sirven para concentrar la potencia de estos. Se puede observar en la trayectoria del Haz2 un divisor de haz polarizador (PBS2) y una placa retardadora $\lambda/2$, el propósito del PBS2 es reflejar el haz de lectura difractado hacia un espejo M8 que redirecciona el haz hacia una lente L7 la cual concentra el haz en un detector D2; la placa retardadora (PR 2) $\lambda/2$ se coloca para cambiar la polarización del Haz2 de forma que los haces de escritura incidan en la muestra con la misma polarización (**s**); ahora regresando al haz de lectura, en la trayectoria de éste se coloca un polarizador de forma que se tenga un haz con una polarización ortogonal a la de los haces de escritura, es decir polarización **p**, los espejos M3 y M4 colocados en la trayectoria de este haz sirven para dirigirlo hacia la dirección opuesta al Haz1. La lente L3 se utiliza para concentrar el haz de forma tal que cuando incide en la muestra su diámetro sea de un milímetro aproximadamente, siguiendo su trayectoria el haz llega a un espejo M7 que lo envía hacia una lente L6 la cual concentra el haz sobre el detector D1. El ángulo de inclinación del arreglo respecto a la normal a la muestra es de $60^\circ(\psi_{\text{ext}})$, mientras que los haces

de escritura tienen ángulos de incidencia $\theta_1=49.5^\circ$ y $\theta_2=70.5^\circ$, siendo el ángulo entre éstos dos haces de 21° .

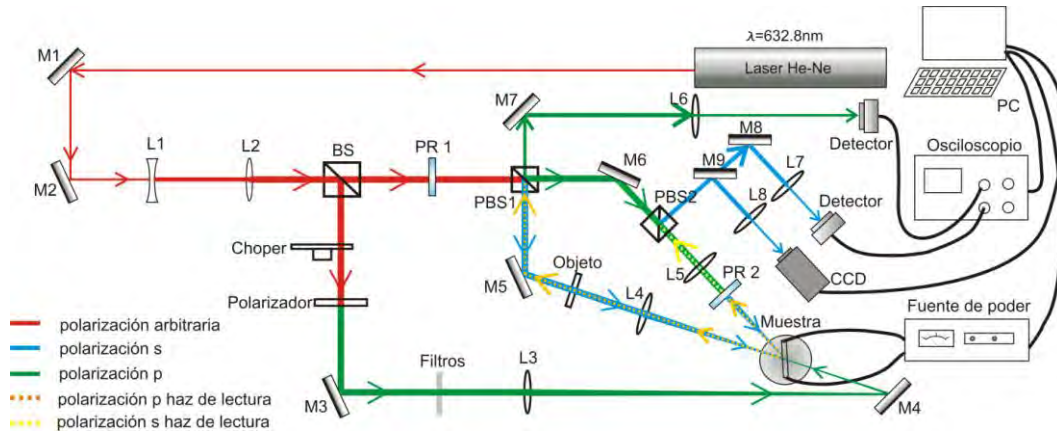


Figura 3.1. Esquema del arreglo experimental empleado. M: espejo; BS: divisor de haz; PBS: divisor de haz polarizador; L: lente; PR: placa retardadora; D: detector.

Enseguida se muestra la foto del arreglo experimental (fig.3.2), aquí se pueden ver algunos otros componentes como diafragmas y filtros; los diafragmas se utilizan para comprobar la alineación y en su caso filtrar ruido no deseado. Los filtros son para atenuar la intensidad del haz de lectura que como ya se mencionó en el capítulo anterior esta debe ser mucho menor a la de los haces de escritura.

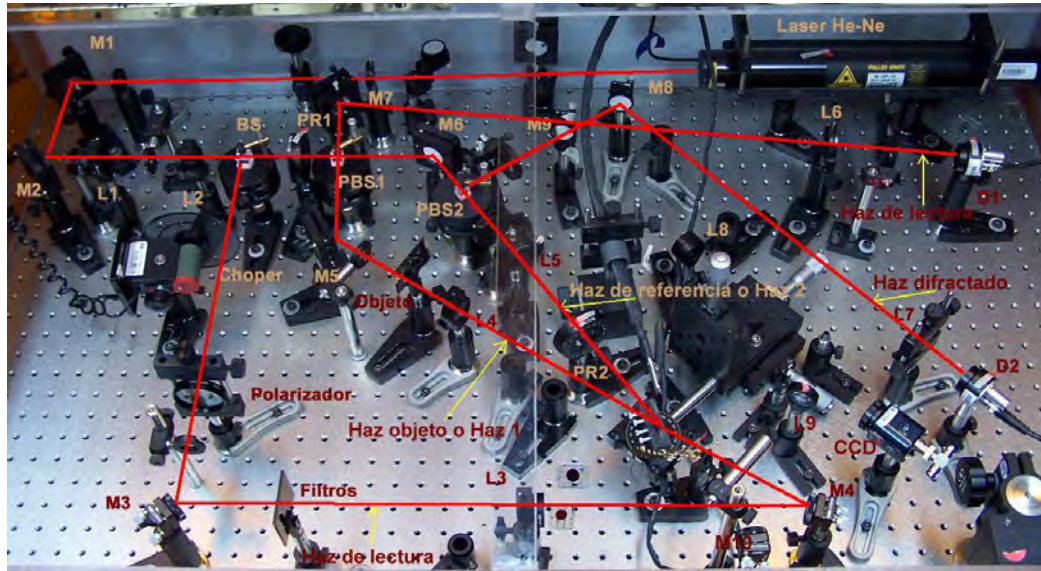


Figura 3.2. Foto del arreglo experimental empleado. M: espejo; BS: divisor de haz; PBS: divisor de haz polarizador; L: lente; PR: placa retardadora; D: detector.

Otros instrumentos utilizados para este arreglo son una fuente de poder de 15kV, la cual proporciona el voltaje con el que se ha de generar el campo eléctrico; las puntas se conectan a cada uno de los electrodos en la muestra, además un osciloscopio el cual recibe la señal enviada por los detectores y un chopper colocado en la trayectoria del haz de lectura y cuya función es modular la señal del haz para generar una función periódica que se detectará en el osciloscopio. Adicionalmente una computadora con la cual se controla el software para adquirir los datos y un lock-in que sirve de interfase entre la computadora y la fuente de poder. La potencia de los haces de escritura al incidir en la muestra fue de aproximadamente 0.7mW cada uno y la del haz de lectura de aproximadamente una milésima de la potencia de los haces de escritura. En resumen, con este arreglo se tiene control de los haces que inciden en la muestra, tanto en la intensidad como en el estado de polarización de los mismos.

3.1.2 ARREGLO EXPERIMENTAL PARA ACOPLAMIENTO DE DOS HACES (TBC)

El arreglo utilizado para TBC es el mismo que se utiliza en el mezclado de cuatro ondas pero con unas variaciones que lo hacen más sencillo. En este arreglo se detectan solamente las señales transmitidas de los haces de escritura por lo cual el haz de lectura se bloquea, además las polarizaciones de los haces de escritura cambian teniendo polarización **p**, debido a esto la placa retardadora del Haz2 (PR2) se cambia de lugar, colocándose ahora en la trayectoria del Haz1, así mismo los detectores y el chopper se cambian de lugar como se observa en la fig. 3.3.

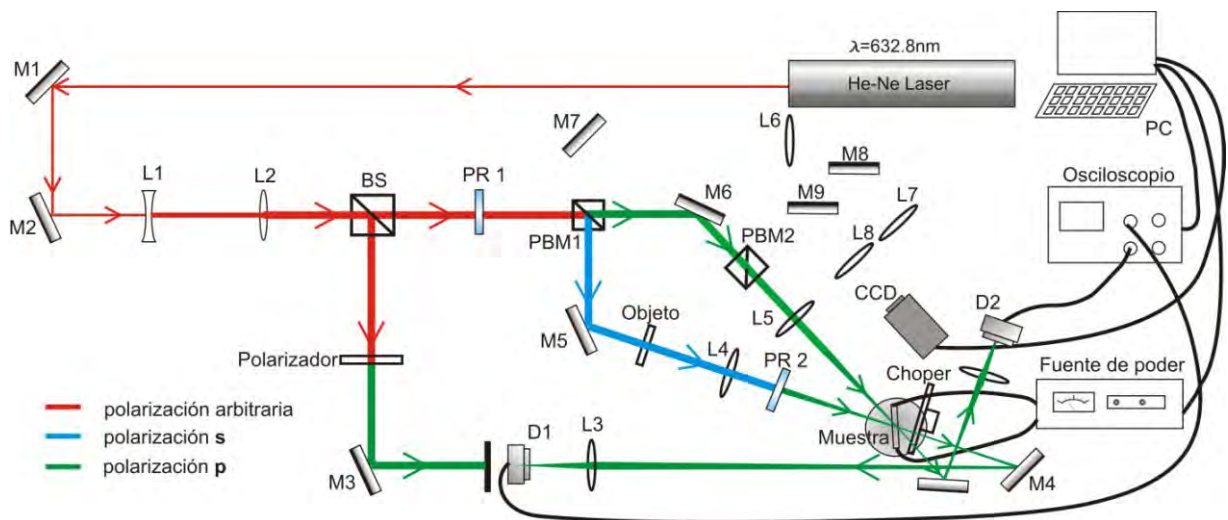


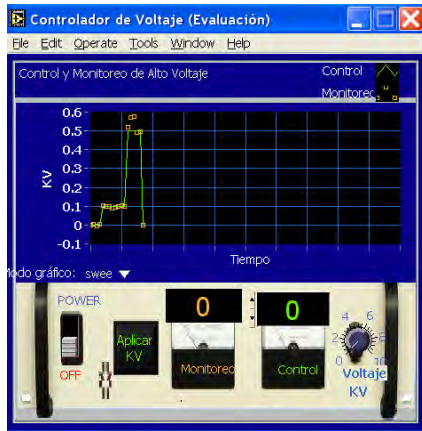
Figura 3.3. Esquema del arreglo experimental para TBC. M: espejo; L: lente; BS: divisor de haz; PBS: Divisor polarizador de haz; PR: placa retardadora; D: detector.

3.1.3 ARREGLO EXPERIMENTAL PARA HOLOGRAFIA DINÁMICA

Una de las aplicaciones de estos polímeros y la cual se realizó en esta tesis es la holografía dinámica. Para realizar un holograma dinámico se utilizó el mismo arreglo utilizado para mezclado de cuatro ondas en el cual solo fue necesario colocar un objeto bidimensional en la trayectoria del haz objeto ó Haz1 y la señal difractada que en este caso es una imagen se envía a una lente convergente L8 (ver fig. 3.1), la cual reduce la imagen de forma que pueda ser captada totalmente por una cámara CCD.

3.2 SOFTWARE PARA OBTENCIÓN DE DATOS

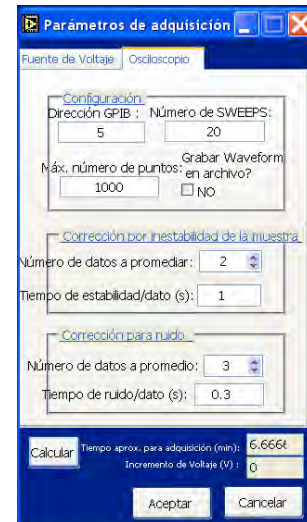
Los datos tanto para el mezclado de cuatro ondas como para acoplamiento de dos haces se adquieren mediante un software en LABVIEW creado especialmente para estos experimentos. Este está diseñado básicamente para controlar el voltaje que se aplica a la muestra, adquirir y guardar datos. La computadora se conecta al osciloscopio y de esta forma se adquieren los datos, también se conecta a un lock-in el cual sirve como interfase entre la computadora y la fuente de poder para controlar y leer el voltaje que se está aplicando. Con este software es posible variar diferentes parámetros como son el tiempo de la corrida, el incremento de voltaje, el número de pasos en los que se realiza cada corrida, entre otros. En la siguiente figura se muestran las ventanas del software.



(a)



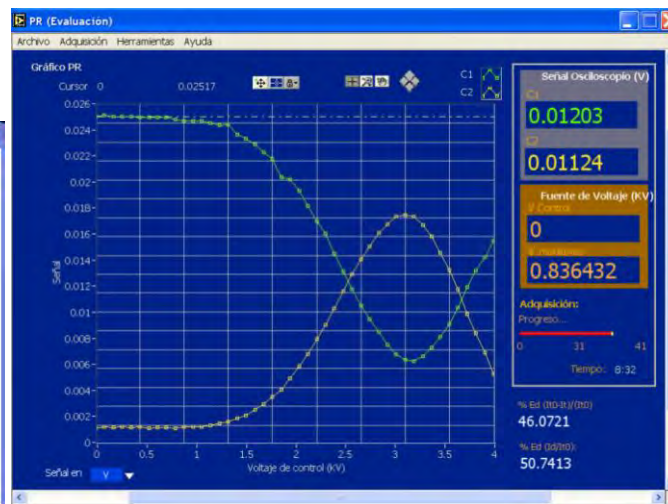
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 3.4. Ventanas del Software; a) ventana para controlar el voltaje aplicado sin que haya una corrida; b) y c) ventanas para establecer parámetros; d) y e) ventanas que muestran los resultados en una corrida.

3.3 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Un polímero orgánico fotorrefractivo del tipo “guest-host”, generalmente está compuesto de cuatro elementos (cromóforo o molécula no lineal, fotogenerador, plastificante y sensibilizador), los materiales utilizados para preparar los polímeros de esta tesis son: PVK (poli(*N*-vinilcarbazol)) como fotogenerador de cargas, ECZ (*N*-etilcarbazol) como plastificante, C₆₀ y PC₆₁BM (éster metílico del ácido fenil-C₆₁-butírico) como sensibilizadores, y como moléculas no lineales o cromóforos se utilizaron:

I1: (dimetilaminosalicilaldiminato)nitrobenzeno

I2: (dimetilaminofenilaldiminato)nitrofenol

I3: N,N-7-dimetilamino-3-(4-nitrofenil)-2,2-difenil-2H-benzo[e][1,3,2]oxazaborina

Estas moléculas orgánicas fueron sintetizadas con ayuda de los Drs. en Química Mario Rodríguez, quien está realizando una estancia postdoctoral en el CIO, Rosa Santillán del CINVESTAV y Norberto Farfán de la UNAM. La molécula I1 en solución está reportada previamente [58] en un estudio donde se midieron las hiperpolarizabilidades cuadráticas mediante la técnica EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic), mientras que la molécula I2 es derivada de la molécula I1 donde sólo se cambió la posición del grupo OH en la estructura, la molécula I3 se preparó a partir de la reacción de la molécula I1 con el ácido difenilborónico. Enseguida se presentan las estructuras químicas de los compuestos utilizados.

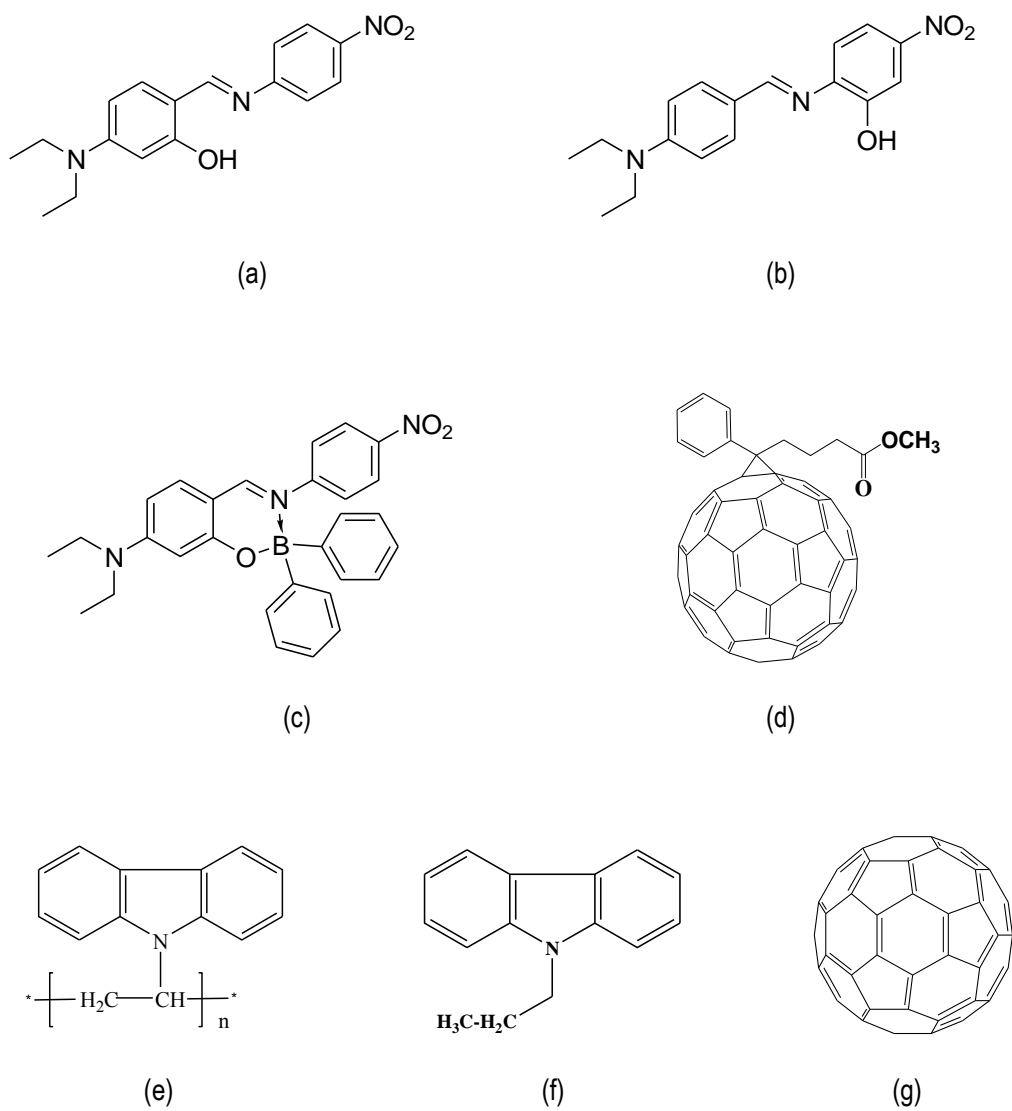


Figura 3.5. Estructuras químicas de las moléculas utilizadas. a) I1; b) I2; c) I3; d) PC₆₁BM; e) PVK; f) ECZ; g) C₆₀.

Algunos materiales como el PVK y ECZ fueron purificados antes de ser utilizados debido a que en este tipo de materiales es de suma importancia la pureza de los componentes, pues cualquier tipo de impureza o humedad presentes en el material afectan significativamente su funcionamiento.

Es conveniente mencionar que el sensibilizador C_{60} entre muchas otras cosas, es utilizado para la fabricación de materiales para celdas solares donde se requiere una alta concentración de sensibilizador el cual es difícil disolver en grandes cantidades, a tal requerimiento fue creado el sensibilizador $PC_{61}BM$ [35], el cual es una variación del sensibilizador C_{60} que presenta mayor solubilidad. En esta tesis se quiso probar el funcionamiento de este nuevo sensibilizador en polímeros fotorrefractivos.

Para tener las muestras que han de ser caracterizadas primero es necesario preparar el polímero para enseguida hacer las muestras ó películas. Enseguida se describe el proceso de preparación de los polímeros y de las muestras.

3.3.1 PREPARACIÓN DE POLÍMEROS

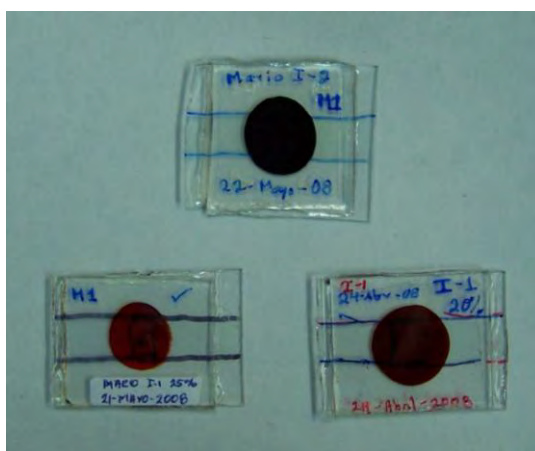
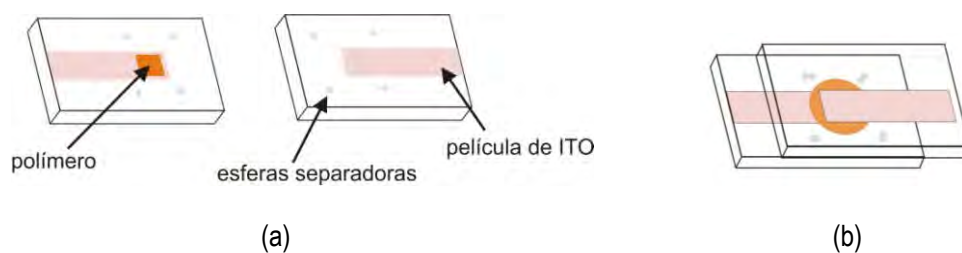
El primer paso fue preparar polímeros con una concentración de 20% de molécula NL para verificar que la molécula funcionara. Al realizar el experimento de mezclado de cuatro ondas con estos polímeros se observaron buenas eficiencias de difracción, a lo cual se decidió preparar muestras con una concentración mayor de cromóforo (25%), esto debido a que incrementando la concentración se incrementa la fotogeneración cargas, resultando en un mejor desempeño del polímero; además se tomó en cuenta que tal concentración es aceptable para no afectar la estabilidad químico estructural de los polímeros. La forma de preparación se describe enseguida.

La concentración de los polímeros fue: 25:49:25:1 de peso porcentual (wt %) respectivo al siguiente orden: molécula no lineal:PVK:ECZ:C₆₀/PC₆₁BM. El primer paso consiste en “masar” todos los componentes del polímero en una balanza analítica, enseguida se colocan en un vial el PVK, ECZ y el cromóforo a utilizarse, se le agrega alrededor de 20ml de disolvente (se utilizó diclorometano). En otro vial se coloca el C₆₀, a este se le agrega alrededor de 2ml de disolvente (en este caso se utilizó tolueno), ambas soluciones se dejan agitando magnéticamente por un periodo aproximado de 12 horas, esto con el fin de que las moléculas queden totalmente disueltas, hecho esto se mezclan las soluciones y se agitan por un periodo aproximado de 15 minutos. El siguiente paso es filtrar la solución en un papel filtro de 20µm vertiéndola en un matraz para después evaporar los disolventes en un evaporador giratorio, después se deja la mezcla dentro de un horno a 60° por unas horas para evaporar cualquier residuo de disolvente que haya quedado. Ya que está libre de disolventes se raspa el material plástico resultante en el matraz y se funde el polímero entre dos placas de vidrio. La temperatura de fundición varía para cada polímero, en este caso las temperaturas estuvieron alrededor de los 170° C. Es importante decir que fueron varias las muestras preparadas para cada polímero, pues como la fabricación es manual algunas muestras pueden no estar tan bien fabricadas lo cual provoca que no funcionen adecuadamente. Para los resultados presentados se tomaron las muestras que funcionaron mejor.

3.3.2 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS

Ya que se tiene el polímero se coloca una porción de éste sobre un vidrio con ITO (Óxido de indio-estaño) previamente lavado, enseguida se colocan esferas separadoras de vidrio de

110 μm de diámetro para enseguida colocar otra placa de manera que colocando un vidrio sobre otro con el lado del ITO hacia adentro y estando sobre una placa caliente se presiona para formar una película. Una vez que está formada la película se pasa a una placa metálica con el propósito de que se enfríe más rápidamente, ya frío el polímero se sella con pegamento epóxico en las orillas para finalmente tener la muestra como la que se observa en la siguiente figura 3.6. Cabe mencionar que las muestras preparadas fueron varias, pues no todas funcionan de igual forma por cuestiones de fabricación. Las placas de vidrio con ITO son de aproximadamente 3x2.5cm.



(c)

Figura 3.6. a) placas de vidrio con ITO antes de formar la película, izquierda: con una porción de polímero; b) muestra terminada; c) foto de las muestras fabricadas y utilizadas.

3.4 ABSORCIÓN ÓPTICA LINEAL

Para saber si una molécula es adecuada para el experimento es necesario conocer su espectro de absorción, esto debido a que para fotogenerar cargas es indispensable que el polímero fotorrefractivo absorba, pero como es un experimento por transmisión no debe absorber demasiado, por lo que se debe buscar una optimización entre absorción y fotogeneración de cargas. En el experimento se utiliza un láser de 633 nm por lo que se requiere que el material no absorba demasiado en esta longitud de onda. Para saber la absorción óptica lineal que presentan los polímeros fabricados se tomaron los espectros de absorción colocando cada muestra como la que se presenta en la fig.3.6.c en el espectrofotómetro y se obtuvo la curva de absorbancia o densidad óptica (OD), la cual se relaciona con el coeficiente de absorción α mediante la siguiente ecuación.

$$10^{-OD} = e^{-\alpha \cdot d} \quad (3.1)$$

La densidad óptica (OD) a su vez se relacionada con la transmitancia T mediante la ecuación $OD = -\log_{10} T$. Aplicando la ecuación 3.1, donde en este caso el espesor de las muestras es $d=110 \mu\text{m}$, se obtiene la gráfica del coeficiente de absorción α como función de la longitud de onda para cada muestra analizada.

3.5 MEDICION DEL INDICE DE REFRACCION

Uno de los parámetros que se utilizan en las ecuaciones es el índice de refracción del material, este varía de polímero a polímero. Para medirlo se requirió hacer antes películas delgadas por el método de spin cast, lo primero que se hizo fue disolver alrededor de 4mg de polímero en disolvente (diclorometano) para con esta solución hacer las películas delgadas sobre una placa de vidrio. Para medir el índice de refracción se utilizó un reflectómetro óptico en el cual se coloca la película delgada, éste hace incidir luz sobre la película, la cual refleja en ambas superficies; éstos dos haces reflejados se detectan y forman un patrón de interferencia formando máximos y mínimos en una curva que grafica el software, este varía de acuerdo al índice de refracción y espesor de cada película y mediante un software del aparato se hace una estimación del espesor e índice de refracción de la película analizada. El resultado obtenido fue un índice de refracción de entre 1.56-1.57

3.6 OBJETOS PARA HOLOGRAFIA DINAMICA

Los objetos que se utilizaron en la aplicación de holografía dinámica son imágenes bidimensionales, estos objetos se realizaron sobre una placa de vidrio a la cual se le aplicó una película de aluminio, después se les colocó una capa de fotoresist, sobre ésta se colocó el negativo de las imágenes para después exponerla a luz ultravioleta, enseguida se sumergió en ácido para quitar el aluminio expuesto y finalmente se obtuvieron los objetos, los cuales se muestran en la figura 3.7. El tamaño de cada objeto es de 6mm aproximadamente.

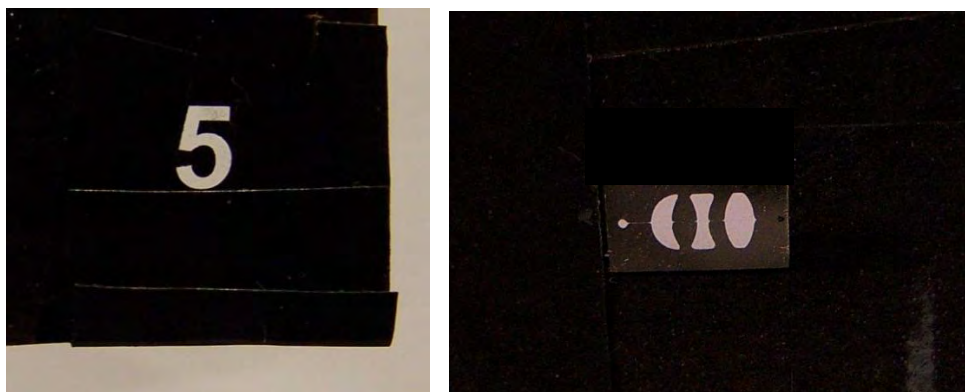


Figura 3.7. Objetos utilizados para holografía dinámica. Su tamaño es de alrededor de 6 mm

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al realizar los experimentos de mezclado de cuatro y dos ondas, así como de la aplicación en holografía dinámica. Estos resultados son las gráficas de eficiencias de difracción, las de modulación del índice de refracción, ganancia óptica, las imágenes holográficas, así como la medición de otras características de los polímeros como son el coeficiente de absorción y el índice de refracción.

4.1 ABSORCIÓN ÓPTICA LINEAL

Como se describió en el capítulo anterior, se midió la OD y se calculó el coeficiente de absorción. Enseguida se presentan las gráficas de los coeficientes de absorción lineal como función de la longitud de onda para las muestras: I1:PVK:ECZ:C₆₀, I2:PVK:ECZ:C₆₀ e I2:PVK:ECZ:PC₆₁BM.

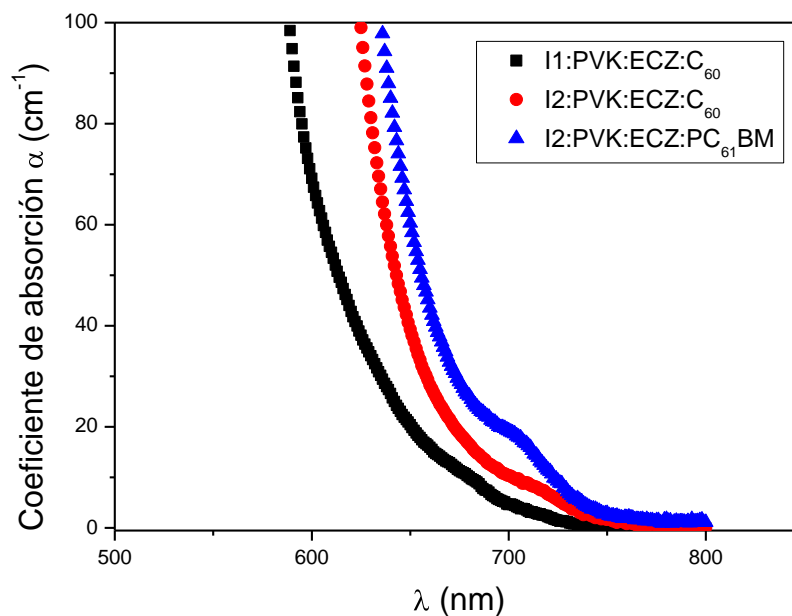


Figura 4.1. Gráfica de coeficientes de absorción de los polímeros I1:PVK:ECZ:C₆₀ , I2:PVK:ECZ:C₆₀ e I2:PVK:ECZ:PC₆₁BM. Su espesor d fue de 110 μm .

En las gráficas se puede observar que hay cierta absorción en la longitud de onda de 633nm, como se mencionó en capítulos anteriores se requiere que el polímero absorba en la longitud de onda que se va a trabajar, para que pueda darse la fotogeneración de cargas eléctricas, pero no debe absorber gran cantidad debido a que es un experimento de transmisión.

4.2 CARACTERIZACION DEL ARREGLO

Antes de realizar la caracterización de las muestras se hicieron algunas pruebas para optimizar el arreglo. La placa retardadora PR1 que se encuentra en el arreglo experimental (ver fig. 3.1 o 3.2), permite variar la potencia de los haces según el ángulo al que se encuentre; para saber a que potencia de los haces se obtiene la mejor eficiencia se hizo una prueba variando el

ángulo de la placa retardadora, donde a cada ángulo se midió la potencia de los haces y la eficiencia obtenida. Enseguida se presentan las gráficas tanto para las potencias como para la eficiencia de difracción como función del ángulo de la placa retardadora.

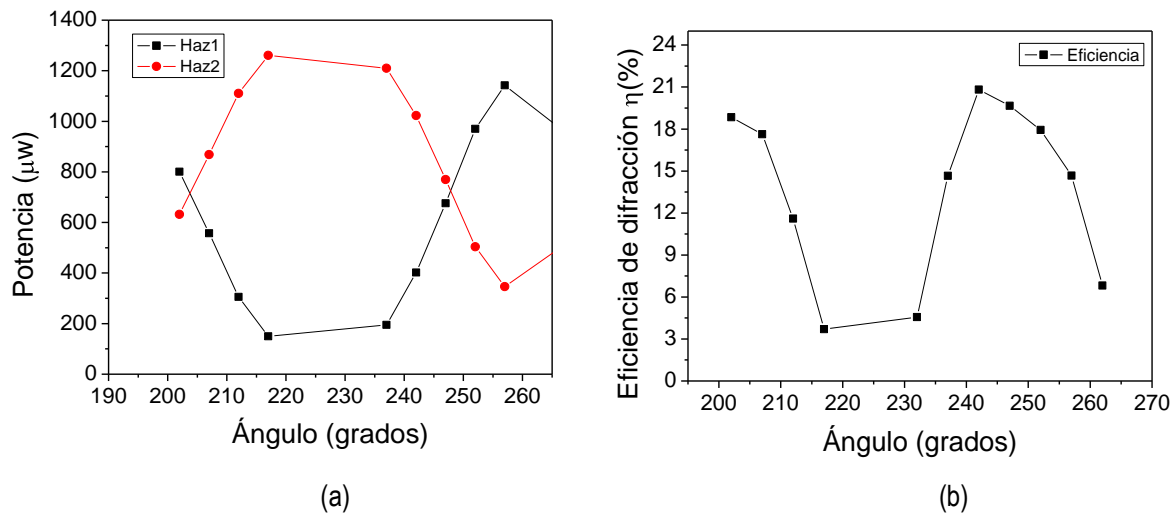


Figura 4.2. a) gráfica de las potencias de los haces de escritura como función del ángulo de la placa retardadora $\lambda/2$; b) gráfica de la eficiencia de difracción en función del ángulo de la placa retardadora.

Como se observa en la gráfica a), la potencia de los haces depende del ángulo al que se encuentre la placa retardadora. De la gráfica de eficiencias (fig. 4.2 b) se observa una eficiencia mayor a un ángulo de 242° por lo cual con la placa retardadora en este ángulo se realizaron los experimentos, donde la potencia de los haces es de $402 \mu\text{W}$ en el Haz1 y $1023 \mu\text{W}$ en el Haz2.

Con la ayuda del software se realizaron experimentos de mezclado de cuatro ondas, acoplamiento de dos haces y adicionalmente se realizó una aplicación de holografía dinámica con estos polímeros. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

4.3 EFICIENCIA DE DIFRACCIÓN

Se realizaron experimentos de mezclado de cuatro ondas con las muestras preparadas para obtener la eficiencia de difracción de cada una. El experimento se llevó a cabo de la siguiente forma: una vez colocada la muestra con los caimanes de la fuente de poder conectados a los electrodos y habiendo checado la alineación de todos los componentes se programa el software para que vaya aumentando el voltaje que se aplica a la muestra en la cantidad de pasos y el incremento de voltaje que se desee. Mientras está corriendo el software se están registrando y graficando las intensidades de los haces de lectura transmitido y difractado que llegan a los detectores D1 y D2, respectivamente; al final de la corrida se guardan los datos que serán analizados posteriormente. El voltaje máximo aplicado a las muestras fue de entre 4.5 y 7kV, lo que corresponde a un campo eléctrico de 42 y 64 V/ μm , la cantidad de pasos varió según la muestra mientras el incremento de voltaje fue de 0.1kV por paso y el tiempo de cada corrida de 8 minutos aproximadamente. En la siguiente gráfica se presentan las eficiencias de difracción obtenidas para cada muestra al aplicar la ecuación 2.13 a los datos obtenidos de estos experimentos.

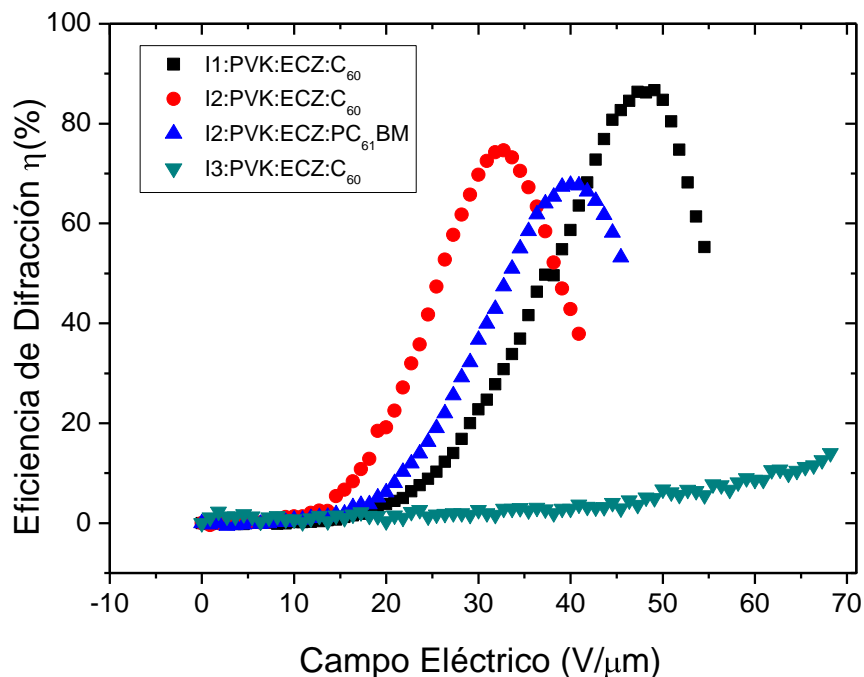


Figura 4.3. Gráfica de eficiencias de difracción.

Se puede observar en la gráfica que la mayor eficiencia se presentó en la muestra o polímero con molécula I1 (87% a 48V/μm), mientras que la que respondió a menor campo eléctrico aplicado fue la muestra con molécula I2 (75% a 32V/μm), ambas con C₆₀ como sensibilizador. Se observa que la muestra con molécula I2 y sensibilizador PC₆₁BM presentó menor eficiencia y respondió a mayor campo eléctrico aplicado (68% a 40V/μm) mientras que la muestra con molécula I3 presentó muy baja eficiencia a muy alto campo eléctrico (14% a 68V/μm) comparado con las otras muestras, esto último se debe a que la molécula tiene añadido un grupo voluminoso que trae como consecuencia cambios en la estructura, uno de ellos es la pérdida de planaridad, lo cual disminuye el proceso de transferencia de carga, lo que hace que el valor del momento dipolar disminuya, así mismo ocasiona que la molécula no tenga la capacidad de reorientarse tan fácilmente al aplicar el campo eléctrico, todo lo anterior se ve reflejado en un

bajo desempeño del material, es decir una eficiencia de difracción pequeña con un campo eléctrico aplicado fuerte.

4.4 MODULACIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN

Con los datos obtenidos de la eficiencia de difracción y aplicando la ecuación 2.15, se calculó la modulación del índice para cada una de las muestras. Las gráficas obtenidas se presentan a continuación como función del campo eléctrico aplicado.

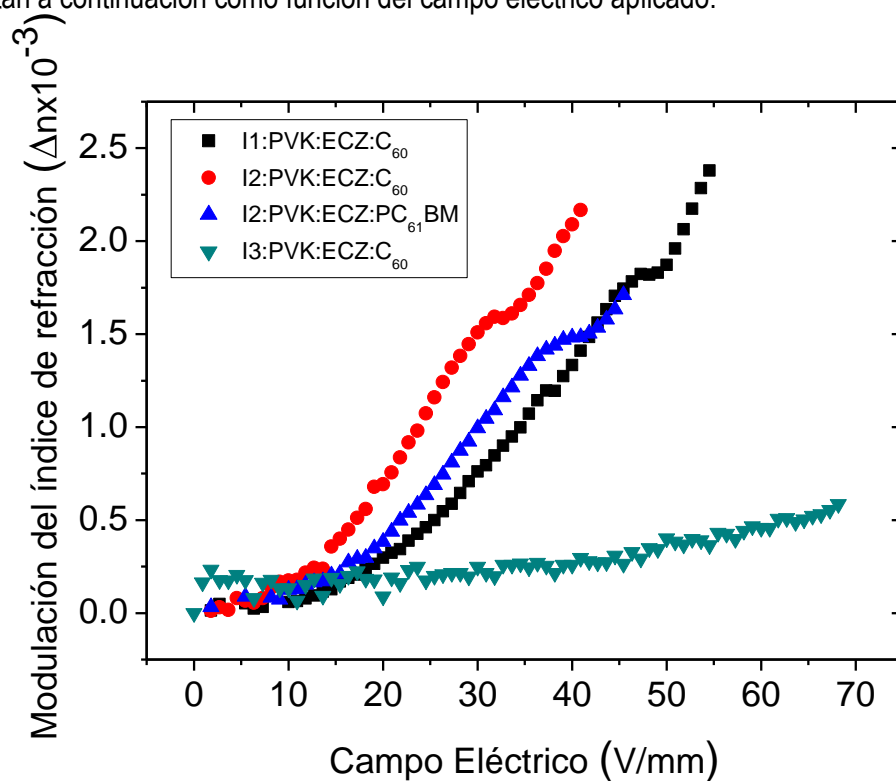


Figura 4.4. Gráfica de modulación del índice de refracción para cada polímero como función del campo eléctrico aplicado.

Como era de esperarse, ya que la modulación del índice de refracción es función de la eficiencia de difracción se obtienen resultados similares en cuanto a la respuesta de cada muestra, es decir, la muestra o polímero con molécula I1 presenta mayor modulación del índice pero a un campo eléctrico aplicado mayor que el que se aplicó a la muestra con molécula I2, que respondió a menor campo eléctrico, obteniendo modulaciones del índice de refracción máximas de 2.4 a 55 V/ μm y 2.2 a 41 V/ μm para los polímeros I1:PVK:ECZ:C60 e I2:PVK:ECZ:C60 respectivamente.

4.5 COEFICIENTE DE GANANCIA

Para realizar el experimento de acoplamiento de dos haces (TBC) se hicieron las modificaciones adecuadas al arreglo de FWM, como se describió en el capítulo anterior. Ya con el arreglo se procedió a adquirir datos con ayuda del software, los datos registrados son las intensidades de los haces de escritura 1 y 2; y al igual que en el experimento de FWM se fue aumentando el voltaje aplicado a las muestras en intervalos de 0.1 kV hasta llegar a voltajes de 5 y 7 kV. Este experimento sólo se realizó con las muestras que presentaron mayor eficiencia que fueron las que contenían I1:PVK:ECZ:C₆₀ e I2:PVK:ECZ:C₆₀. Aplicando la ecuación 2.16 se obtuvieron las gráficas de la ganancia, las cuales se muestran enseguida.

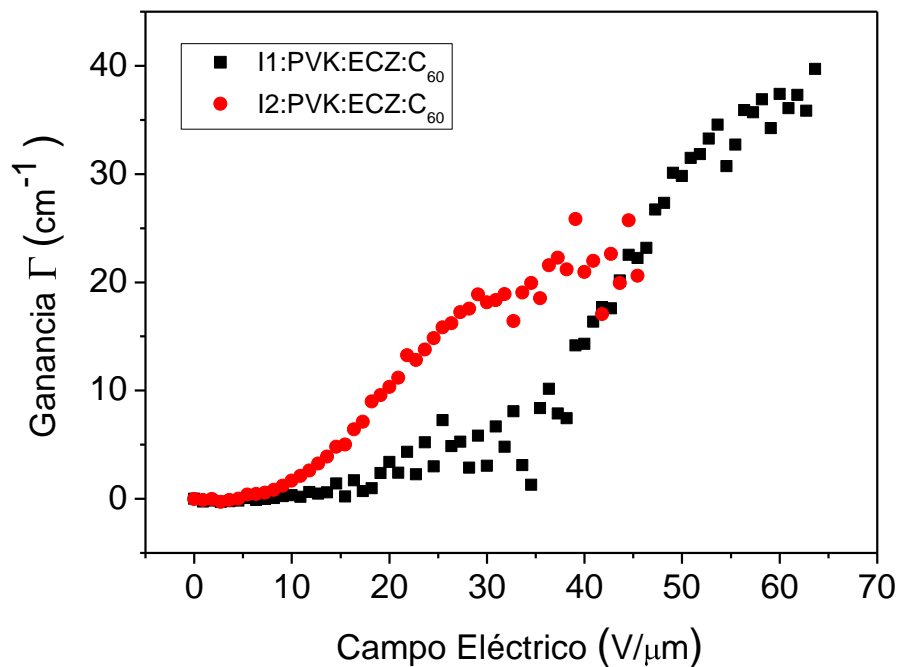


Figura 4.5. Gráfica de ganancia óptica para los polímeros I1:PVK:ECZ:C₆₀ e I2:PVK:ECZ:C₆₀.

Como se puede observar en las gráficas, nuevamente el polímero con molécula I1 tuvo mejor desempeño que la molécula I2, presentando una ganancia máxima de 40cm⁻¹ a 63V/μm, mientras que el polímero con molécula I2 tuvo una ganancia de 26cm⁻¹ a 44V/μm. Tomando en cuenta los coeficientes de absorción calculados para estos polímeros, que son de 28cm⁻¹ para el polímero que contiene molécula I1 y 66 cm⁻¹ para el polímero con molécula I2, se tiene que la ganancia neta definida en la ecuación 2.17 es $\Gamma_n=12\text{cm}^{-1}$ para el polímero que contiene molécula I1, mientras que para el otro polímero la absorción es mayor que la ganancia óptica.

4.6 CORRIMIENTO DE FASE (Desfasamiento)

Finalmente utilizando la modulación del índice de refracción y la ganancia, se aplicó la ecuación 2.15 y se calculó el corrimiento de fase de la rejilla de índices respecto de la de intensidades. El resultado obtenido es un corrimiento de fase máximo de $\phi = 4.6^\circ$, la gráfica correspondiente se muestra enseguida.

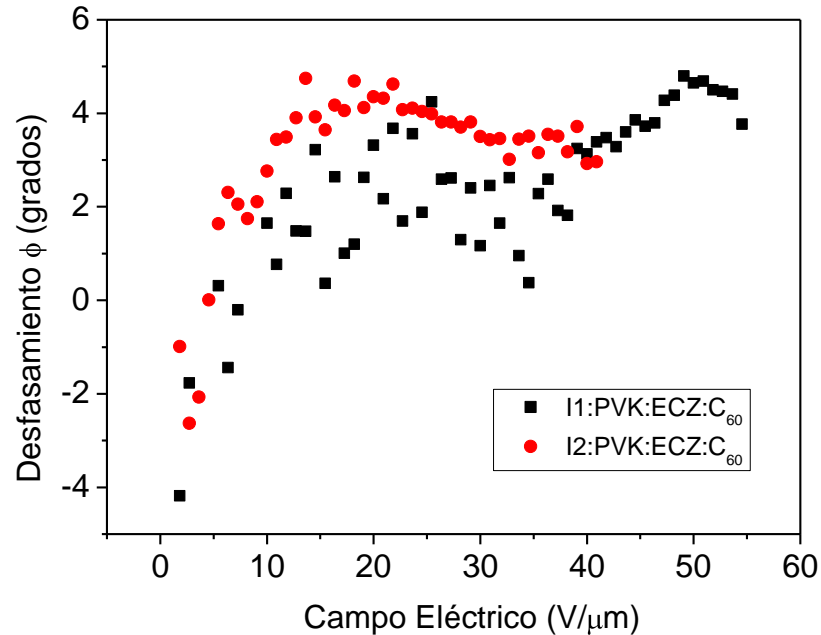


Figura 4.6. Gráfica de ϕ como función del campo eléctrico aplicado.

El corrimiento de fase de la rejilla de índices respecto de la de intensidades es función de parámetros como la densidad de trampas y el transporte de cargas. Si el proceso de difusión es el único mecanismo para el transporte de cargas el desfasamiento es 90° , de acuerdo con el modelo estandar del fenómeno fotorrefractivo para cristales; sin embargo para materiales

poliméricos donde el transporte de carga es debido principalmente a la deriva como consecuencia del campo eléctrico aplicado, el desfase máximo que se llega es alrededor de 20° , que es consistente con la predicción del modelo de Kukhtarev si se asumen densidades de trampas considerables. En la gráfica se ve que el desfase crece rápidamente hasta alcanzar un máximo y después aunque disminuye un poco se mantiene más o menos en el mismo valor.

4.7 APLICACIÓN (HOLOGRAFIA DINÁMICA)

Se realizó una aplicación con los polímeros fabricados en holografía dinámica biimensional, para esto se colocó un objeto bidimensional en la trayectoria del haz 1 como se muestra en la figura 4.7, una vez revisada la alineación del arreglo se colocan los caimanes y se comienza a aplicar campo eléctrico, y debido a la alta eficiencia de difracción de nuestros polímeros, cuando se llega a campos de entre $10-14\text{V}/\mu\text{m}$ la imagen puede ser vista como se muestra en la fig. 4.8 b) y d), así mismo se muestran las imágenes de los objetos grabados (fig. 4.8 a) y c)). Las imágenes fueron adquiridas mediante una cámara CCD que detecta y envía la imagen a la computadora donde se capturan y guardan, también es posible ver la imagen holográfica a simple vista si se coloca una tarjeta de papel en la trayectoria del haz difractado. Una vez capturadas las imágenes holográficas se deja de aplicar el campo eléctrico y la imagen desaparece. Para grabar un holograma diferente solo se requiere cambiar el objeto y proceder a aplicar el campo eléctrico.

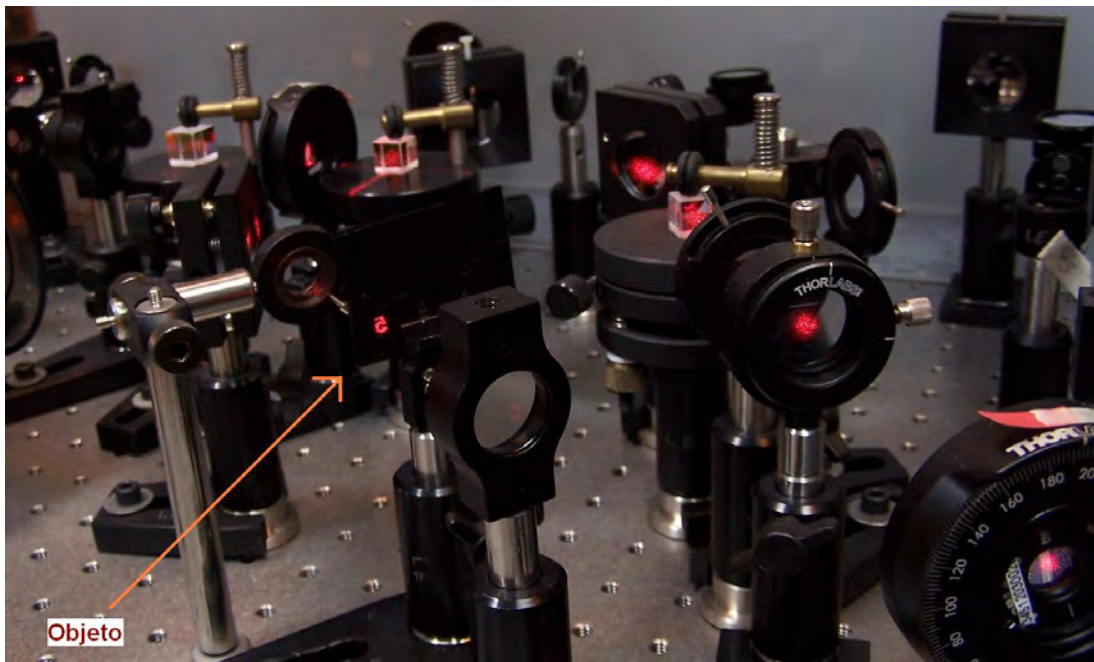
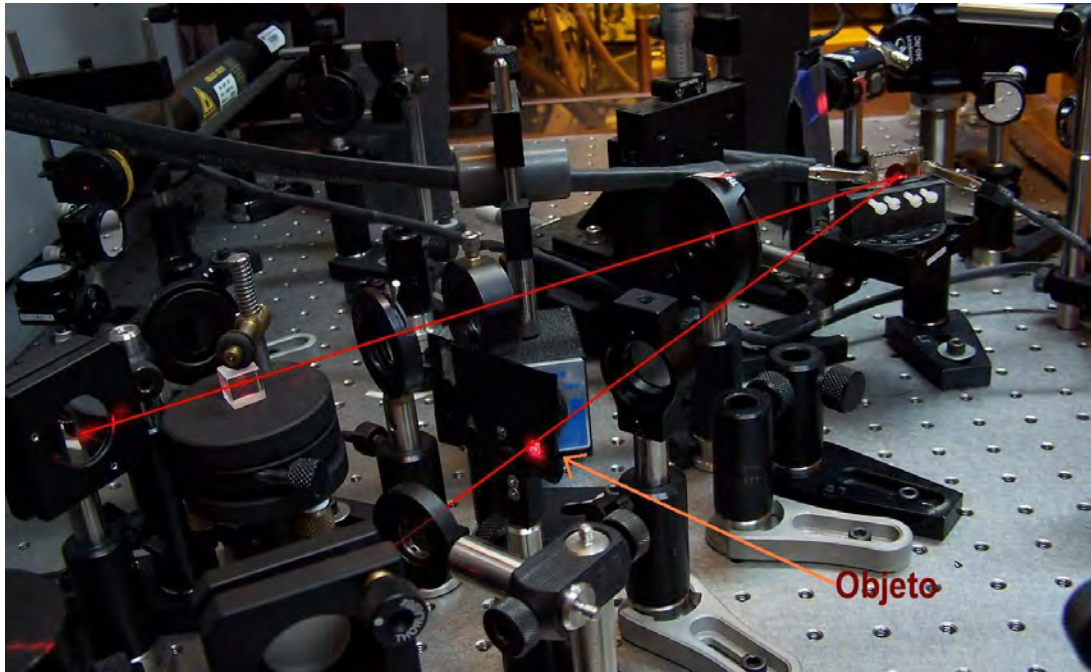


Figura 4.7. Se muestra el objeto colocado en la trayectoria del haz 1 o haz objeto.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.8. a) y c) Imágenes del objeto; b) y d) imágenes holográficas.

Se puede observar que las imágenes holográficas obtenidas aunque no están perfectamente definidas se aprecia claramente la forma del objeto grabado y algo muy importante es que se grabaron aplicando un campo eléctrico muy pequeño.

4.8 TABLA DE RESULTADOS

TABLA 2. RESUMEN DE RESULTADOS DE LOS POLIMEROS FABRICADOS.

Muestra	α (cm ⁻¹)	η_{\max} % (E, V/ μ m)	$\Delta n \times 10^{-3}$ (E, V/ μ m)	Γ cm ⁻¹ (E, V/ μ m)
I1:PVK:ECZ:C ₆₀	28	87(48)	2.4(54)	40(63)
I2:PVK:ECZ:C ₆₀	66	75(32)	2.2(41)	26 (44)
I2:PVK:ECZ:PC ₆₁ BM	-	68(40)	1.71(45)	-
I3:PVK:ECZ:C ₆₀	-	14(68)	0.58(68)	-

De la tabla de resultados se puede ver que los polímeros con moléculas I1 e I2 presentaron buenas eficiencias a bajo campo eléctrico aplicado, comparando con los polímeros reportados, vemos que es un muy buen resultado el que se ha obtenido con los nuestros, pues de los reportados (a nuestro conocimiento) sólo hay dos (2 y 3) que presentan mayor eficiencia a menor campo eléctrico aplicado, como se puede observar en la tabla 3 donde se tienen polímeros que presentan buenas eficiencias de difracción a campos aplicados entre 28 y 40kV en el espectro visible.

TABLA 3. POLÍMEROS CON BAJO CAMPO ELÉCTRICO APLICADO (28-40V/ μ m)

	Composición del polímero	Concentración en peso %	η_{\max} % (E, V/ μ m)	Referencia
1	DHADC-MPN/PVK/ECZ/TNF	40:39:19:2	10(30)	19
2	DHADC-MPN/PTCB/DIP/TNFDM	37.6:49.7:12.5:0.18	71(28)	20
3	DB-IP-DC/PSX-CZ/TNF	30:69:1	92(30)	9
4	7-DCST/DBDC/PATPD/ECZ/C ₆₀	20:20:49.5:10:0.5	90(40)	21
5	FDCST/PATPD-CAAN/ECZ	30:50:20	90(40)	22

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

Se fabricaron polímeros orgánicos fotorrefractivos con las tres nuevas moléculas no lineales dipolares I1:(dimetilaminosalicilaldiminato)nitrobeneno, I2:(dimetilaminofenilaldiminato)nitrofenol, e I3: N,N-7-dimetilamino-3-(4-nitrofenil)-2,2-difenil-2H-benzo[e][1,3,2]oxazaborina utilizando los sensibilizadores C₆₀ y PC₆₁BM además de PVK y ECZ en las concentraciones: 25:49:25:1 de peso porcentual al siguiente orden: molécula:PVK:ECZ:sensibilizador. La molécula I1 fue reportada en un estudio previo donde se midieron las hiperpolarizabilidades cuadráticas mediante la técnica EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic). La molécula I2 es derivada de la molécula I1 donde se cambió el grupo OH con la finalidad de evaluar los efectos en el proceso de reorientación. La molécula I3 es una variación de la molécula I1 en la cual se sustituye el hidrógeno por el fragmento difenil-boro B(C₆H₅)₂. El PC₆₁BM es un sensibilizador altamente soluble con el cual la finalidad fue probar su funcionamiento en polímeros fotorrefractivos.

Para caracterizar los polímeros fabricados se realizaron experimentos de mezclado de cuatro ondas en un experimento de transmisión con geometría inclinada a un ángulo de 60° respecto a la normal de la muestra y un ángulo externo entre los haces de escritura de 21°, con este arreglo se midieron las eficiencias de difracción, y el experimento de acoplamiento de dos haces con que se midió la ganancia; utilizando estos resultados se calculó la modulación del

índice de refracción. Otros parámetros requeridos para los cálculos fueron el coeficiente de absorción y el índice de refracción de los polímeros, los cuales fueron medidos.

Los resultados obtenidos del trabajo realizado fueron una eficiencia de difracción máxima para el polímero con molécula I1 de 87 % a un campo eléctrico externo aplicado de 48 V/ μm , obteniendo una modulación del índice de 2.4×10^{-3} a 54 V/ μm , para el polímero con molécula I2 la eficiencia máxima fue de 75% a 32 V/ μm de campo eléctrico, con una modulación de 2.2×10^{-3} a 41 V/ μm . Para el polímero con molécula I2 y sensibilizador PC₆₁BM la eficiencia máxima fue de 68% a 40 V/ μm y para el polímero con molécula I3 se midió 14% de eficiencia a 68 V/ μm de campo eléctrico externo aplicado, siendo el índice de refracción de los polímeros de entre 1.56-1.57. Se obtuvo una ganancia neta para el polímero con molécula I1 de 12cm⁻¹, tomando en cuenta que su coeficiente de absorción fue de 28cm⁻¹ y su ganancia de 40cm⁻¹.

Adicionalmente se hizo una aplicación con los polímeros en holografía dinámica bidimensional donde se utilizaron objetos bidimensionales de alrededor de 6mm los cuales fueron colocados en la trayectoria de uno de los haces de escritura en el arreglo experimental de mezclado de cuatro ondas y donde las imágenes generadas fueron capturadas con una cámara CCD, aplicando un campo eléctrico externo de sólo 10-14 V/ μm .

Los materiales fotorrefractivos deben poseer ciertas características para que puedan ser utilizados en aplicaciones, algunas de ellas son: altas eficiencias de difracción a un bajo campo eléctrico aplicado, o utilizar una baja concentración de cromóforo ya que aplicar altos voltajes resulta impráctico para aplicaciones, o tener una concentración muy alta provoca que el material

pierda sus propiedades de manejabilidad así como se deteriora su estabilidad químico-estructural resultando en una disminución del tiempo de vida.

Los resultados obtenidos del trabajo en esta tesis se consideran muy buenos pues sólo dos polímeros reportados en el visible presentan mayor eficiencia a un campo eléctrico aplicado menor a $30 \text{ V}/\mu\text{m}$ que la que se reporta con nuestro polímero conteniendo la molécula I2, donde la concentración de cromóforo es de sólo 25%. En cuanto al polímero con molécula I1 aunque requiere de mayor campo eléctrico aplicado, su eficiencia es alta a relativamente bajo campo eléctrico, en ambos polímeros se presentó una sobre modulación del índice de refracción (un máximo y luego una disminución), hecho que no se observa en la mayoría de los polímeros fotorrefractivos. Respecto al polímero que contiene molécula I2 y sensibilizador PC_{61}BM aunque presenta sobremodulación su funcionamiento es menos eficiente que el del polímero con la misma molécula y sensibilizador C_{60} , esto debido posiblemente a que las cargas son producidas en menor cantidad llevando a un menor campo de carga espacial E_{sc} . Mientras el polímero con molécula I3 (conteniendo boro) presentó muy baja eficiencia a un alto campo eléctrico externo, lo que indica que al sustituir el hidrógeno por el boro, que es un grupo voluminoso, genera una molécula menos eficiente, pues la capacidad de reorientación de la molécula disminuye y trae como resultado una baja eficiencia.

Los resultados anteriores se encuentran en arbitraje internacional [59]

En general se han obtenido polímeros que pueden ser utilizados eficazmente para diferentes aplicaciones en posibles trabajos a futuro, como puede ser reconstrucción de

imágenes distorsionadas, correladores ópticos, entre muchas otras. Estos resultados además dan la pauta para sintetizar nuevas moléculas que presenten por ejemplo estructuras planas, sabiendo que una molécula NL al contener un grupo voluminoso en su estructura tiende a disminuir su capacidad de reorientarse al aplicar el campo eléctrico. Otro posible trabajo a futuro es utilizar estas moléculas con un sensibilizador que absorba en diferentes longitudes de onda, particularmente en el IR.

APENDICE

NOMBRE DE LOS COMPUESTOS DE LA TABLA 1

ABREVIATURA	NOMBRE QUÍMICO
6OCB	4-hexiloxi-4'-cianobifenilo
7-DCST	4-(azepan-1-il)bencilidenmalonitrilo
AODCST	2-[4-bis(2-metoxietil)amino]benciliden]malonitrilo
ATOP-3	1-(2-etilhexil-5-[2-dietilaminotienil]metilen)-4-metil-[2,6-dioxo,1,2,5,6-tetrahidropiridin]-3-carbonitrilo
BBP	butil bencil ftalato
BDMNPAB	1-n-butoxi-2,5-dimetil-(4-nitrofenilazo) benceno
Ch C	3-(2-(4-(N-2-hidroxietil-N-metil-dietilamino)fenil)etenil)-5,5-dimetil-1,2-ciclohexeniliden)-malonitrilo
DBDC	3-(4-N,N-Dibutilminofenil)-1-dicianometiliden-2-ciclohexeno
DB-IP-DC	2-{3-[(E)-2-(dibutil-amino)etenil]-5,5-dimetilciclohex-2-eniliden}-malononitrilo
DBOP-PPV	poli[1,4-fenilen-1,2-di(4-benciloxifenil)vinil]
DCDHF-6	2-dicianometilen-3-ciano-5,5-dimetil-4-(4'-dihexilaminofenil)-2,5-dihidrofurano
DDCST	dietilaminodicianoestireno
DHADC-MPN	dihexilamino-7-dicianometilidenil-1,3,4,5,6,10-pentahidronaftaleno
DIP	difenilisofalato
DMNPAA	2,5-dimetil-(4-nitrofenilazo)anisol
DO3	4-(4-nitrofenilazo)anilina

DPP	difenilftalato
ECZ	N-etilcarbazol
FDCST	dicianoestireno fluorado
LEMKE-E	(3-(2-(4-N,N-Dietilamino)fenil)vinil)-5,5-dimetil-1,2-ciclohexeniliden)-malonitrilo
MNPAA	3-metoxi-(4-nitrofenilazo)anisol
PATPD-CAAN	poli(tetrafenildiaminodifenil)acrilato-co-carbaldehídoanilina
PCBM	ester metilico del acido fenil-C61-butirico
p-PMEH-PPV	poli[o(p)-fenilenvinilen-alt.2-metoxi-5-)-2-etilhexiloxi)-p-fenilenvinilen]
PPT-Cz	poli(p-fenilentereftalato)
PSX	poli[metil(3-carbazol-9-ilpropil)siloxano]
PTCB	poli[metilmetacrilato-co-triciclododecilmacrilato-co-N-ciclohexilmaleimideco-bencilmacrilato
PVK	poli(N-vinilcarbazol)
STILBENE A	estilbeno
TNF	2,4,7-trinitro-9-fluorenona
TNFM	(2,4,7-trinitro-9-fluoroiliden)malonitrilo

REFERENCIAS

- 1.- <http://www.musion.co.uk/index.html>
- 2.- <http://www.zebraimaging.com/index.html>
- 3.- <http://www.inphase-technologies.com/default.asp?tnn=1>
- 4.- S. Tay, P. A. Blanche, R. Voorakaranam, A. V. Tunç, W. Lin, S. Rokutanda, T. Gu, D. Flores, P. Wang, G. Li, P. St Hilaire, J. Thomas, R. A. Norwood, M. Yamamoto & N. Peyghambarian Nature 451, 694-698 (7 February 2008)
- 5.- A. Askin, G.D. Boyd, J.M. Dziedzic, R.G. Smith, A.A. Ballman, J.J. Levinstein and K. Nassau, Appl. Phys. Lett. 9, 72 (1966)
- 6.- K. Sutter; P. Günter, J. Opt. Soc. Am. B 1990,7,2274-2278 (1990)
- 7.- Ducharme et al., Phys. Rev. Lett., 66, pp. 1846-1849 (1991)
- 8.- K. Meerholz, B.L. Volodin, Sandalphon, B Kippelen, and N. Peyghambarian, Nature (London) 371, 497 (1994)
- 9.- Joo W.J., Kim N.J., Chun H., Moon I.K., Kim N., Polymer, 42 (24), pp. 9863-9866 (2001)
- 10.- M. Eralp, J. Thomas, G. Li, S. Tay, A. Schülzgen, R. A. Norwood, N. Peyghambarian, and M. Yamamoto, Opt. Lett. 31, 1408-1410 (2006)
- 11.- J. A. Quintana, P.G. Boj, J. M. Villalvilla, J. Ortiz, F. Fernandez-Lazaro, A. Sastre-Santos, and M. A. Diaz-Garcia, Appl. Phys. Lett. 87, 261111 (2005)
- 12.- U. Hofmann; A. Schreiber; D. Haarer; S. J. Zilker; A. Bacher; D. D. C. Bradley; M. Redecker; M. Inbasekaran; W. W. Wu; E. P. Woo, Chem. Phys. Lett., 311, 41.(1999)
- 13.- S. Tay, J. Thomas, M. Eralp, G. Li, R. A. Norwood, A. Schulzgen, M. Yamamoto, S. Barlow, G. A. Walker, S. R. Marder, and N. Peyghambarian, Appl. Phys. Lett. 87, 171105 (2005)
- 14.- P. Dean, M. R. Dickinson, D. P. West, Opt. Lett. 30,15, pp. 1941-1943 (2005)
- 15.- M. Eralp, J. Thomas, S. Tay, L. Guoqiagli, G. Meredith, A. Schülzgen,N. Peyghambarian, G. A.Walker , S.Barlow, S. R. Marder, App. Phys. Lett.,85, pp. 1095-1097 (2004)
- 16.- Licea-Jimenez L., Grishina A.D., Pereshivko L.Ya., Krivenko T.V., Savelyev V.V., Rychwalski R.W., Vannikov A.V., Carbon, 44 (1), pp. 113-120 (2006)

- 17.- S. Tay, J. Thomas, M. Eralp, G. Li, B. Kippelen, S. R. Marder, G. Meredith, A. Schulzgen, and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* 85, 4561 (2004)
- 18.- Jong Hyeok Park and O Ok Park, *Appl. Phys. Lett.* 89, 193101 (2006)
- 19.- B. Kippelen, S.R. Marder, E. Hendrickx, J. L. Maldonado, G. Guillement, B.L. Volodin, D.D. Steele, Y. Enami, Sandalphon, Y.J. Yao, J.F. Wang, H. Rockel, L. Erskine, and N. Peyghambarian, *Science* 279, 54 (1998)
- 20.- E. Hendrickx, J. Herlocker, J. L. Maldonado, S.R. Marder, B. Kippelen, A. Persoons, and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* 72, 1679 (1998)
- 21.- J. Thomas, C. Fuentes-Hernández, M. Yamamoto, K. Cammack, K. Matsumoto, G. A. Walker, S. Barlow, B. Kippelen, G. Meredith, S. R. Marder, and N. Peyghambarian, *Adv. Mater.* 16, 2032 (2004)
- 22.- S. Tay, P.-A. Blanche, R. Voorakaranam, A. V. Tunc, W. Lin, S. Rokutanda, T. Gu, D. Flores, P. Wang, G. Li, P. St Hilaire, J. Thomas, R. A. Norwood, M. Yamamoto, and N. Peyghambarian, *Nature* 451, 694 (2008)
- 23.- D. Jiang, L. Ding, J. Huang, E. Gu, L. Liu, Z. Chai, DE'AN Liu, *Polymer*, 48, pp. 7156-7162 (2007)
- 24.- Aslam F., Binks D. J., Rahn, Mark D., West, David P., O'brien, Paul and Pickett, Nigel *Journal of Modern Optics*, 52:7,945 – 953 (2005)
- 25.- Aslam F., Stevenson-Hill J., Binks D.J., Daniels S., Pickett N.L., O'Brien P. Effect of nanoparticle composition on the performance of photorefractive polymers, *Chem. Phys.*, 334 (1-3), pp. 45-52 (2007)
- 26.- Aslam F., Binks D.J., Daniels S., Pickett N., O'Brien P. Spectroscopic studies of nanoparticle-sensitized photorefractive polymers *Chem. Phys.*, 316 (1-3), pp. 171-177. (2005)
- 27.- P. D. van Voorst, M. R. de Wit, H. L. Offerhaus, S. Tay, J. Thomas, N. Peyghambarian, and K. -. Boller, *Opt. Express* 15, 17587-17591 (2007)
- 28.- P. Dean, M. R. Dickinson, and D. P. West, *Opt. Lett.* 30, 1941-1943 (2005)
- 29.- Steckman G.J., Bittner R., Meerholz K., Psaltis D., *Opt. Com.*, 185, Issue 1-3, p. 13-17.
- 30.- B. L. Volodin, B. Kippelen, K. Meerholz, B. Javidi, and N. Peyghambarian, *Nature* 383, 58–60 (1996)
- 31.- Tesis Doctoral, José Luis Maldonado Rivera, Facultad de Ciencias, UNAM, 1999

- 32.- G. Li, M. Eralp, J. Thomas, S. Tay, A. Schulzgen, R. A. Norwood, and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* 86, 161103 (2005)
- 33.- P. Dean, M. R. Dickinson, and D. P. West, *Opt. Lett.* 30, 1941-1943 (2005)
- 34.- 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, USA 1997).
- 35.- *Organic Photorefractives: Mechanisms, Materials, and Applications*; Oksana Ostroverkhova, and W. E. Moerner; *Chem. Rev.* 2004, 104, 3267-3314
- 36.- Kukhtarev, N. V.; Markov, V. B.; Odulov, S. G.; Soskin, M. S.; Vinetskii, V. L. *Ferroelectrics* 1979, 22, 949.
- 37.- Moerner, W. E.; Silence, S. M.; Hache, F.; Bjorklund, G. C. J. *Opt. Soc. Am. B* 1994, 11, 320.
- 38.- Twarowski, A. J. *Appl. Phys.*, 65, 2833 (1989).
- 39.- Schildkraut, J. S.; Buettner, A. V. *J. Appl. Phys.*, 72, 1888 (1992)
- 40.- Schildkraut, J. S.; Cui, Y. P. *J. Appl. Phys.*, 72, 5055 (1992)
- 41.- Cui, Y. P.; Swedek, B.; Cheng, N.; Zieba, J.; Prasad, P. N. J. *Appl. Phys.*, 85, 38 (1999)
- 42.- Van Steenwinckel, D.; Hendrickx, E.; Persoons, A. J. *Chem. Phys.*, 114, 9557 (2001)
- 43.- Wright, D.; Diaz-Garcia, M. A.; Casperson, J. D.; DeClue, M.; Moerner, W. E.; Twieg, R. J. *Appl. Phys. Lett.*, 73, 1490 (1998)
- 44.- Wright, D.; Gubler, U.; Roh, Y.; Moerner, W. E.; He, M.; Twieg, R. J. *Appl. Phys. Lett.*, 79, 4274 (2001)
- 45.- Chen, Z. J.; Wang, F.; Huang, Z. W.; Gong, Q. H.; Chen, Y. W.; Zhang, Z. J.; Chen, H. Y. *J. Phys. D*, 31, 2245 (1998)
- 46.- Bai, Y.; Chen, X.; Wan, X.; Zhou, Q. F.; Liu, H.; Zhang, B.; Gong, Q. *Appl. Phys. Lett.*, 80, 10 (2002)
- 47.- Schloter, S.; Hofmann, U.; Strohrriegl, P.; Schmidt, H. W.; Haarer, D. *J. Opt. Soc. Am. B*, 15, 2473 (1998)
- 48.- Mecher, E. H.; Brauchle, C.; Horhold, H. H.; Hummelen, J. C.; Meerholz, K. *PCCP Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 1749 (1999)
- 49.- Suh, D. J.; Park, O. O.; Ahn, T.; Shim, H. K. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, 41, L428 (2002)

- 50.- Kwon, O. P.; Lee, S. H.; Montemezzani, G.; Gunter, P. *Adv. Function. Mater.*, 13, 434 (2003)
- 51.- Wurthner, F.; Yao, S.; Schilling, J.; Wortmann, R.; Redi-Abshiro, M.; Mecher, E.; Gallego-Gomez, F.; Meerholz, K. *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 2810 (2001)
- 52.- Kippelen, B.; Marder, S. R.; Hendrickx, E.; Maldonado, J. L.; Guillemet, G.; Volodin, B. L.; Steele, D. D.; Enami, Y.; Sandalphon; Yao, Y. J.; Wang, J. F.; Rockel, H.; Erskine, L.; Peyghambarian, N. *Science*, 279, 54 (1998)
- 53.- Hendrickx, E.; Van Steenwinckel, D.; Persoons, A. *Appl. Opt.*, 40, 1412 (2001)
- 54.- Van Steenwinckel, D.; Hendrickx, E.; Persoons, A.; Van den Broeck, K.; Samyn, C. *J. Chem. Phys.*, 112, 11030 (2000)
- 55.- F. Gallego-Gomez, M. Salvador, S. Kober, and K. Meerholz, *Appl. Phys. Lett.* 90, 251113 (2007)
- 56.- M. Eralp, J. Thomas, S. Tay, P. A. Blanche, A. Schülzgen, R. A. Norwood, M. Yamamoto, and N. Peyghambarian, *Opt. Express* 15, 11622-11628 (2007)
- 57.- PHOTOREFRACTIVE POLYMERS, W. E. Moerner, A. Grunnet-Jepsen, and C. L. Thompson; *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1997. 27:585-623
- 58.- P. G. Lacroix, F. Averseng, I. Malfant, and K. Nakatani, *Inorg. Chim. Acta* 357, 3825 (2004)
- 59.- "High diffraction efficiency at low electric field in photorefractive polymers doped with arylimine chromophores". J.L. Maldonado, Y. Ponce-de-León, G. Ramos-Ortiz, M. Rodríguez, M. A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, R. Santillán, and N. Farfán.
- 60.- P. Günter, *Nonlinear Optical Effects and Materials*, Springer, cap 4, 2000
- 61.-Ch. Bosshard, K. Sutter, Ph. Prêtre, J. Hulliger, M. Flörsheimer, P. Kaatz, and P. Günter, *Organic Nonlinear Optical Materials*, Gordon and Breach Publishers, cap.10, 1995
- 62.- Partha P. Banerjee, *Nonlinear Optics*, Marcel Dekker, cap.9, 2004