

Estudio de Propiedades Ópticas no Lineales de Compuestos Orgánicos por EFISH

Survey of Nonlinear Optical Properties of Organic Materials with EFISH

Rafael Quintero Torres, Rogelio Barrales Guadarrama, Fernando Ramírez Rojas
y Lucila Zambrano Valencia

Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco
Departamento de Electrónica, Av. San Pablo No. 180,
Col. Reynosa Tamaulipas México, D.F. CP. 02200
E-mail: rquintero@correo.azc.uam.mx

Artículo recibido en June 20, 2001; aceptado en Febrero 19, 2002

Resumen

El propósito de este trabajo es implementar las técnicas experimentales que permitan el estudio de las propiedades ópticas no lineales de moléculas orgánicas en solución, en particular se emplea la generación de la segunda armónica que se induce por un campo eléctrico externo (Electric Field Induced Second Harmonic generation, EFISH). Éste estudio permite correlacionar el diseño molecular con las propiedades ópticas y su posible optimización.

De manera complementaria se producen películas delgadas monocristalinas con las moléculas orgánicas, empleando una técnica de cristalización en espacios confinados y se proponen arreglos en dispositivos optoelectrónicos para producir interruptores ópticos de bajo voltaje, empleando la película cristalina dentro de una cavidad de Fabry-Perot.

Palabra Clave: Óptica no Lineal, Generación de la Segunda Armónica, Cristales Moleculares, Películas Delgadas Cristalinas, Moduladores Electroópticos.

Abstract

The purpose of this work is the implementation of experimental techniques to study non linear optical properties of organic molecules in liquids, as a special case, we use of Electric Field Induced Second Harmonic generation, EFISH. This is used to correlate the molecular design with the optical properties and the possible improvement of molecular design.

As an additional result, it is possible to produce single crystal thin films of organic molecules, this is accomplished using closed space crystallization "shear method", and with the crystalline film in a nonlinear Fabry-Perot cavity an optical switch is design, driven by a very low voltage source as an opto-electronic device.

Keywords: Nonlinear Optics, Second Harmonic Generation, Molecular Crystals, Thin Film Crystals, Opto-Electronic modulator.

1 Introducción

El desarrollo completo de un sistema o dispositivo que emplea materiales ópticos no lineales demanda ciertas propiedades que se pueden clasificar en dos grandes áreas.

Por un lado se encuentran las características ópticas no lineales, incluyendo además de una respuesta óptica no lineal grande, una pequeña absorción lineal, una gran velocidad de respuesta, uniformidad en las propiedades y una gran resistencia al daño causado por campos eléctricos grandes (Bossard et al).

Por otro lado, se encuentra la formación de películas delgadas de alta calidad, entre las que se incluyen propiedades como estabilidad térmica, ausencia de defectos, buena adhesión a sustratos y la posibilidad de formar estructuras geométricas como guías de onda.

En el contexto de este trabajo será necesario discutir las características ópticas no lineales de moléculas y de arreglos macroscópicos. Sin despreciar las complicaciones que surgen de los cambios de pasar de moléculas a cristales o soluciones sólidas, se espera una correlación entre las magnitudes relativas cuando son moléculas y en los arreglos sólidos. De manera sencilla se puede decir que los materiales no lineales se pueden subdividir en dos grupos. Los materiales ópticos no lineales de segundo orden, que permiten modificar el índice de refracción únicamente con un campo eléctrico estático, sin centro de simetría, como el niobato de litio o la familia de materiales orgánicos de las nitroanilinas. Y los materiales ópticos no lineales de tercer orden que permiten modificar el índice de refracción únicamente con la intensidad de la luz, con centro de simetría, como el arseniuro de galio o la familia de materiales orgánicos de los polímeros conjugados. Toda molécula o material con centro de simetría prohíbe la existencia de efectos de segundo orden.

Este trabajo se propone estudiar los materiales orgánicos con propiedades ópticas no lineales de segundo orden, estas son moléculas sin centro de simetría, con gran capacidad de polarización proporcionada por substituyentes donadores y aceptadores de electrones, y con un alto grado de localización de la carga por enlaces conjugados. Éstas moléculas en soluciones líquidas requieren de un campo eléctrico estático para romper el centro de simetría. Adicionalmente se pretende maximizar el efecto al tener arreglos cristalinos moleculares en forma de película delgada, a diferencia de trabajar con soluciones sólidas donde la densidad de moléculas es menor.

2 Longitud de Coherencia

Uno de los primeros experimentos de la óptica no lineal fue la generación de la segunda armónica, éste consiste en la mezcla de dos fotones de la frecuencia fundamental para producir un fotón de la segunda armónica con una frecuencia dos veces superior ($2\omega: \omega, \omega$). A lo largo de la trayectoria del haz fundamental, en la muestra se generan fracciones de la segunda armónica que al interferir entre ellas producen modulaciones en su intensidad.

La cantidad de potencia óptica de la señal de la segunda armónica es dependiente de la diferencia de fase que se forma entre las ondas como resultado de los índices de refracción de los haces fundamental y segunda armónica. n_ω y $n_{2\omega}$ representan el índice de refracción a la frecuencia fundamental y la segunda armónica respectivamente y l_π representa el espesor efectivo que produce interferencia destructiva en donde el entero k indica los espesores sin intensidad de la segunda armónica (A. Yariv, 1989).

$$l_\pi = \frac{k\lambda}{2(n_{2\omega} - n_\omega)}$$

Para generar la segunda armónica es necesario romper el centro de simetría. Esto se consigue por medio de arreglos supramoleculares como en cristales o materiales procesados por poling. La anisotropía del índice de refracción y la elección de la propagación del haz ayuda a aumentar la longitud de coherencia.

El centro de simetría se rompe en las soluciones por medio de campos eléctricos intensos, 10 kV/mm, con la condición de que las moléculas sean polarizables. La longitud de coherencia la define el líquido de la solución, por medio del índice de refracción fundamental y de la segunda armónica, tomando valores del orden de 10 μm .

3 Arreglo EFISH

El estudio de las moléculas orgánicas se realiza con un arreglo experimental en el que los puntos sobresalientes son: el control de la polarización que permite alinear el campo eléctrico estático y el campo eléctrico óptico,

además del control en la potencia óptica del láser por medio de un par de polarizadores cruzados y de una placa retardadora; la celda que permite diferentes longitudes de interacción entre la muestra y el láser. Como la longitud de coherencia es fija y definida por el solvente, la diferente longitud de interacción entre la muestra y el láser permite modular la potencia óptica de la segunda armónica y caracterizar la solución. La celda debe ser capaz de mantener un campo eléctrico tan grande como 10^7 V/m sin electrólisis.

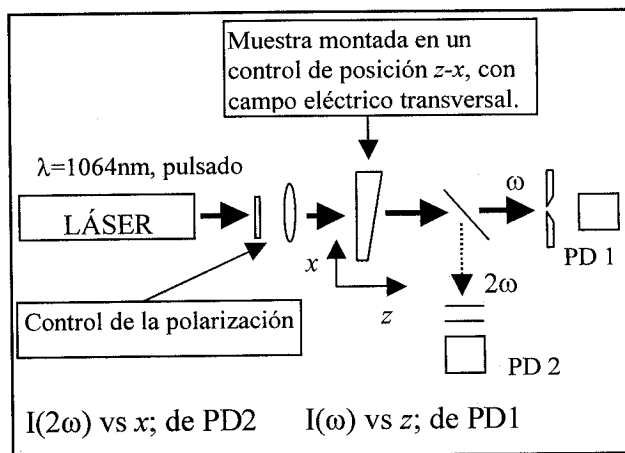


Figura 1. Arreglo experimental para EFISH

La radiación que pasa, después de la interacción con la muestra, esta formada por las longitudes de onda fundamental y segunda armónica. Estas deben ser separadas para su medición, ya que la magnitud de la señal de la segunda armónica es varios ordenes de magnitud menor que la onda fundamental.

Este arreglo tiene varios puntos novedosos, ya que es la primera vez que se intenta medir simultáneamente la hiperpolarizabilidad de primer (β) y segundo orden (γ), lo que permitirá resultados más confiables. En los arreglos macroscópicos, β da lugar a materiales ópticos de segundo orden y γ a materiales ópticos de tercer orden. El control en la dirección z , permite cambiar el valor de intensidad en la muestra por efecto de la lente del sistema y, por consiguiente, cuantificar el valor de γ . La forma en cuña del contenedor para la muestra permite mantener el campo eléctrico estático transversal en las caras paralelas, mientras que el control en la dirección x permite cambiar la longitud de interacción entre el haz y la muestra por las caras oblicuas, produciendo modulaciones en la segunda armónica generada, con una mínima contribución debida a γ . La contribución en el experimento debida al contenedor es posible ya que el campo eléctrico orienta las moléculas polares, pero también rompe la simetría de las moléculas centro-simétricas.

Para la generación de la segunda armónica, es necesario contar con un láser pulsado, lo que permite analizar el mecanismo de respuesta, y con longitud de onda

conveniente posicionada en el infrarrojo (1064 nm) para evitar la absorción lineal de la segunda armónica.

Además de las características señaladas, la celda debe contar con buena calidad óptica, y resistencia al daño óptico y con el campo eléctrico principalmente actuando en el espacio de la muestra.

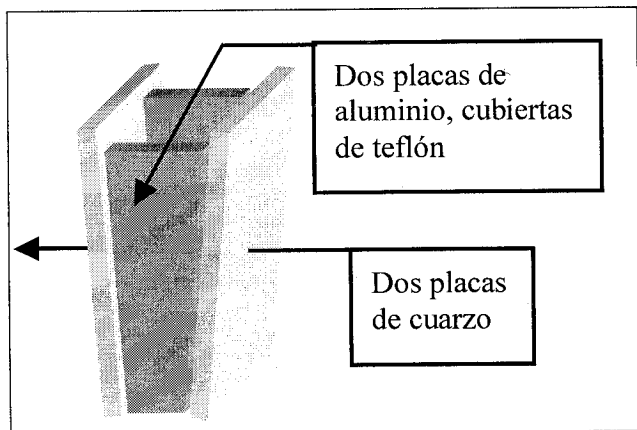


Figura 2. Detalle de la celda

4 Producción de Películas Monocristalinas

La obtención de cristales pelliculares de alta calidad se hace a partir de solución de cristales moleculares. La base del proceso de producción es la evaporación de solvente de una solución saturada de manera lenta y controlada, y la transferencia de la calidad óptica y la geometría del sustrato a la película o guía de onda (M. Thahur and S. Meyler, 1985).

Se prepara una celda con dos sustratos, las características del sustrato dependen de las pruebas a realizar; obleas cristalinas de silicio presentan la ventaja en los cortes geométricos precisos posteriores, o la posibilidad de contar con estructuras geométricas previas, además de contar con excelente calidad óptica superficial. La ligereza de la oblea de silicio fomenta la obtención de películas cristalinas gruesas, pero, la absorción en el visible es muy grande. Por otro lado, los sustratos de cuarzo presentan la ventaja de la transmisión óptica, da la posibilidad de producir guías de onda al grabar estructuras en el sustrato previo al crecimiento. Los problemas surgen del mayor peso de las obleas de cuarzo y la dificultad de corte preciso.

Sustratos ligeros se pueden colocar encima de una gota de solución formando un menisco de al menos cinco centímetros de diámetro. Después de permitir la evaporación lentamente por varios días, se separa el emparedado quedando partes complementarias de los cristallitos en cada sustrato. Las películas cristalinas conservan la calidad óptica del sustrato y se pueden generar estructuras geométricas para guías de onda.

A la fecha se han probado los arreglos para N-(4-nitrofenil)-(L)-prolinol (NPP) y de polianilina, lo que ha permitido mejorar de manera continua la calidad de los arreglos experimentales. Además, se construyó diversa instrumentación requerida para el mejor desempeño de los experimentos (R. Quintero and F. Ramírez, 1999).

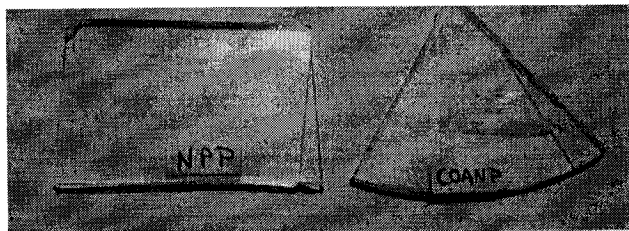


Figura 3. Pequeños cristales pelliculares sobre cuarzo

5 Dispositivo Optoelectrónico

Las expectativas del trabajo son la construcción de una cavidad de Fabry-Perot con un cristal electroóptico de NPP para tener un modulador electrónico de bajo voltaje.

Un parámetro importante para caracterizar cristales electroópticos que serán empleados como moduladores, es el voltaje de media onda o V_{π} que es el voltaje requerido para obtener un corrimiento de fase π en una de las componentes rectangulares el haz transmitido. λ representa la longitud de onda del haz empleado, d representa la distancia entre los electrodos y l la longitud del cristal. $(n^3 r)_{eff}$ representa el coeficiente electroóptico efectivo.

$$V_{\pi} = \frac{\lambda}{(n^3 r)_{eff}} \frac{d}{l}$$

Un modulador comercial de nitrato de litio que opera a 1064 nm requiere de un cristal de 10 cm de largo con una sección transversal de 4x4 mm y polarizado a 800 Volts para tener un contraste de 100:1.

Proponiendo el dispositivo en una configuración de película delgada de 10 μm , dentro de una cavidad Fabry-Perot con contraste efectivo de 100 y separación entre electrodos de 10 μm , con el coeficiente electroóptico efectivo de NPP de 400 pm/V (medido en colaboración con otro laboratorio a 633 nm (Jianjun Xu, 1999)), se requiere para V_{π} de 16 volts.

El contraste efectivo se refiere a la incorporación de la cavidad de Fabry-Perot, en el que la función de airy permite cambiar la transmisión con pequeños cambios del índice de refracción.

La transmisión óptica de la cavidad (Millar D. B., 1981), con una muestra que presente absorción lineal α se representa por la siguiente ecuación.

$$T = \frac{I_t}{I_{in}} = \frac{(1-R_2)(1-R_1)(1-A)}{(1-R_\alpha)^2(1+F \sin^2 \delta)}$$

donde la fineza de la cavidad F y la absorción normalizada A , se definen en las siguientes ecuaciones:

$$F = \frac{4R_\alpha}{(1-R_\alpha)^2}$$

$$A = 1 - \exp(-\alpha L)$$

$$R_\alpha = \sqrt{R_1 R_2} \exp(-\alpha L)$$

R_1 y R_2 representan los coeficientes de reflexión de los dos espejos que forman la cavidad y L representa la longitud de la cavidad. Las expresiones ideales se recuperan si la absorción lineal se hace cero y los espejos son idénticos.

$$F = \frac{4R}{(1-R)^2}$$

$$T = \frac{1}{1 + F \sin^2 \delta}$$

La fase del dispositivo δ , esta definida en parte por el índice electroóptico, y F es 360 cuando los espejos tienen una transmisión del 90%.

6 Resultados

El arreglo experimental que se emplea para la medición de EFISH permite soportar 20 kV/mm, controlar de posición de manera electrónica y con resultados preliminares satisfactorios. Se realizó la medición de la segunda armónica en cristales moleculares, la absorción no lineal e índice de refracción no lineal. Se han fabricado cavidades de Fabry-Perot sintonizables para la prueba de los dispositivos. Adicionalmente se ha desarrollado instrumentación electrónica para el laboratorio, como el empleo de detectores electrónicos en paralelo (CDD) para medir la longitud de onda.

7 Trabajo Futuro

Entre las perspectivas de este proyecto está la caracterización de materiales orgánicos y la obtención de parámetros de diseño del material orgánico con respuesta óptica no lineal grande, además de evaluar su potencial como elemento activo en dispositivo optoelectrónicos.

Correlacionar parámetros de diseño molecular con propiedades ópticas no lineales.

Conseguir un modulador ultrarrápido controlado con una fuente de menos de 50 volts.

Agradecimientos

Este proyecto fue financiado por un apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) con número 29032-A.

Referencias

Bosshard et al, *Organic Nonlinear Optical Materials* Gordon and Breach Publishers.

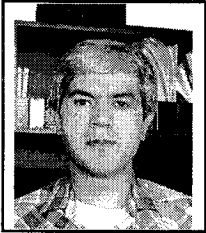
A. Yariv, *Quantum Electronics* (New York: Wiley 1989).

M. Thahur and S. Meyler, *Growth of large-area thin film single crystals of poly(diacetylene)* *Macromolecules* 18, 2341 (1985).

R. Quintero and F. Ramirez, Readout of a ccd applied to spectroscopy XXI International Congress of Electronic Engineering October 25-29, 1999.

Jianjun Xu, Tesis de Doctorado 1999, Auburn University.

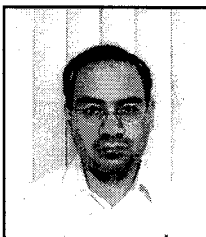
Miller D. B., *Refractive Fabry-Perot Bistability with linear Absorption* *IEEE J Quantum Electronics* 17 306 (March 1981).



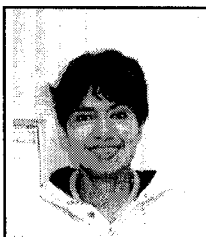
Rafael Quintero-Torres, egresado de la UAM. Maestría en Ingeniería Eléctrica en el CINVESTAV y doctorado en Auburn University, Estados Unidos. Ha trabajado en Auburn University, en Motorola de México y en la UAM. Ha impartido cursos de electrónica física, circuitos eléctricos, óptica entre otros. Su línea de trabajo es las propiedades electrónicas de los materiales y la instrumentación optoelectrónica.



Rogelio Barrales-Guadarrama, egresado de la UAM en Ingeniería Física. Maestría en Ingeniería Eléctrica en el CINVESTAV. Ha trabajado en la UAM. Ha impartido cursos de Laboratorio de Introducción a los Materiales, Laboratorio de Metalografía, Fuerza y Equilibrio, Dinámica, Termodinámica y Circuitos Eléctricos entre otros. Su línea de trabajo es el crecimiento y la caracterización de películas delgadas en fase vapor para la fabricación de dispositivos electrónicos.



Fernando Ramírez-Rojas, es egresado de la carrera de Ingeniería Electrónica en la UAM. Ha cursado el 80% de créditos de la Maestría en Ciencias de la Computación en la UAM. Ha trabajado en IBM de México y en la UAM. Ha impartido cursos de circuitos eléctricos, electrónica y sistemas analógicos entre otros. Su línea de trabajo es instrumentación electrónica y procesamiento de señales.



Lucila Zambrano-Valencia, egresada de la licenciatura de Ingeniería Electrónica de la UAM. Maestría en Ingeniería Eléctrica., University of New Mexico. U.S.A. Ha trabajado en Simex, Ericsson, Center for High Technology Materials (University of New México) y en la UAM. Ha impartido cursos de Circuitos Eléctricos, Lógica Digital y Electrónica Analógica. Actualmente trabaja en el estudio de materiales no lineales.

