

“Estudo de Filmes Poliméricos
para Aplicações em
Dispositivos Fotônicos”

Susana Alicia Planas

Orientador: Dr. Hugo Luis Fragnito

*Este exemplar corresponde à redação final
da tese de doutorado defendida por Susana A. Planas
e aprovada pela Comissão Julgadora.*

HLF

Tese apresentada no Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos à obtenção do título de Doutor em Ciências

-18 de Dezembro de 1995-

UNIDADE	IFGW	
N.º CHAMADA	T/UNICAMP M	
	P692e	
V.	E.	
TERMO DE	29239 IF/1046	
PROC.	667/96	
C	<input type="checkbox"/>	D <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00	
DATA	03/12/96	
N.º CPD		

CM.00094985-8 ✓

ANEXO
13/10/1997

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

P692e Planas, Susana Alicia
Estudos ~~eletro-ópticos~~ de filmes poliméricos para aplicações em dispositivos fotônicos / Susana Alicia Planas. -- Campinas, SP : [s.n.], 1995.

Orientador: Hugo Luis Fragnito.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Ótica não-linear. 2. Polímeros. 3. Electroótica. 4. Guias de ondas óticas. I. Fragnito, Hugo Luis. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DE
SUSANA ALICIA PLANAS

DATA: 18 / 12 / 95

BANCA EXAMINADORA:



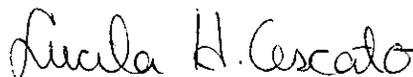
- Prof. Dr. Hugo Luis Fragnito (Orientador)



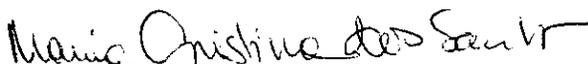
- Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves



- Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria



- Prof. Dra. Lucila Helena Cescato Pereira



- Prof. Dra. Maria Cristina dos Santos

**Ofereço esse meu trabalho à memória
de meu pai, Alfredo, sempre no meu
sentimento.**

**Ao mais belo de minha vida
Carolina e Marina, minhas filhas,
dedico esta Tese**

Agradecimentos

À meu orientador Hugo Fragnito, por seu grande apoio e dedicação sempre oferecido.

À Telebrás, que através do apoio financeiro e estrutural permitiu a realização deste trabalho.

À Iris Torriani, pela sua ajuda nas medidas de Raios-X nos cristais.

À Fernando Alvarez (ITO), Fernanda Villani, a "mamãe" das amostras poliméricas, e o pessoal de Telebrás: Mariângela, Atilio, Irán.

À Raymundo e Waldemar, à Totó, (Física Aplicada), pela sua ajuda nos guias poliméricos.

Não posso esquecer meus amigos que me deram forças para concluir meu trabalho:

Wanda, Dalva, Rosa, Clara, Newton, Lucila, Guilherme, Cristina.

Muito obrigada.

Resumo

Filmes de polímeros com cromóforos não lineares são promissores para aplicações em fotônica porque são materiais compatíveis com a tecnologia de fabricação de dispositivos opto-eletrônicos além de terem baixo custo de produção. Filmes de polímeros funcionalizados com corantes orgânicos e orientados sob campo elétrico, possuem resposta rápida e altas propriedades não lineares, fazendo deles ótimos materiais para moduladores e chaves eletro-ópticas (EO).

Neste trabalho foram estudados polímeros de PMMA dopados com cromóforos de corantes com propriedades não lineares, confeccionados 1) por dopagem física, 2) sintetizados em cadeia lateral ramificada e 3) reticulados. Os filmes de polímeros foram fabricados por "spin coating" e caracterizados por técnicas Espectroscopia VIS-IV, interferometria, Raios-X e Calorimetria diferencial de varredura. O estudo das propriedades não lineares destes filmes orientados, foi feito através de medidas do coeficiente eletro-óptico e do índice de refração não linear.

Valores típicos medidos do coeficiente EO r_{33} foram de até 18 pm/V. Observamos pela primeira vez que o coeficiente EO diminui com o tempo de irradiação para iluminação em comprimento de onda na região de absorção. Este efeito é irreversível e apresenta uma taxa de decaimento que é diretamente proporcional a intensidade da luz. A partir desta dependência estimamos a taxa de decaimento do coeficiente EO para os níveis de irradiância da luz ambiente, estimando-se assim a "vida útil" do material polado. Este efeito foi atribuído à fotoisomerização.

Observamos efeitos novos da tensão do filme sobre o coeficiente EO e sobre seu decaimento. O coeficiente EO pode até duplicar quando a amostra é submetida a deformações e o tempo de decaimento do coeficiente EO quando a amostra é iluminada, mostrou-se muito mais rápido que em amostras sem tensão.

Usando a técnica de "z-scan" medimos o índice de refração não linear. Nos polímeros fisicamente dopados obtivemos $n_2 = -5,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$ e nos sintetizados $n_2 = -1,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$ a $1,06 \mu\text{m}$. Estes valores de n_2 estão entre os mais altos reportados para materiais transparentes e mostram que estes polímeros são promissores para chaveamento totalmente óptico.

Foi demonstrada a viabilidade de se construir guias planares e de canal usando técnicas litográficas. Observamos os modos de propagação dos guias usando a técnica de "M-line".

Abstract

Opto-electronic materials for electro-optical modulators and switches for optical communications have attracted a great deal of recent attention. Poled polymer films functionalized with organic dyes as non linear chromophore are promising materials due to their large electro-optic coefficient, fast response, low dielectric constant, and low production cost. A serious limitation in these materials is the relaxation of the molecular orientation. However, as we demonstrate, by an appropriate heat treatment (physical aging) during the fabrication process, the orientational relaxation time of the poled films can be greatly improved.

Thin films (1-2 μm thick) of functionalized DR1-PMMA (Disperse Red 1 by radical co-polymerization of Methyl Methacrylate) deposited on glass substrates by spin coating, and poled at 0.24 MV/cm through a gap of 25 μm between two gold coplanar electrodes. Precise measurements of the electro-optic coefficient, r_{33} , were made by detecting the phase modulation in a Senarmont configuration. In all cases the relaxation dynamics could be fitted to a two exponential decay. In the non treated samples, r_{33} decayed do zero with time constants of 28 days (fast component of the molecular orientation decay) and 109 days (slow component). In the physically aged samples r_{33} decayed to 30 % of the fresh value.

We demonstrate that physical aging significantly improves the stability of the oriented molecules.

Passive planar and channel waveguides were fabricated with both type of polymers: side-chain and crosslinked, using lithographic techniques. The optical propagation inside the waveguides were confirmed by using the M-line technique.

We report on the measurement of the nonlinear refractive index, n_2 , of films of polymethylmethacrylate (PMMA, 7 to 20 μm thick) functionalized with Disperse Red 1 (DR1). The large nonlinear coefficient ($n_2 = -1.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$, $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$), makes this material a promising candidate for all optical switching devices.

Conteúdo

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Cap. 1 Introdução	
1.1 Fenômenos de relaxação em filmes poliméricos	
1.2 Polímeros vs. cristais como moduladores Eletro-ópticos	
Cap. 2 Confeção das amostras	
2.1 Dopagem física e dopagem química	
2.1.1 Polímeros fisicamente dopados	
2.1.2 Polímeros sintetizados	
2.2 Deposição dos filmes	
2.2.1 Técnica de deposição de filmes por extensômetro.	
2.2.2 Deposição por "spin coating"	
2.2.3 Eletrodos	
2.3 Orientação do material	
2.3.1 Processo de recozimento (Physical aging).	
2.4 Tratamento pós-poling	
2.5 Caracterização físico-química das amostras	
2.5.1 DSC	
2.5.2 Raios-X	
2.5.3 Medidas de absorção e índice de refração usando espectrofotômetro	
2.6 Medidas do coeficiente não linear n_2	
2.6.1 Técnica de Z-scan	
2.6.2 Medições efetuadas e resultados obtidos	
Cap. 3 Efeito Eletro-Optico (EO)	
3.1 Introdução	

- 3.2 Resposta não linear do material.
- 3.3 Princípios de EO.
- 3.4 Moduladores de fase
- 3.5 Retardadores de onda dinâmicos.
- 3.6 Moduladores de intensidade
- 3.7 Modulador de amplitude em guia de onda
- 3.8 Propagação de luz em meios EO.
- 3.9 Efeito Pockels
- 3.10 Ordem induzido pelo campo externo (Poling).

Cap. 4 Medidas do coeficiente Eletro-Óptico

- 4.1 Sistema usado para medir o coeficiente EO.
- 4.2 Resultados e discussão
 - 4.2.1 Dependência do coeficiente EO com o campo de poling
 - 4.2.2 Dependência com a concentração do polímero na solução
- 4.3 Relaxação temporal do coeficiente EO.
- 4.4 Conclusões

Cap. 5 Fotoisomerização

- 5.1 Introdução
- 5.2 Variação das medidas do coeficiente EO com irradiação.
- 5.3 Medidas da taxa de intensidade da luz.
- 5.4 Efeitos Térmicos
- 5.5 Conclusões

Cap. 6 Tensão

- 6.1 Efeitos da tensão no coeficiente eletro-óptico
 - 6.1.1 Pressão vs. relaxação temporal do coeficiente EO
 - 6.1.2 Fotoisomerização em amostras sob tensão
- 6.2 Conclusões

Cap. 7 Guias de Ondas Poliméricas

- 7.1 Introdução
- 7.2 Processo de Confeção do guia.
 - 7.2.1 Escolha e teste dos materiais
 - 7.2.2 Processo de fabricação de guias de canal
 - 7.2.3 Fabricação de guia planar
 - 7.2.4 Guia com confinamento lateral por campo elétrico

7.3 Caracterização dos guias

7.3.1 Interferometria

7.3.2 Guiamento de luz

7.3.3 Montagem Experimental de M-Line: Observação dos modos do guia.

7.4 Conclusões

Cap. 8 Conclusões Gerais

- Bibliografia

Capítulo 1

Introdução

Filmes de polímeros dopados com moléculas orgânicas orientadas pela ação de um campo elétrico são materiais promissores para a confecção de moduladores eletro-ópticos de altas taxas. Estes materiais tem propriedades ópticas lineares e não lineares excepcionais, junto com propriedades de processabilidade e integrabilidade.

Os primeiros trabalhos sobre polímeros com propriedades ópticas não lineares, orientados por um campo elétrico datam de 1982.⁽⁶²⁻³³⁾ Durante este período uma ampla variedade de sistemas poliméricos tem sido investigados concentrando-se especialmente no decaimento da ordem induzida pelo campo elétrico aplicado, responsável pela não linearidade de segunda ordem.⁽¹³⁵⁻³⁴⁾ Outros trabalhos tem se dedicado a analisar a relação entre as propriedades físicas e químicas dos polímeros com propriedades não lineares de segunda ordem e suas aplicações potenciais em dispositivos eletro-ópticos e dobradores de frequência.⁽¹³⁷⁻¹²⁰⁻¹²⁻¹²¹⁻⁶⁶⁾ Um amplo estudo sobre o tema se encontra nos livros de Chemla e Zyss⁽¹⁶⁾ e Prasad e Williams⁽⁹²⁾. As últimas pesquisas realizadas no campo podem ser encontradas nos volumes anuais publicados pela Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) intitulados "Nonlinear Optical Properties of Organic Materials".

1.1 Orientação das moléculas por campo elétrico.

Processos ópticos não lineares de segunda ordem como geração de segundo harmônico e efeito Pockels, requerem que a simetria do material não possua centro de inversão. Para ter uma susceptibilidade finita de segunda ordem, um sistema polimérico (normalmente amorfo) deve consistir em cromóforos orientados de tal forma que o sistema total não possua centro de simetria. Devido a isto se usa aplicar um campo elétrico, a alta temperatura para assim gerar a orientação polar dos cromóforos. Na presença do campo elétrico os cromóforos e segmentos da cadeia polimérica junto com os cromóforos, se orientam em uma direção preferencial e ficam "congelados" após o tratamento. O filme, orientado pelo campo (chamaremos o filme de "polado") apresenta propriedades eletro-ópticas características de materiais com um eixo de simetria C_{∞} . Quanto maior é o campo elétrico aplicado, maior é a ordem polar obtida. Uma técnica comumente usada é a de orientação por "corona".⁽⁶⁸⁻³⁶⁾, pela qual pode-se atingir campos da ordem de 4 MV/cm. Esta técnica tem sido usada satisfatoriamente a temperatura ambiente e a temperaturas elevadas ⁽¹⁰⁶⁾.

Eletrodos coplanares podem ser usados quando se deseja que o eixo polar pertença ao plano do filme que está sendo orientado, e assim o eixo polar é perpendicular ao plano do filme (106).

1.2 Fenômenos de relaxação em filmes poliméricos

Um problema a ser resolvido é que a orientação molecular resultante do processo de poling não é estável temporalmente devido a que esses sistemas não estão em equilíbrio termodinâmico. A aplicabilidade destes polímeros para processos não lineares de segunda ordem depende, em definitivo, da habilidade de produzir polímeros que possuam suficiente estabilidade para poder aplicá-los em sistemas fotônicos e eletrônicos.

Nas pesquisas iniciais os cromóforos eram incorporados nos filmes na forma de dopagem física. A orientação molecular nestes materiais polados durava pouco (algumas semanas) antes de relaxar para a situação isotrópica de máxima entropia. Um grande avanço foi realizado nos últimos anos com técnicas de fabricação de filmes co-polimerizados, onde os cromóforos estão ligados quimicamente à cadeia polimérica principal. Estes filmes podem ser igualmente polados com campo elétrico e mantém a orientação molecular por tempos da ordem de vários meses. Atualmente tem-se sintetizado copolímeros na forma reticulada. Neste caso o tempo de relaxação orientacional pode ser da ordem de anos, mas o processo de ordem molecular é menos eficiente. Estudos da estabilidade temporal e relaxação temporal foram feitos para polímeros dopados fisicamente com moléculas com propriedades não lineares (14-15) através de medidas de birrefringência e da corrente estimulada de despolarização térmica. Hampsh,⁽³⁶⁾ estudou o decaimento da intensidade do sinal de segundo harmônico, após o desligamento do campo orientador das moléculas usando orientação por "corona".

1.3 Efeito Eletro-óptico

O coeficiente eletro-óptico r , pode ser determinado medindo a mudança da constante dielétrica ou índice de refração quando um campo é aplicado através da amostra de interesse. Uma técnica usada para medir r é a interferométrica de Mach Zehnder⁽¹⁰⁷⁾. Luz coerente proveniente do laser se divide em duas partes, uma passa pela amostra e outra pelo material, sendo recombinadas no detector. Aplica-se uma voltagem modulada através da amostra, detectando-se a mudança de fase, devido a mudança do índice de refração. Se o plano de orientação da amostra é paralelo a direção do feixe do laser, só é possível obter a componente r_{13} do tensor eletro-óptico,

e supondo negligível a contribuição piezo-elétrica. Se a voltagem aplicada, DC, é alta podem acontecer outros efeitos como o eletro-óptico quadrático. Os vários mecanismos que contribuem a efeitos de alta ordem foram analisadas ⁽⁵¹⁾. Outra técnica interferométrica usada é a do tipo Fabry-Perot ⁽¹¹⁹⁾ onde o feixe incide perpendicularmente ao filme obtendo-se figuras de interferência relacionadas com a espessura e índice de refração do filme, variando o comprimento de onda da luz. Por meio desta técnica se mede somente o coeficiente r_{13} . A técnica elipsométrica ⁽¹¹⁴⁾ foi usada, mas com ela não se consegue separar r_{13} e r_{33} por este método que inclui efeitos electrocrômicos ⁽¹⁹⁾.

Usando a técnica de reflexão total atenuada (ATR), ⁽²²⁾, consegue-se medir as duas componentes, r_{13} e r_{33} , assim como a contribuição piezo-elétrica. Nesta técnica ambas caras do filme polimérico são cobertas por uma camada de prata. Variando o ângulo de incidência se observa um mínimo de refletividade quando um dos modos permitidos de propagar-se pelo filme, é acoplado. O ângulo de incidência depende do índice de refração do filme, e este pode ser modulado por um campo elétrico externo, via efeito eletro-óptico. Este método é equivalente ao de Fabry-Perot, onde em lugar de variar o comprimento de onda da luz ou a espessura do filme, varia-se o ângulo de incidência.

1.4 Sistemas poliméricos

Um dos primeiros sistemas poliméricos que foi investigado foi aquele no qual o cromóforo não linear DANS, do grupo dos Stilbene, foi incorporado na matriz polimérica por dissolução (sistemas hóspede-hospedeiro), e logo uma ampla variedade de cromóforos foi estudada com várias matrizes poliméricas ⁽⁹²⁾. A orientação tinha rápido decaimento e a susceptibilidade era baixa (menor de 1 pm./V para 1.06 μm). Uma das matrizes mais estudadas foi PMMA, dopada com vários corantes. As primeiras experiências com o corante azo DR1 foram feitas usando electrodos tipo sanduíche para orientar o filme e dopante com concentrações de até 15% em peso ⁽¹⁰⁶⁾. O máximo de sinal de segundo harmônico (d_{33}) obtido foi de 2,5 pm./V para 1,58 μm . Foram investigados vários cromóforos na tentativa de aumentar o tempo de relaxação e o valor do coeficiente e a susceptibilidade, e para PMMA dopado com DR13, conseguiram aumentar o coeficiente d_{33} para 6,7 pm./V no comprimento de onda de 1,58 μm , usando o método de corona para orientar o filme ⁽⁶⁸⁾.

Em 1988, Hill ⁽⁴¹⁾ e outros usaram polímeros ferroelétricos que estabelecem um dipolo interno para manter o alinhamento polar das moléculas hóspedes. Os guias de onda construídos com esses polímeros tem altas perdas por espalhamento.

Os polímeros de cadeia lateral apresentam várias vantagens sobre os sistemas de hóspede - hospedeiro, ^(105, 64): alto coeficiente EO, boa resposta para campos elétricos aplicado para chaveamento/modulação, aderência na confecção de filmes multicamadas, compatibilidade com outros materiais, baixa constante dielétrica. este tipo de polímero baseado no termoplástico acrilato, apresenta uma temperatura de transição vítrea entre 100 e 150 °C e pode-se obter uma alta concentração de moléculas não lineares. O tempo de relaxação deve diminuir pois o movimento do cromóforo é impedido por estar unido ao polímero. Na maioria dos casos a temperatura Tg dos polímeros de cadeia lateral é maior que a dos sistemas hóspede-hospedeiro com a mesma concentração de cromóforos. Mohlman⁽⁶⁵⁾ obteve um polímero deste tipo pendurando como grupo lateral um substituinte similar a DANS.

Uma forma diferente de preparar polímeros mais estáveis foi introduzido ⁽²⁸⁾ fixando as moléculas com propriedades ópticas não lineares na rede polimérica através de duas ligações químicas promovendo a reticulação (ligação cruzada) do polímero sob campo elétrico. Com esta técnica obtiveram um polímero estável a 80°C mas com baixo coeficiente de segundo harmônico.

Foi sintetizado um novo polímero ⁽¹⁷⁾, onde os corantes estão em conjugações com grupos fotocuráveis produzindo polímeros com ligação cruzada, que demonstraram ser promissores para aplicações em dispositivos.

Recentemente surgiram novos polímeros, alguns deles com altas propriedades não lineares: poliuretanos ⁽¹²⁵⁻¹⁰¹⁾, poliamidas ⁽²⁴⁶⁻²⁴⁷⁻¹²⁹⁾ e derivados. A estabilidade térmica da ordem polar induzida foi melhorada por reticulação. Dalton e co-autores ⁽¹²⁵⁾ prepararam poliuretanos onde os segmentos dipolares estão unidos por espaçadores, e foi medido um coeficiente d_{33} de 40 pm./V para 1.064 μ m.

1.5 Polímeros versus cristais como moduladores EO

Os polímeros polados podem ser usados como moduladores ou chaves EO. Como alternativa aos dispositivos tradicionalmente usados de Niobato de Lítio, os dispositivos feitos com filmes poliméricos oferecem vantagens significativas, dado que: 1) os materiais e processos de fabricação são de menor custo; 2) a menor constante dielétrica dos polímeros permitem dispositivos de mais alta frequência e um melhor casamento entre as velocidades das ondas elétricas e ópticas (o que melhora a eficiência do modulador). As aplicações potenciais em telecomunicações, derivam da relativa simplicidade do processo de fabricação e da ampla variação de parâmetros que obtém-se escolhendo o dopante, o que permite desenhar dispositivos altamente otimizados para aplicações específicas. Algumas das justificativas para usar polímeros orgânicos em dispositivos, são:

- 1- Filmes de polímeros orgânicos são muito baratos comparados com os cristais inorgânicos como Niobato de Litio (LiNbO_3).
- 2- Existe uma grande compatibilidade entre sistemas baseados em polímeros orgânicos com os processamentos de semicondutores (Si, GaAs), como fotolitografia e outros métodos para gravar estruturas finas como guias de onda.
- 3- Para obter um bom dispositivo, é necessário ter baixas perdas por espalhamento e por absorção, no comprimento de onda de uso do dispositivo, ≤ 1 dB/cm. Pode-se escolher materiais poliméricos que possuam baixas perdas na região de aplicação do dispositivo.
- 4- O coeficiente EO r_{33} do LiNbO_3 é de 32 pm./V, que é um valor alto mas que já foi superado para alguns sistemas de filmes poliméricos.

5- Comparando figuras de mérito, podemos resumir algumas vantagens e desvantagens: para moduladores, a figura de mérito do retardo de fase é $n^3 r_{ij}$ e o índice n para o cristal é 2,3, sendo de 1,55 para muitos filmes orgânicos, dando vantagens ao cristal, neste caso, porém, as perdas de inserção por reflexão em interfaces são altas.

Para dispositivos que requerem alta velocidade de retardo EO de fase, em casos em que o sinal elétrico e óptico se propagam juntos, a figura de mérito é $n^3 r_{ij} / (\epsilon - 1)$. Neste caso ϵ para o cristal é de 33 sendo 3.5 para os polímeros, dando vantagem para os sistemas orgânicos. Isto foi demonstrado por Teng ⁽¹¹⁵⁾ realizando um modulador eletro-óptico Mach-Zehnder que trabalha em 40 GHz.

1.6 Descrição do trabalho realizado:

No **Capítulo 2** descrevemos o material polimérico usado, e as diversas caracterizações realizadas:

Começamos investigando os polímeros fisicamente dopados, onde os corantes (cromóforos não lineares) se misturam em uma matriz polimérica até formar uma solução. Usamos sempre a mesma matriz, PMMA, e diferentes dopantes. Uma segunda classe de materiais eletro-ópticos que usamos foram os polímeros de cadeia lateral, onde os cromóforos são quimicamente ligados. Estes últimos materiais têm grande vantagem sobre os fisicamente dopados pois pode-se aumentar a concentração do corante, com propriedades não lineares, de forma a aumentar o valor do coeficiente EO com a vantagem de ter maior estabilidade temporal, (maior tempo de relaxação molecular). Por último usamos um polímero reticulado, que é um material que, impede a relaxação dos cromóforos, sendo portanto um material muito mais estável temporalmente e que não apresenta fotoisomerização. Os filmes de polímeros

foram fabricados por "spin coating" e caracterizados por técnicas Espectroscopia VIS-IV, interferometria, Raios-X e Calorimetria diferencial de varredura. Usamos a técnica de "z-scan" para medir o índice de refração não linear. Nos polímeros fisicamente dopados obtivemos $n_2 = -5,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$ e nos sintetizados $n_2 = -1,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$ a $1,06 \mu\text{m}$. Estes valores de n_2 estão entre os mais altos reportados para materiais transparentes e mostram que estes polímeros são promissores para chaveamento óptico.

- No **Capítulo 3** descrevemos a teoria do efeito eletro-óptico e propagação da luz em meios anisotrópicos e princípios de funcionamento de moduladores e chaves baseados no efeito Pockels.

-No **Capítulo 4** descrevemos o sistema usado para medir o efeito EO e os resultados das medidas realizadas, a dependência do coeficiente EO com diversos parâmetros como o valor do campo elétrico de orientação e concentração do polímero em solução. Figuram também as medidas de relaxação temporal do coeficiente EO para as diversas amostras. Valores típicos medidos do coeficiente EO r_{33} foram de até 18 pm./V .

- No **Capítulo 5** mostramos medidas do decaimento do coeficiente eletro-óptico com o tempo de exposição ao laser de HeNe dos filmes poliméricos. Este efeito, atribuído a fotoisomerização, apresenta uma taxa de decaimento que é diretamente proporcional a intensidade da luz. A partir desta dependência estimamos a taxa de decaimento do coeficiente EO para os níveis de irradiância da luz ambiente, estimando-se assim a "vida útil" do material polado.

-No **Capítulo 6** descreve-se um novo efeito observado quando os filmes poliméricos são submetidos a tensão. O coeficiente EO pode até duplicar quando a amostra é submetida a deformações e o tempo de decaimento do coeficiente EO quando a amostra é iluminada, mostrou-se muito mais rápido que em amostras sem tensão.

-Foi demonstrada a viabilidade de se construir guias poliméricas detalhadas no **Capítulo 7**. Construímos novos guias passivos planares e de canal com polímeros reticulados e de cadeia lateral como núcleo e resinas como casca do guia, usando técnicas litográficas e caracterizamos as mesmas.

No **Capítulo 8** figuram as conclusões deste trabalho e sugestões para futuros trabalhos. .

2. Confeção das amostras

Usamos três classes diferentes de polímeros dopados como materiais eletro-ópticos: O fisicamente dopado, o sintetizado de cadeia lateral e o reticulado.

Utilizou-se poli (metacrilato de metila) (PMMA), que produz polímeros e copolímeros com alto peso molecular, alta qualidade óptica e permite um alto grau de incorporação dos cromóforos ⁽¹¹⁾ e pode ser usado na confecção de fibras ópticas.

A dopagem física é a forma mais simples de obter-se polímeros opticamente ativos. Consiste na mistura de corantes com propriedades não lineares, chamados de convidado ou hóspede, na matriz polimérica ou hospedeira. A vantagem desse método é a combinação da simplicidade do processamento e a possibilidade de escolha do dopante com características importantes como índice de refração. Vários dopantes podem ser misturados para obter um filme com índice de refração determinado previamente, com propriedades ópticas não lineares altas. Uma desvantagem é a baixa solubilidade e outra a relaxação rápida da orientação das moléculas ativas, pela difusão nos espaços vazios da rede polimérica. Se altas concentrações de dopante são aplicadas, se estimula a agregação e formação de cristais, que são mais difíceis de orientar por campo elétrico e promovem o espalhamento indesejável da luz.

Para aumentar a concentração de corante, e conseqüentemente o valor do coeficiente eletro-óptico, e obter maior estabilidade de orientação, fez-se a ligação química dessas moléculas como grupos laterais da cadeia do polímero.

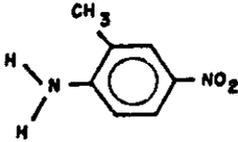
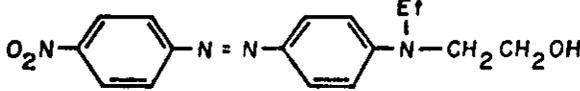
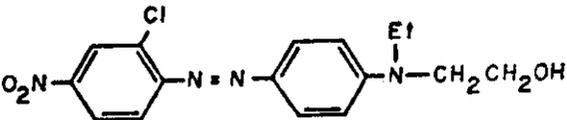
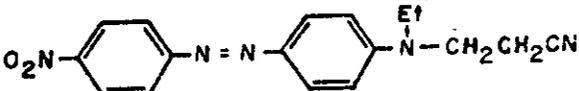
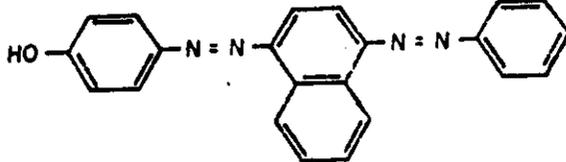
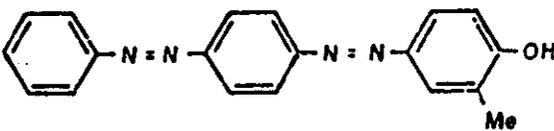
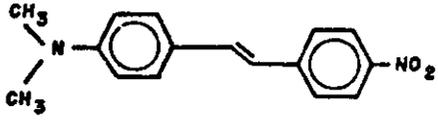
As amostras foram fabricadas no CPqD-Telebrás.

2.1 Dopagem física e dopagem química

2.1.1 Polímeros fisicamente dopados

Foi utilizada a matriz polimérica de poli[metacrilato de metila] dopada com os seguintes corantes: Disperse Red 1 (DR1) e 1,1',3,3',3',3'-HexamethylindotricarbocyanineIodide (HITC), Disperse Orange 25 (DO25), Methyl Nitroaniline (MNA), (4-dimethylamino-4'-nitrostilbene) (DANS). Na Tabela 2.1 observamos a estrutura dos dopantes:

Tabela II.1: Estrutura dos dopantes utilizados na produção de filmes com propriedades ópticas não lineares.

DOPANTE	ESTRUTURA	PM
MNA		152
DR1		314
DR13		348,5
DO25		323
DO13		311
DY7		316
DANS		266

O polímero foi dissolvido em clorofórmio de grau espectroscópico e posteriormente foi adicionado o dopante numa concentração de 10% em peso da massa de polímero. Após 90 minutos de agitação a solução foi filtrada sob pressão. Filmes de 2 a 20 μm de espessura, foram depositados sobre um substrato de vidro Borossilicato usando o método de "spin coating deposition" (SCD).

2.1.2 Polímeros sintetizados

As amostras pesquisadas são polímeros de poli(metil-metacrilato) PMMA funcionalizados com grupos laterais de Disperse Red 1 (DR1), (as moléculas de DR1 são ligadas quimicamente ao polímero).

O material foi obtido na Telebrás por copolimerização de 4-N-ethyl-N-(2-methacryloxyethyl) amine - 4' - nitro - azobenzene, com MMA (methyl-methacrylate). O monômero MR1 foi obtido pela reação de Dispersed Red 1 (Aldrich) com methacrylochloride (Aldrich) em piridina. Uma mistura de MR1, MMA, e AIBN (iniciador) foi dissolvida em dimetilformamida (solvente). A solução foi deixada por 24 horas a 65°C e logo foi despejada em metanol para precipitar o polímero.

Os filmes foram preparados usando uma solução de 15-25 % em peso de copolímero com metilisobutilcetona (MIBK) ou monoclorobenzol (MCLB) como solvente.

Na Fig. 2.1 podemos observar a estrutura química de PMMA e DR1 dos polímeros de cadeia lateral, funcionalizados.

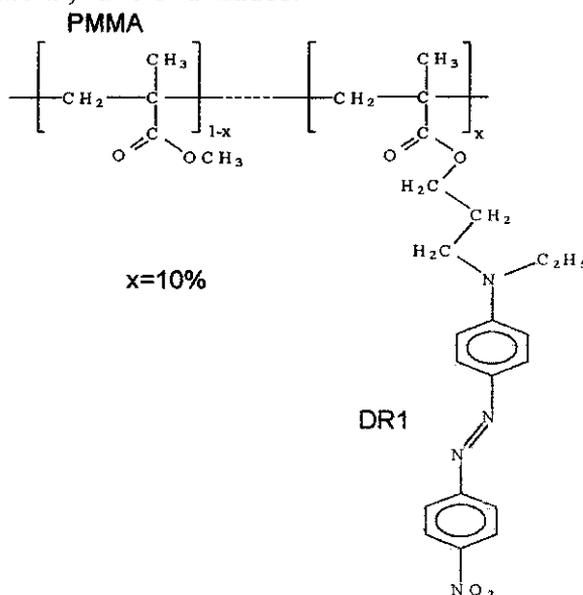


Fig. 2.1 Estrutura química do copolímero MA1:MMA.

Na Figura 2.2 figuram os novos materiais reticulados (tipo poliuretano) que usamos nas experiências. O material foi fornecido pelo Prof. Prasad, no Projeto de Colaboração mantido junto com CPqD-Telebrás. A deposição do material em forma de filme e as seguintes etapas de orientação e caracterização do material, foram implementadas nos Laboratórios do CPqD e no Laboratório de Dispositivos Ópticos da UNICAMP.

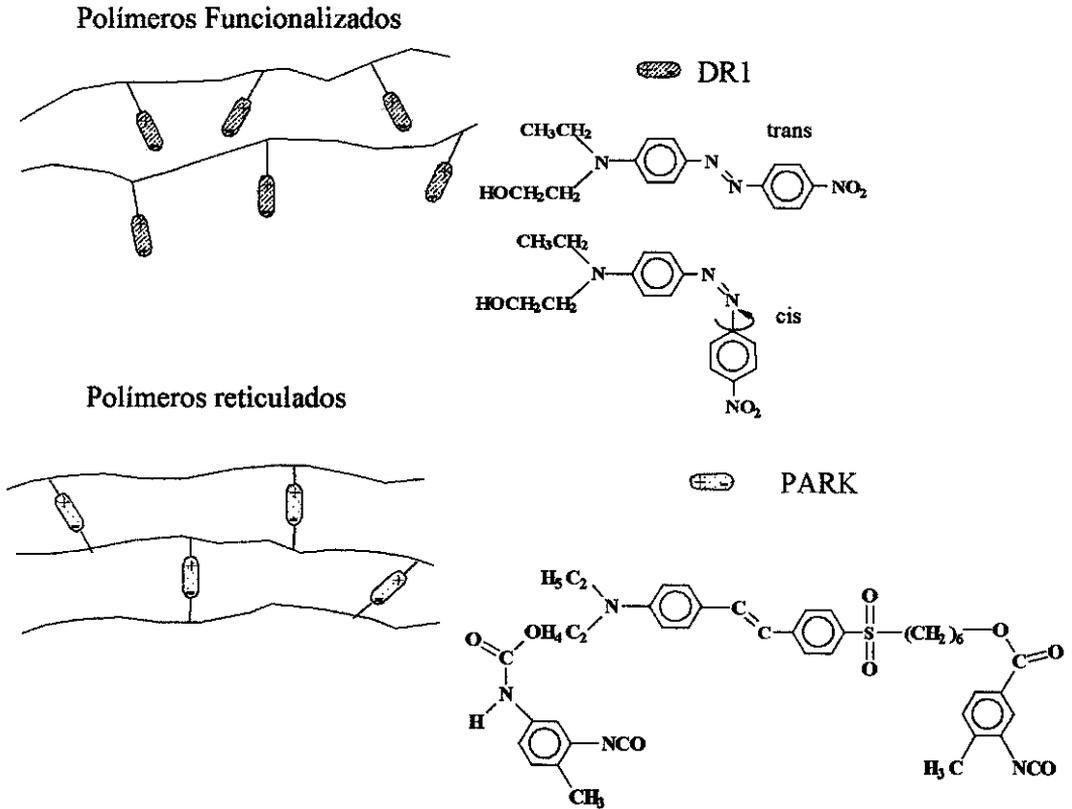


Fig. 2.2. Estrutura química do copolímero MA1:MMA e do reticulado

2.2 Deposição dos filmes

2.2.1 Técnica de deposição por extensômetro.

Uma técnica que usamos para confeccionar filmes consiste em espalhar a solução de PMMA e dopante sobre o substrato por meio de uma lâmina metálica que avança horizontalmente.

A espessura é escolhida variando-se o espaço entre o aplicador e o substrato. Uma vez depositado é secado e retirado da placa de vidro através da imersão em água deionizada e novamente secado. Filmes preparados por este método foram utilizados para as medidas de índice de refração dos polímeros dopados fisicamente⁽⁸⁵⁾.

2.2.2 Deposição por "spin coating"

A técnica consiste em espalhar a solução sobre um substrato, que está fixado no spinner mediante vácuo, e deixar que a solução se espalhe por rotação a uma velocidade que varia com a espessura desejada. ⁽¹⁵⁾.

Usando velocidades entre 1800 e 2000 rpm do rotador, se obtiveram 1-2 μ m de espessura de filme. O substrato usado foi vidro Borossilicato de 25x25x1mm.

A secagem dos polímeros se fez usando um forno a vácuo durante 4 dias. Este tempo poderia ser reduzido se usado um forno com atmosfera de Nitrogênio (1 dia). Pensando numa etapa futura a implementação do forno é importante para obter maior eficiência de produção.

2.2.3 Eletrodos

As amostras poladas precisam de eletrodos para poder aplicar o campo elétrico. Sobre um substrato de vidro foi depositado primeiro uma camada fina (<50 nm) de Wolfrato de Titânio, e sobre esta, foi depositada eletroquimicamente uma camada de ouro de 5 μ m de espessura, no qual foi fotogravada uma abertura de μ m de largura conforme a Fig. 2.2. Uma camada fina de Nitrato de Silício e outra de Wolfrato de Titânio foi aplicada sobre o substrato para aumentar a rigidez dielétrica e proporcionar a aderência necessária entre o ouro e o vidro.

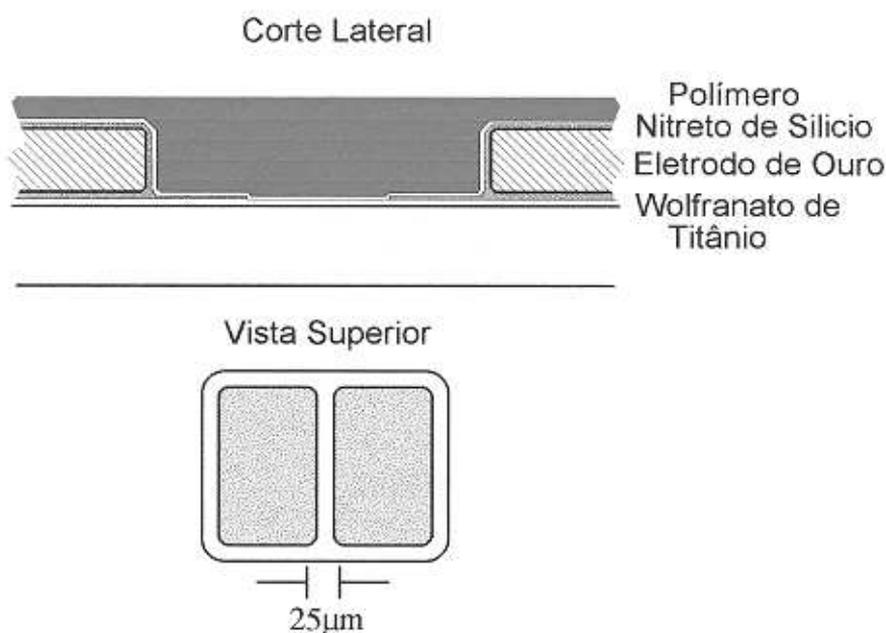


Fig. 2.3. Vista superior e corte lateral das amostras usadas na medida da constante eletro-óptica..

2.3 Orientação do Material com Campo Elétrico

Efeitos não lineares como o EO que estudamos, são consequência da resposta em polarização do material polimérico a campos eletromagnéticos externos. Para obter uma resposta EO o material não deve possuir centro de inversão.

As amostras são primeiramente aquecidas até uma temperatura próxima da temperatura de transição vítrea do polímero (T_g) para uniformizar a história térmica dos filmes.

Em nosso caso, sendo T_g de 125°C , se aqueceram as amostras até 119°C , a uma taxa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Após uma hora nesta temperatura, se aplicou um campo elétrico externo ($0,2$ a $0,32$ MV/cm) durante 2 horas, procedimento conhecido como envelhecimento físico ou *sub- T_g annealing*. Logo se deixou esfriar lentamente ($0,7^\circ\text{C}/\text{min}$) com o campo ligado até que em 3 horas chegou a temperatura ambiente de 25°C .

A figura 2.4 representa esquematicamente o processo de poling.

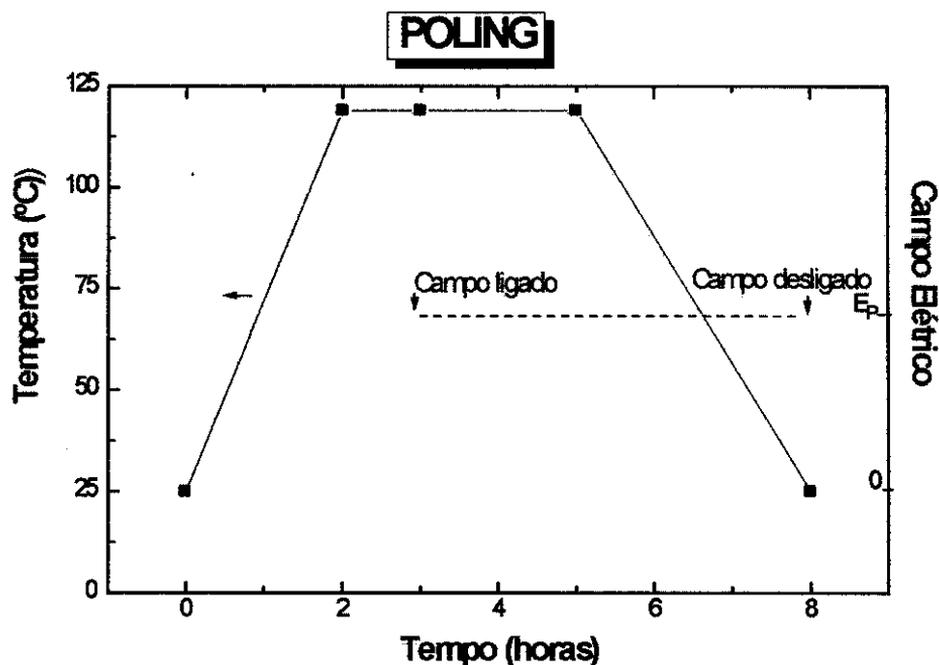


Fig. 2.4. Orientação das amostras com campo eléctrico e temperatura (poling).

O poling deve ser feito perto da T_g , para diminuir suficientemente a viscosidade do polímero e assim facilitar o alinhamento molecular. Abaixo da T_g a viscosidade é tão alta que obstrói a habilidade rotacional da molécula.

Diferentes amostras com voltagens de poling variando entre 400 e 600V (correspondendo a campos entre 0,2 e 0,32 MV/cm) foram confeccionadas para estudar o efeito do campo de poling na resposta eletro-óptica. Cabe esperar que com campo maior ocorra um maior alinhamento molecular, dando um coeficiente eletro-óptico, r , maior, até que para um certo valor do campo eléctrico se deve chegar a saturação (saturação de Langevin)⁽¹⁶⁾.

2.3.1 Processo de recozimento (physical aging).

Se chama "physical aging" (PA), o também sub- T_g annealing, o recozimento feito a temperatura menor que T_g , temperatura de transição vítrea. O processo de "aging" pode ser descrito em termos de volume livre, designado como o espaço que não é

ocupado pelo pacote de moléculas de polímero ⁽¹⁰⁹⁾ ou, alternativamente, como a diferença entre o volume vítreo fora do equilíbrio e o volume no equilíbrio.

O polímero amorfo é esfriado desde o estado fundido ou de borracha, passa através de uma transição vítrea (T_g) a um estado inicial vítreo a uma dada temperatura T_a , conhecida como temperatura de "aging" o envelhecimento. O polímero vítreo é um líquido super resfriado, as variáveis termodinâmicas incluindo entropia e entalpia mudam com o tempo. O volume específico do material, diminuirá espontaneamente alcançando um valor de equilíbrio. A taxa desta mudança e sua magnitude dependem da temperatura T_a , mas pode ser significativa em alguns materiais ainda a temperatura ambiente. Estas mudanças podem associar-se com um aumento em densidade devido ao decréscimo no volume livre e a redistribuição do volume livre local ⁽¹⁰⁹⁻¹²⁹⁾. Isto diminuirá a liberdade rotacional que pode ter o dopante. Outros estudos examinaram o efeito de PA em PMMA usando técnicas como a mecânica ⁽¹⁰⁹⁾ ou calorimétricas ⁽⁴³⁾. Usando a técnica de geração de segundo harmônico, Yu ⁽¹²⁹⁾ e Hampsch ⁽³⁶⁾, descreveram o processo local para vários dopantes, de diferentes tamanhos. Para PMMA dopado com DR1, Hampsh demonstrou que a estabilidade temporal dos filmes melhoraram quando deixados durante 10 horas a 25 °C, e o campo não foi removido durante este processo. Se o envelhecimento é realizado durante o processo de poling, provocará uma maior dificuldade para que os cromóforos girem e se desalinhem da posição imposta quando o campo externo aplicado é removido. Examinando as amostras expostas a aging físico antes e durante o poling usando técnicas não lineares como a do efeito EO, podem obter-se medidas da mobilidade destes polímeros através do relaxamento temporal. Neste trabalho todas as amostras foram uniformizadas com PA de 2 horas. Fizemos um tratamento após o poling durante 24 horas e comprovamos os efeitos de relaxação temporal usando medidas do coeficiente EO.

As concentrações de polímero em solvente foram variadas entre 15 e 25 % em peso do solvente para o polímero de cadeia lateral. Esta variação consiste em mudar a quantidade de solvente deixando inalterada o dopante. Muda assim a viscosidade da solução, pois o solvente se evapora, e variando-se a velocidade do rotador controlou-se a espessura dos filmes. Espera-se com isto obter o mesmo coeficiente EO para as diferentes concentrações assim como melhorar a homogeneidade das amostras.

2.4 Tratamento "pós poling".

Este tratamento consiste em deixar aplicado o campo elétrico do poling 24 horas após o momento em que a amostra alcançou a temperatura ambiente. Não é de se

esperar um aumento da orientação molecular com este tratamento "a frio", como reportado ⁽⁶³⁾ para amostras dopadas fisicamente. Estudamos o comportamento das amostras com e sem este tratamento esperando aumentar a estabilidade temporal da orientação molecular ⁽⁸¹⁾.

Fabricamos porta-amostras idênticos, o que demonstrou ser muito conveniente para facilitar o posicionamento das amostras na montagem experimental e diminuir o manuseio das mesmas, dada a sua fragilidade.

Na tabela II.2 constam as amostras de filmes poliméricos de cadeia lateral que foram caracterizadas eletro-ópticamente:

Amostra	CPqD#	C (%)	V _p (V)	Solvente
A*	9/15/06	15	600	MIBK
B	9/20/10	20	600	MIBK
C*	9/20/08	20	500	MIBK
D	9/15/11	15	500	MCLB
E*	9/20/07	20	400	MIBK
F	9/15/03	15	400	MIBK
G	9/20/12	20	400	MIBK
H	9/20/22	20	400	MIBC
I	9/20/14	20	600	MIBC
J	9/25/25	25	500	MCLB

Tabela 2.II. Amostras caracterizadas: Na primeira coluna figura a nossa denominação, na segunda a denominação no CPqD, C é a concentração em peso de polímero funcionalizado na solução antes da evaporação do solvente, indicado na última coluna, metilisobutilcetona (MIBK) ou monoclorobenzol (MCLB), V_p é a voltagem de poling. As amostras com asterisco são as que tiveram aplicado o tratamento pós-poling.

2.5 Caracterização físico-química das amostras

2.5.1 DSC

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica de análise térmica, na qual é observada uma variação de calor que pode ser associada a uma mudança química ou física ocorrida na amostra. Esta variação é registrada em função da

temperatura obtendo-se assim um termograma de DSC. O principal objetivo desta medida é o de saber a temperatura de transição vítrea T_g do material usado.

O princípio de funcionamento do DSC baseia-se no aquecimento (resfriamento) da amostra e de um material de referência (o próprio porta-amostra de Al, vazio), por sistemas individuais de fornos em atmosfera de Nitrogênio. Um controle de temperatura assegura que ambas sejam aquecidas (resfriadas) a uma taxa constante. Um controle de potência é acionado toda vez que surge uma diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência, de tal forma que a potência fornecida sirva para eliminar aquela diferença. Um registrador recebe um sinal proporcional à diferença entre a potência enviada à amostra e à referência.

Os nossos polímeros são termoplásticos, -capazes de ser repetidamente amolecidos pelo aumento de temperatura e endurecidos pela diminuição de temperatura- sendo que essa alteração reversível pode causar alguma degradação se o número de ciclos resfriamento-aquecimento for elevado. A alteração da linha de base demonstra a presença de alguma transição do material.

Os polímeros termoplásticos amorfos apresentam temperatura de transição vítrea (T_g), transição termodinâmica de segunda ordem, abaixo da qual o polímero é vítreo: duro e rígido e acima da qual os pequenos segmentos de cadeia polimérica deslocam-se umas em relação às outras.

Do termograma podemos obter o grau de cristalinidade, calor de fusão e cristalização, temperatura de decomposição, calor específico e outros parâmetros.

A figura 2.5 mostra um termograma do polímero sintetizado (15 % em peso), usando o DSC DuPont 9900, realizado a uma taxa de resfriamento de 10 °C/min e atmosfera de N_2 . A T_g resultante (mudança da linha base) é de 125 °C. Foi também medida T_g para PMMA sem dopante achando-se uma temperatura de 105 °C. O valor de T_g foi reproduzível em múltiplos testes realizados nas amostras.

Observa-se uma saliência na linha base (endotérmico), que não aparece no termograma de PMMA sem dopante. Foram feitas várias medidas para comprovar a reprodutibilidade dos resultados. Como a presença da saliência foi comprovada em todas as amostras, se fizeram outras provas para comprovar a sua origem.

Realizaram-se espectros no visível e infravermelho próximo visando detectar a presença de solventes no filme. O resultado foi negativo. Especulou-se que o efeito poderia ocorrer devido à cristalização do material, e para comprová-lo foram realizados espectros de raios-X. Também foram feitos vários tratamentos térmicos, e a saliência diminuiu -foi elevada a temperatura acima da T_g antes de medir o termograma-. É possível portanto que a história térmica do material seja responsável pela aparição do defeito.

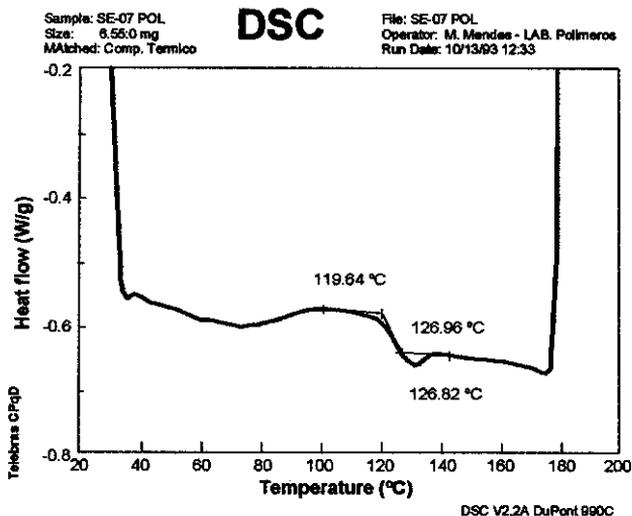


Fig. 2.5 Termograma diferencial de varredura do polímero funcionalizado (em pó) utilizado para a confecção das amostras.

2.5.2 Raios X

A técnica de difração de Raios-X permite determinar se os filmes apresentam regiões com estrutura cristalina. Para aplicações em dispositivos eletro-ópticos é desejável que o filme seja amorfo e uniforme pois a presença de micro cristalizações induz perdas ópticas por espalhamento e despolariza os feixes de luz.

As medidas foram realizadas utilizando um Difratômetro de raios-X Rigako RU200, operando no comprimento de onda 1,54Å. O espectro de difração de Raios-X de um filme de PMMA dopado fisicamente com DR1 de algumas das primeiras amostras depositadas sobre vidro apresentou picos cristalinos em baixos ângulos. A causa mais provável é a presença de aglomerados de moléculas de corante. Com uso cuidadoso de ultra-som para homogeneizar a solução, este problema desapareceu.

A Figura 2.6 mostra a difração de Raios-X correspondente a amostra G, já na configuração para medir o efeito EO., com os eletrodos depositados e a amostra polada. Os picos maiores de cristalinidade que se observam correspondem ao material dos eletrodos, ouro, prata e a liga de Wolfranato de Ti. Não aparece nenhum pico cristalino devido ao polímero.

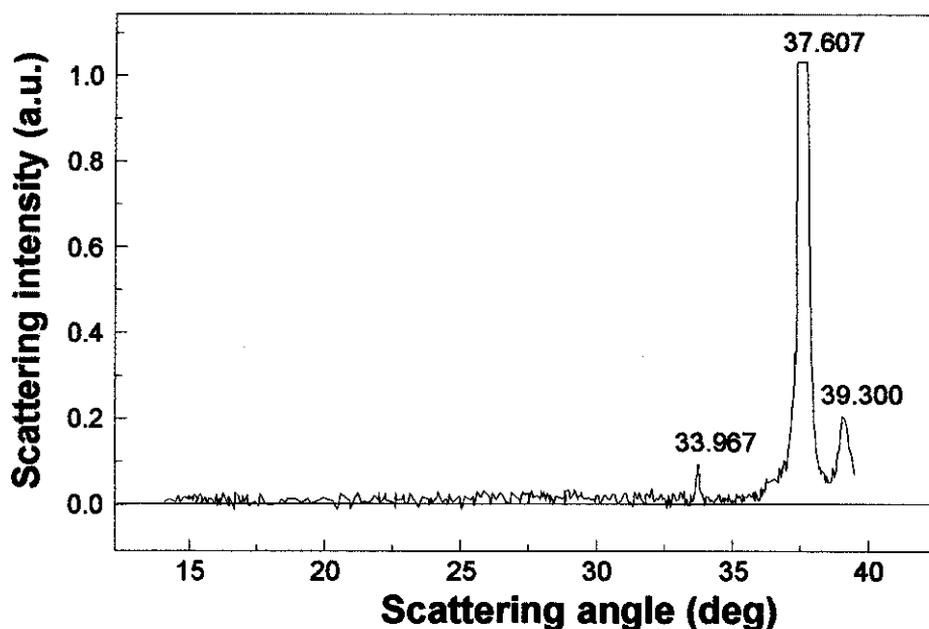


Fig.2.6. Difração de Raios-X ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) em função do ângulo de espalhamento para a amostra G de polímero sintetizado.

2.5.3 Medidas de absorção e índice de refração usando espectrofotômetro.

As medidas de absorção de luz nos filmes de polímeros foram feitas usando um espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 9 na região de VIS/NIR com registro computadorizado. Vemos na Fig. 2.7, o espectro de absorção de um filme de DR1 sintetizado, de $1 \mu\text{m}$ de espessura, depositado sobre vidro Borossilicato, sendo que no outro braço do aparelho se posicionou um vidro de igual espessura de Borossilicato.

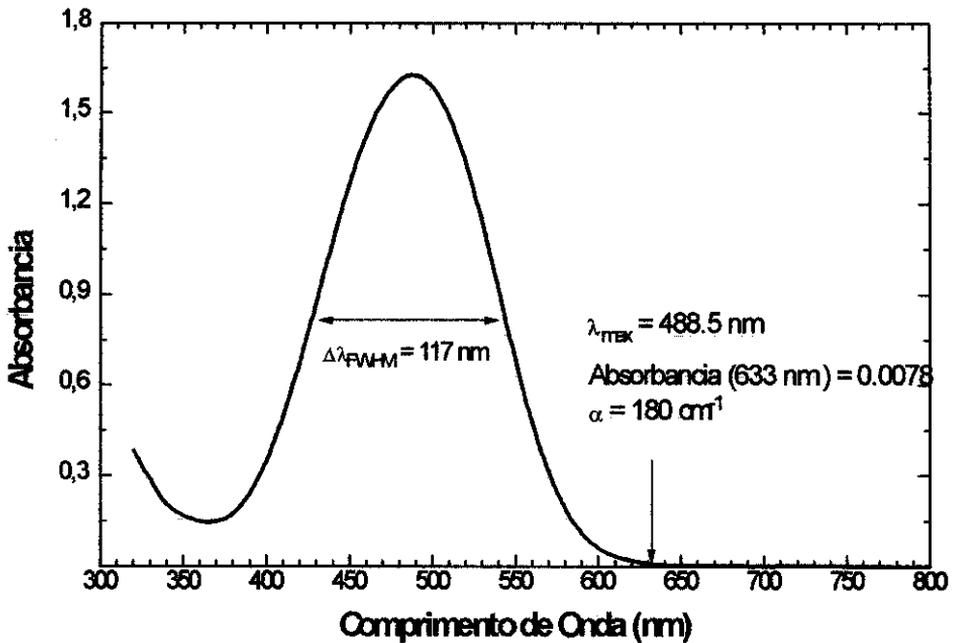


Fig. 2.7 Espectro de absorção de um filme do polímero sintetizado com DR1 de 1 μm de espessura medido respeito do vidro substrato.

O máximo de absorção está em 488.5 nm, e a seta indica o comprimento de onda do laser de HeNe, 633 nm, onde a absorção é de 180 cm^{-1} . As principais fontes de perdas na região de 1000 a 1600 nm, onde os dispositivos irão eventualmente operar, são devidas à absorção e espalhamento. Com esta técnica foi possível detectar-nos perdas de até 0.02 dB .⁽⁸⁰⁻⁸²⁾

Observando as franjas de interferência que aparecem no espectro de transmissão pode-se calcular também o índice de refração.

Se um feixe de luz incide numa lâmina de faces paralelas de espessura d , e medimos o espectro de transmitância usando um espectrômetro com fenda estreita (tal que o comprimento de coerência da luz exceda a espessura da amostra), poderemos observar máximos e mínimos de interferência com uma periodicidade que depende do índice de refração $n(\lambda)$ e da espessura. Se denotamos com λ e λ' os comprimentos de onda correspondentes a dois máximos (ou mínimos) adjacentes, resulta

$$n(\lambda) = \frac{\lambda\lambda'}{2d(\lambda - \lambda')} \quad (2.1)$$

Podemos assim obter o índice de refração. Na prática o problema é complicado pelas variações de transmitância devidas à absorção e espessura da amostra. Programas de ajuste foram utilizados para levar isto em consideração (111).

Para poder efetuar estas medidas nos polímeros dopados se prepararam filmes de polímeros em ar (não depositados sobre o vidro, usando o método de extensômetro descrito no 2.2.1). Isto foi realizado devido ao fato, de que nas amostras depositadas sobre vidro não se observa interferência quando existe similitude entre os índices de refração do vidro e dos polímeros dopados.

A figura 2.8 mostra as oscilações devidas à interferência no espectro de transmissão para os comprimentos de onda de 600 até 2000 nm usando como substrato o vidro SF6. O mínimo de transmissão, como vimos na Fig.2.7 está em 488,5 nm. Usando este método que têm uma precisão de 1% se o filme é de boa qualidade óptica, foi calculado o índice de refração dos filmes poliméricos, sendo que para o polímero de cadeia lateral, em $\lambda = 633\text{nm}$, o índice de refração é de $n = 1,63$.

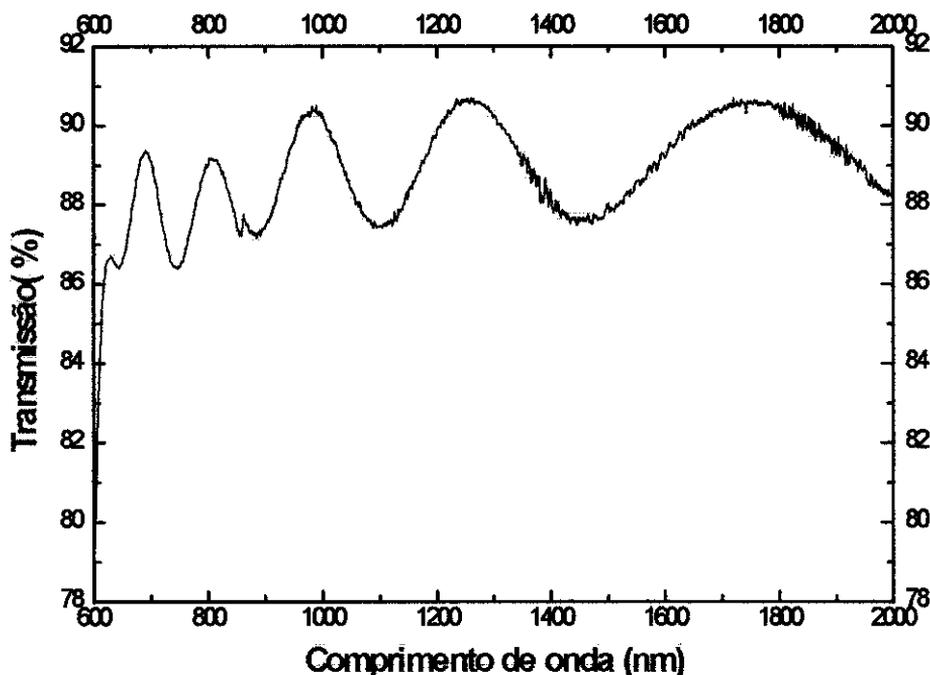


Fig. 2.8. Espectro de transmissão da amostra A que mostra oscilações devidas à interferência. Espessura da amostra = 1,4 μm .

Medidas de espessura foram realizadas por meio de um rugosímetro Alpha-step 200 da Tencor. Para realizar a medida o aparelho precisa de um degrau que se obtém riscando a amostra (método destrutivo). Por sucessivos ajustes, obtivemos pelo método de Swanepoel, a espessura das amostras, método preciso e não destrutivo.

2.6. Medição do coeficiente não linear n_2

2.6.1 Técnica de Z-scan

Materiais poliméricos vêm sendo estudados quanto à sua susceptibilidade não linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$ geralmente polarizados em um campo elétrico externo⁽¹⁰⁴⁾. Pouca informação existe, porém, a respeito da susceptibilidade não linear de terceira ordem $\chi^{(3)}$,⁽⁶⁻⁴⁶⁻⁴⁷⁻⁵⁰⁻⁶⁰⁻¹²⁶⁻¹³¹⁾ responsável em sua parte real, pelo índice de refração não linear n_2 , e em sua parte imaginária pelo coeficiente de absorção de dois fótons β . Materiais com altos valores de n_2 são procurados atualmente para a confecção de dispositivos de chaveamento de luz por luz. Foram observados na literatura, altos valores de n_2 , mas a origem física da alta não linearidade destes meios não foi elucidada.

Pouca informação existe na literatura respeito da parte real da susceptibilidade de terceira ordem, que determina o índice de refração n_2 , devido a dificuldade da realização das medidas em filmes finos. Usando a técnica de Z-scan⁽⁹⁹⁾, "Varredura-Z", baseada em autofocalização da luz, conseguimos medir este parâmetro, relevante no desenho de dispositivos de processamento de sinais totalmente ópticos.

Um meio não linear, iluminado com um feixe laser focalizado, tem um índice de refração que depende da posição:

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}, z) = \mathbf{n}_0 + \mathbf{n}_2 I(\mathbf{r}, z), \quad (2.2)$$

onde n_0 é o índice de refração linear, r é a distância transversal ao eixo do feixe (z), e $I(r, z)$ é a intensidade do laser.

Para medir n_2 utilizamos a técnica de *varredura-z* (Fig. 2.8), que consiste em registrar a transmitância (T) do laser através da amostra e de um diafragma como função da posição (z) da amostra em relação ao foco do feixe⁽¹⁰⁰⁾.

Experimental Setup

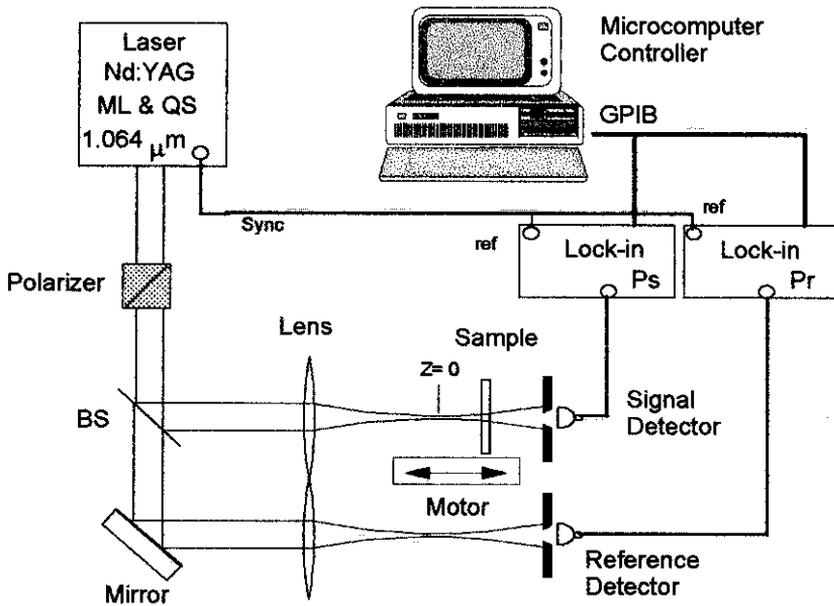


Fig. 2.8. Sistema de varredura-z utilizado na medição de n_2 .

Podemos entender qualitativamente o resultado de uma varredura-z com um argumento simples. Começando longe do foco onde a não linearidade é fraca, a transmitância permanece relativamente constante. A medida em que a amostra se aproxima da região de alta intensidade, o efeito de auto-focalização entra em ação e o meio age como uma lente (convergente se $n_2 > 0$).

O efeito de lente convergente quando a amostra é colocada antes do plano focal ($z < 0$), faz com que o feixe focalize antes do plano $z = 0$, chegando mais expandido na posição do diafragma e, portanto, diminuindo a transmitância medida. Quando a amostra é colocada após o foco ($z > 0$), o efeito de lente tende a colimar o feixe, com o conseqüente aumento da transmitância medida. A curva $T(z)$ para uma amostra com n_2 positivo apresenta então um mínimo em $z < 0$ e um máximo em $z > 0$. Para o caso de um meio com n_2 negativo o meio se comporta como uma lente divergente e as posições de máximo e mínimo de transmitância estão invertidas em relação ao caso anterior. Portanto a técnica de varredura z permite determinar o sinal de n_2 .

Da diferença entre o máximo e o mínimo da transmitância, ΔT , podemos obter o valor do índice não linear usando a expressão : ⁽¹⁰⁰⁾.

$$n_2 = \frac{0.44 \Delta T \lambda}{I_0 L}, \quad (2.3)$$

onde L é a espessura da amostra, λ o comprimento de onda do laser e I_0 é a intensidade no foco.

2.6.2 Medições efetuadas e resultados obtidos

Nas medidas de índice de refração não linear usamos um laser de Nd:YAG (1,064 μm) operando simultaneamente nos regimes de Mode-Locking (pulsos de 100 ps de duração a meia altura, e 500 MHz) e Q-Switching (envelope de 100 ns com taxa de repetição de 100 Hz). O sistema foi calibrado usando CS_2 como amostra padrão. A Fig. 2.9 mostra os resultados obtidos com uma intensidade no foco de $I_0 = 3,4 \text{ GW/cm}^2$ para um filme (espessura $L = 8 \mu\text{m}$) de PMMA dopado fisicamente com DR1 (concentração = 10% em peso).

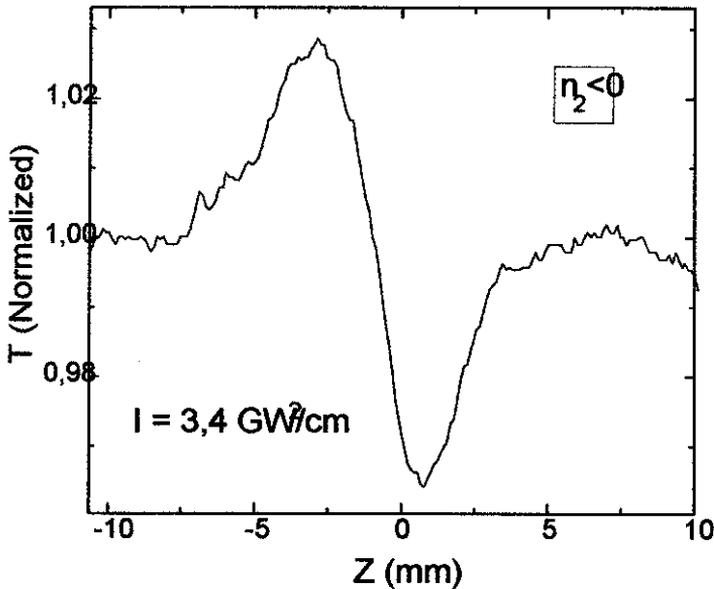


Fig.2.9. Medidas de transmitância para o polímero dopado fisicamente com DR1, usando varredura-Z.

Obtivemos, para estas amostras, o valor de $n_2 = -5.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$ com erro estimado de $\pm 10\%$ devido a falta de homogeneidade do filme, que causa uma variação do n_2 medido dependendo do ponto focalizado na amostra.

Para minimizar o efeito de rugosidade na superfície do filme exposto ao ar, as medidas foram realizadas com o laser incidindo pelo lado do substrato.

Um problema dos filmes finos é que para se obter uma variação de transmitância mensurável devemos compensar a pequena espessura do filme com uma intensidade elevada (vide eq.2.3). Existem porém limitações na intensidade e no tempo que podemos expor o filme ao laser, devido a danos ópticos. Com intensidades superiores a 5 GW/cm^2 observamos a formação de lentes permanentes induzidas pelo laser. Para HITC o valor deu mais alto ainda e positivo ($6,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$), duzentas vezes maior que o do padrão CS_2 . Estes dopantes foram escolhidos de tal forma que o comprimento de onda do máximo de absorção estivesse por baixo (DR1, $\lambda = 488\text{nm}$) e por cima (HITC, $\lambda = 750\text{nm}$) da absorção ressonante de dois fótons a 532nm , dando assim o resultado esperado da variação do sinal de n_2 ⁽⁸⁷⁾.

Para os filmes sintetizados com DR1, obtivemos n_2 de $-1,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$. A Figura 2.10 mostra a medida de transmitância feitas por varredura-Z.

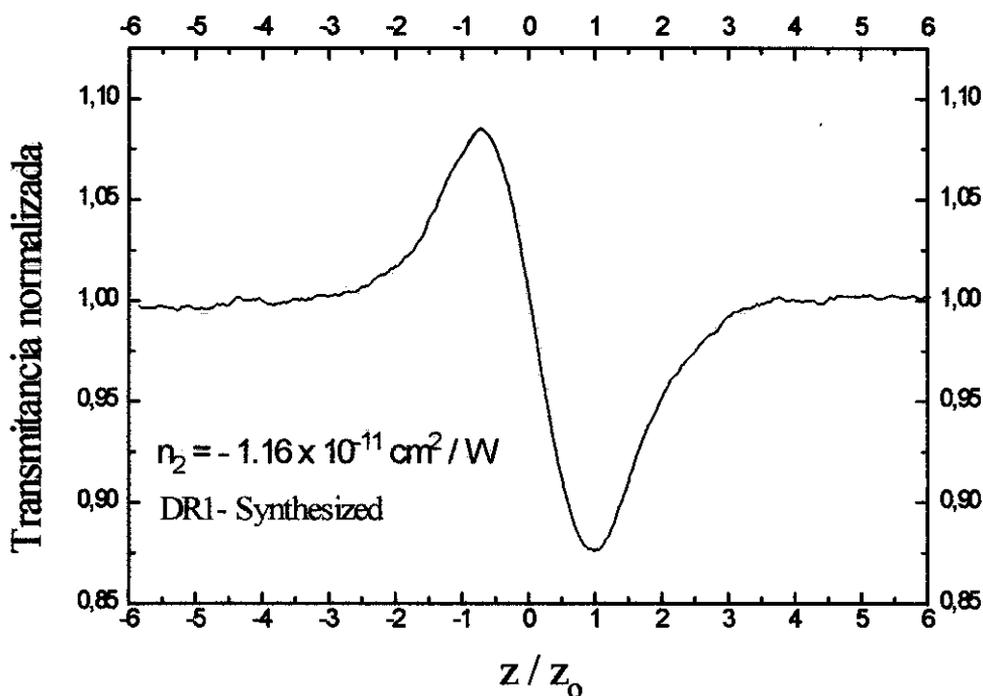


Fig.2.10. Medidas de transmitância para o polímero sintetizado com DR1, usando varredura-Z.

Fizeram-se também medidas em vários solventes para determinar qual era o que possuía o coeficiente n_2 menor ($=0,29 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$), que seria escolhido para a medição do coeficiente nos corantes de DR1 e HITC. Estes solventes têm uma não linearidade negativa que pode mascarar o sinal de n_2 do corante e levar a erros na interpretação dos dados.

Nas medidas, foi usada uma cela de $100\mu\text{m}$ e observou-se que o menor coeficiente n_2 correspondeu a metilisobutilcetona, que era o solvente usado para a caracterização óptica dos filmes poliméricos. Esse solvente portanto pode ser usado para futuras medidas dos corantes no estado líquido. A Fig. 2.11 mostra o resultado das medições de varredura-Z para os diversos solventes.

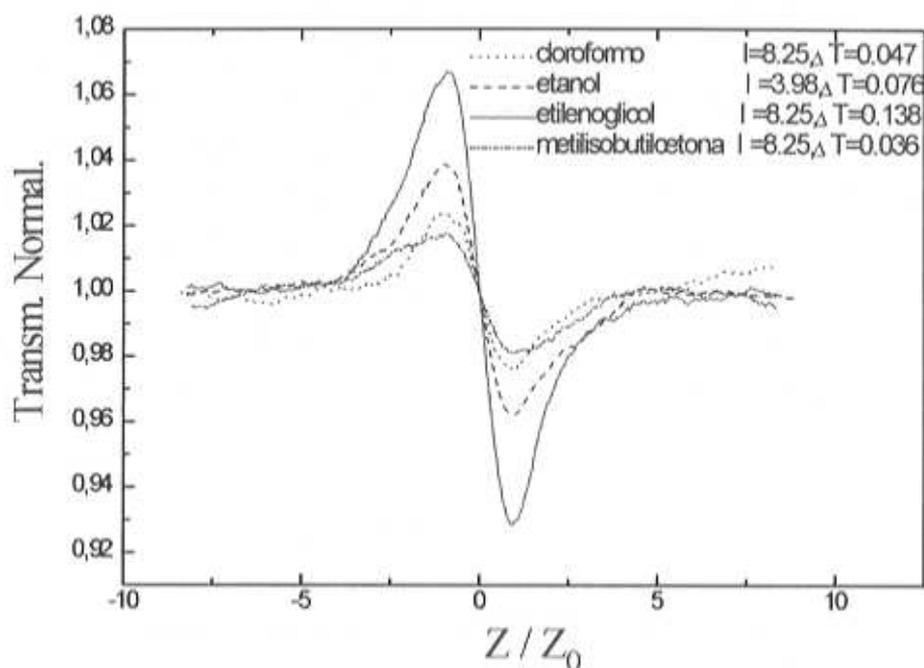


Fig. 2.11. Varredura-Z de diversos solventes do polímero DR1, usando intensidades I que variam de 4 a $8\text{GW}/\text{cm}^2$ e o comprimento da cela é de $L=100\mu\text{m}$.

Assim, foram caracterizados filmes da matriz polimérica PMMA dopada e funcionalizada com DR1. Os altos valores medidos para o coeficiente não linear demonstram que tais materiais são potencialmente viáveis para usá-los como elementos de dispositivos fotônicos de chaveamento totalmente óptico, sendo que o origem da alta não linearidade deve ser estudada.

Capítulo 3

3. Efeito eletro-óptico (EO)

3.1 Introdução

O efeito eletro-óptico (EO) é a mudança no índice de refração que resulta ao se aplicar um campo elétrico DC (ou de baixa frequência). Um campo aplicado em um material EO modifica o índice de refração e portanto seu efeito sobre a fase de uma onda luminosa. A mudança no índice de refração $\Delta n = rn_0^3 E / 2$ é sempre muito pequena mas tem efeitos apreciáveis. Valores típicos de r se situam entre 1 e 50 pm/V e, utilizando E_{\max} de 10^6 V/cm (valor típico de ruptura dielétrica de um sólido) e $n_0 \sim 1,5$, obtemos $\Delta n_{\max} \sim 10^{-2}$. Geralmente nos dispositivos eletro-ópticos se utilizam campos da ordem de 10^4 V/cm, o que produz uma variação $\Delta n \sim 10^{-4}$.

Estes materiais são úteis para produzir dispositivos ópticos controláveis eletricamente, como:

- a) lentes de índice de refração variável e de foco controlado.
- b) "scanner", que consiste em um material EO em forma de prisma no qual o ângulo de desvio do feixe é controlado pela voltagem aplicada ao prisma EO.
- c) moduladores de fase, nos quais a luz transmitida através de uma placa transparente de índice de refração controlável, tem uma mudança de fase controlável.
- d) célula de Pockels, onde o material EO está entre dois polarizadores cruzados e ao aplicar o campo a luz muda de plano de polarização e consegue atravessar o polarizador de saída.

Estes dispositivos são úteis para comunicações e processamento óptico de sinais .

A dependência do índice de refração com o campo elétrico aplicado pode ter duas formas:

1) Se o índice de refração muda proporcionalmente ao campo elétrico aplicado, temos o efeito conhecido como efeito **eletro-óptico linear** ou efeito **Pockels**.

2) Se o índice de refração muda como o quadrado do campo elétrico aplicado, teremos o **efeito EO quadrático** ou **efeito Kerr**.

3.2 Resposta não linear do material.

Quando um meio é sujeito a um campo eléctrico intenso como o devido a um pulso intenso do laser, a resposta em polarização do material, supondo que a interação com o campo seja fraca comparada como as forças de união entre elétrons e núcleo, pode ser escrita como:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \{ \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} :: \mathbf{E}^3 + \dots \} \quad (3.1)$$

O término quadrático no campo \mathbf{E} descreve o primeiro efeito não linear, e o coeficiente $\chi^{(2)}$ que o relaciona com a polarização é chamado de susceptibilidade não linear de segunda ordem do meio, sendo um tensor de terceira ordem, e $\chi^{(3)}$ por sua parte descreve os processos de terceira ordem, sendo um tensor de ordem 4.

Podemos substituir a equação do campo na expansão da polarização, e usando apropriadas identidades trigonométricas:

$$\mathbf{E}(\mathbf{z}, t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t - \mathbf{kz}),$$

$$\mathbf{k} = \mathbf{n}_0 \omega / c$$

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \mathbf{E}_0 \cos(\omega t - \mathbf{kz}) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} \mathbf{E}_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2\mathbf{kz})] + \chi^{(3)} \mathbf{E}_0^3 \left[\frac{3}{4} \cos(\omega t - \mathbf{kz}) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t - 3\mathbf{kz}) \right]$$

$$(3.2)$$

sendo n_0 o índice de refração linear e k a constante de propagação no material.

A equação acima mostra a presença de novos componentes em frequência devido a polarização não linear. O termo de segunda ordem dá uma contribuição independente da frequência, assim como um termo à frequência 2ω . O primeiro sugere que uma polarização DC. deve aparecer num material não linear de segunda ordem quando ele é irradiado. A contribuição para $\chi^{(2)}$ pode vir só de meios não centrosimétricos e as contribuições de $\chi^{(3)}$ vem de qualquer meio independente da simetria.

As propriedades ópticas de um material não linear de segunda ordem podem ser modificadas na presença de um campo eléctrico (\mathbf{E}) DC. ou alterno de baixa frequência. Longe das ressonâncias eletrônicas, este efeito resulta numa mudança do índice de refração proporcional ao campo eléctrico, e este fenômeno se chama efeito eletro-óptico linear ou efeito Pockels. Podemos expressar esta relação entre campo \mathbf{E} e índice de refração não linear n , em termos das susceptibilidades não lineares. Re-

escrevendo o campo total, como soma do elétrico com o óptico, e substituindo esse campo na equação da polarização.

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\omega) &= \chi_{\text{eff}}(\mathbf{E} + \mathbf{E}_0 \cos(\omega t - kz)) \\ n^2(\omega) &= 1 + 4\pi\chi_{\text{eff}} = 1 + 4\pi[\chi^{(1)} + 2\chi^{(2)}\mathbf{E} + 3\chi^{(3)}\mathbf{E}^2 + \frac{3}{4}\chi^{(3)}\mathbf{E}_0^2] \end{aligned} \quad (3.3)$$

O índice de refração para a frequência ω pode ser escrito como

$$\begin{aligned} n(\omega) &= n_0(\omega) + n_1\mathbf{E} + n_2\mathbf{E}^2 + n_2(\omega)\mathbf{I}(\omega) \\ \mathbf{E}_0^2 &= 8\pi\mathbf{I}(\omega) / c\mathbf{n} \\ n_1 &= \frac{4\pi\chi^{(2)}}{n_0}; n_2 = \frac{6\pi\chi^{(3)}}{n_0}; n_2(\omega) = \frac{12\pi\chi^{(3)}}{cn_0} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Onde o primeiro termo n_1 corresponde ao efeito eletro-óptico linear, o segundo ao efeito eletro-óptico quadrático, também chamado efeito Kerr, e o último ao efeito Kerr óptico.

O efeito EO foi muito estudado em cristais orgânicos e filmes poliméricos sendo uma das aplicações mais importantes destes materiais.

3.3 Princípios de eletro-óptica

a) Efeito Pockels e efeito Kerr.

O índice de refração de um meio EO é uma função $n(\mathbf{E})$ do campo elétrico aplicado \mathbf{E} , e esta função pode ser expandida em séries de Taylor no entorno de $\mathbf{E} = 0$,

$$\mathbf{n}(\mathbf{E}) = n_0 + n^1\mathbf{E} + n^2\frac{\mathbf{E}^2}{2} + \dots, \quad (3.5)$$

onde os coeficientes da expansão são $n_0 = n(0)$, $n^1 = (dn/d\mathbf{E})|_{\mathbf{E}=0}$, $n^2 = (d^2n/d\mathbf{E}^2)|_{\mathbf{E}=0}$

Por razões discutidas a seguir, se acostuma a escrever a equação (3.5) em função de dois coeficientes, r e s , $r = -2n^1/n_0^3$, $s = -n^2/n_0^3$, conhecidos como coeficientes eletro-ópticos, e assim:

$$\mathbf{n}(\mathbf{E}) = n - \frac{1}{2}r\mathbf{n}^3\mathbf{E} - \frac{1}{2}s\mathbf{n}^3\mathbf{E}^2 + \dots \quad (3.6)$$

É conveniente escrever uma expressão para a impermeabilidade eléctrica η em função do campo eléctrico, já que esse parâmetro é útil para descrever meios anisotrópicos:

$$\eta = \epsilon_0 / \epsilon = 1 / \mathbf{n}^2,$$

$$\Delta\eta = (d\eta / d\mathbf{n})\Delta\mathbf{n} = \left(-\frac{2}{\mathbf{n}^3}\right)\left(-\frac{1}{2}\mathbf{r}\mathbf{n}^3\mathbf{E} - \frac{1}{2}\mathbf{s}\mathbf{n}^3\mathbf{E}^2\right) = \mathbf{r}\mathbf{E} + \mathbf{s}\mathbf{E}^2. \quad (3.7)$$

$$\eta(\mathbf{E}) \approx \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon}\right)_{\mathbf{E}=0} + \mathbf{r}\mathbf{E} + \mathbf{s}\mathbf{E}^2$$

onde $\eta = \eta(0)$ Os coeficientes $\mathbf{E}\mathbf{O}$ r e s são simplesmente os coeficientes de proporcionalidade dos dois termos de $\Delta\eta$ com E e E^2 , sendo que os valores dos coeficientes dependem da direcção do campo eléctrico aplicado e da polarização da luz.

Em muitos materiais, como é o caso dos polímeros considerados neste trabalho, o terceiro termo da equação (3.6) é muito pequeno. Portanto:

$$\mathbf{n}(\mathbf{E}) = \mathbf{n} - \frac{1}{2}\mathbf{r}\mathbf{n}^3\mathbf{E}. \quad (3.8)$$

Os cristais mais comuns usados em células de Pockels são, LiNbO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP), KH_2PO_4 (KDP), LiTaO_3 , e CdTe .

Se o material é centro simétrico, como no caso de gases e líquidos e cristais cúbicos, $\mathbf{n}(\mathbf{E})$ deve ser uma função de simetria par, já que deve ser invariante ao reverter o campo ($\mathbf{n}(-\mathbf{E}) = \mathbf{n}(\mathbf{E})$), o que implica $r=0$. Nos materiais centro-simétricos o efeito $\mathbf{E}\mathbf{O}$ é, portanto, devido ao termo com efeito $\mathbf{E}\mathbf{O}$ quadrático ou Kerr (valores típicos, $s = 10^{-18}$ a $10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$).

b) Moduladores e chaves $\mathbf{E}\mathbf{O}$ baseados no efeito Pockels

3.4 Moduladores de fase.

Quando um feixe de luz atravessa um meio Pockels de comprimento L que tem um campo aplicado, experimenta uma defasagem $\Delta\varphi = \mathbf{n}(\mathbf{E})\mathbf{k}_0L = 2\pi\mathbf{n}(\mathbf{E})L / \lambda_0$ onde λ_0 é o comprimento de onda no espaço livre, e assim:

$$\varphi = \varphi_0 - \pi \frac{rn_0^3 EL}{\lambda_0}, \quad (3.9)$$

$$\varphi_0 = 2\pi n_0 L / \lambda_0,$$

Nos dispositivos EO, o campo elétrico é obtido aplicando-se uma voltagem V em eletrodos separados por uma distância d , e a equação (3.9) pode ser reescrita como

$$\varphi = \varphi_0 - \pi \frac{V}{V_\pi},$$

onde

(3.10)

$$V_\pi = \frac{d\lambda_0}{Lrn_0^3},$$

Assim, pode-se modular a fase de uma onda óptica, variando-se a voltagem V aplicada através do material que é atravessado pela luz. Este parâmetro V_π , conhecido como voltagem de meia onda, é a voltagem necessária para produzir uma mudança de π . depende das propriedades do material (n e r), do comprimento de onda e da relação d/L .

O campo elétrico pode ser aplicado na direção perpendicular à direção de propagação da luz (modulador transversal), como na nossa geometria ou paralelo a essa direção (modulador longitudinal). O valor do coeficiente r depende das direções de propagação e do campo aplicado já que o material é anisotrópico. Valores típicos de V_π/d são de 1 a vários quilovolts/cm para moduladores longitudinais e de centenas de volts/cm para os moduladores transversais.⁽¹¹⁰⁻¹²⁴⁾

A velocidade em que opera um modulador está limitada por efeitos de capacidade elétrica e pelo tempo de trânsito da luz através do material. Se o campo elétrico $E(t)$ varia dentro do tempo de trânsito da luz $T \approx n_0 L/c$, a onda óptica que viaja estará sujeita a campos elétricos diferentes quando atravessa o cristal. Moduladores "bulk" comerciais geralmente operam até 1 GHz. Um método para reduzir este tempo é aplicar a voltagem em um extremo do cristal, no entanto que o eletrodo serve como linha de transmissão. Se a velocidade de propagação da onda elétrica é igual à da onda óptica, os efeitos de tempo de trânsito podem ser eliminados. Moduladores comercialmente disponíveis que utilizam este conceito operam até 20 GHz.

Moduladores EO também podem ser construídos como dispositivos ópticos integrados.

No capítulo 7 discutiremos moduladores na forma de guia de onda que é o objetivo final do projeto Telebrás-Unicamp.

3.5 Retardadores de onda dinâmicos

Um meio anisotrópico têm dois modos normais linearmente polarizados que se propagam com velocidades diferentes, $c_o/n_1, c_o/n_2$. Se o meio exibe efeito Pockels, em presença de um campo estático E , os índices de refração se modificarão de acordo com a equação (3.8), :

$$\begin{aligned} n_1(\mathbf{E}) &\approx n_1 - \frac{1}{2} r_1 n_1^3 \mathbf{E} \\ n_2(\mathbf{E}) &\approx n_2 - \frac{1}{2} r_2 n_2^3 \mathbf{E} \end{aligned} \quad (3.11)$$

onde r_1 e r_2 são os coeficiente EO. Após propagar-se por uma distância L , os dois modos têm um com respeito ao outro um retardo de fase dado por :

$$\Gamma = \mathbf{k}_o [n_1(\mathbf{E}) - n_2(\mathbf{E})] L = \mathbf{k}_o (n_1 - n_2) L - \frac{1}{2} \mathbf{k}_o (r_1 n_1^3 - r_2 n_2^3) \mathbf{E} L. \quad (3.12)$$

Se E é obtida aplicando uma voltagem V entre as duas superfícies do meio separadas por uma distância d , podemos rescrever:

$$\Gamma = \Gamma_o - \pi \frac{V}{V_\pi}, \quad (3.13)$$

sendo Γ_o o retardo em ausência de campo elétrico e V_π a voltagem aplicada necessária para obter um retardo de fase em π , é dada por

$$V_\pi = \frac{d}{L} \frac{\lambda_o}{(r_1 n_1^3 - r_2 n_2^3)} \quad (3.14)$$

A equação (3.13) indica que o retardo de fase está linearmente relacionado com a voltagem aplicada, e o meio serve como um retardador de onda dinâmico, controlável eletricamente.

3.6 Moduladores de intensidade: Uso de um modulador de fase em um interferômetro.

O retardo *em se* não afeta a intensidade de um feixe de luz, porém um modulador de fase instalado em um braço de um interferômetro pode funcionar como um modulador de intensidade. A figura (3.1) ilustra um interferômetro Mach-Zehnder.

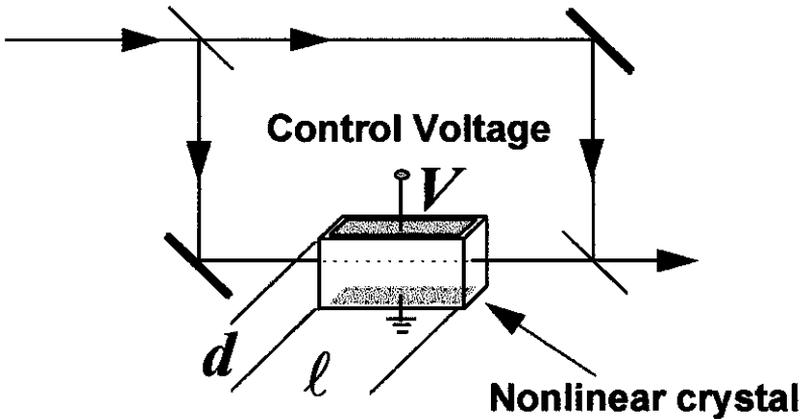


Figura 3.1. modulador de intensidade que consiste em um modulador de fase colocado em um braço de um interferômetro Mach-Zehnder.

Se o divisor de feixe divide igualmente a potência incidente, a intensidade transmitida está relacionada com a incidente por:

$$I = \frac{1}{2} I_1 + \frac{1}{2} I_1 \cos \varphi = I_1 \cos^2 \frac{\varphi}{2} \quad (3.15)$$

onde $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$, é a diferença de fase sobre a luz quando passa pelos dois braços do interferômetro. A transmitância do interferômetro é $T = \frac{I}{I_1} = \cos^2(\varphi/2)$.

Devido à presença do modulador de fase estar num braço, teremos que $\varphi_1 = \varphi_{10} - \pi V / V_\pi$, de forma que φ é controlado pela voltagem aplicada V de acordo com a relação linear $\varphi = \varphi_0 - \pi V / V_\pi$, $\varphi_0 = \varphi_{10} - \varphi_2$.

A transmitância do dispositivo é função da voltagem aplicada.

$$T(V) = \cos^2 \left(\frac{\varphi_0}{2} - \frac{\pi V}{2V_\pi} \right) \quad (3.16)$$

O dispositivo pode ser operado como um modulador linear em intensidade ajustando a diferença de caminho óptico tal que $\varphi_0 = \pi$ operando na região linear, entorno de $T=0.5$, (ou alternativamente $\varphi_0 = 3\pi$ ou qualquer múltiplo ímpar de π). Neste caso $T(0)=1$ e $T(V_\pi)=0$; ou seja o modulador chaveia acendendo e apagando a luz assim que V muda de 0 a V_π . Este processo no qual se escolhe o ponto de operação em $\varphi_0 = \pi$ se denomina "bias óptico". Na seção 4.1 mostraremos um exemplo concreto de "bias" óptico. Moduladores de intensidade de 40 GHz foram já desenvolvidos.⁽¹¹⁵⁾

3.7 Modulador de amplitude em guia de onda

Podemos unir um interferômetro de Mach-Zender e um modulador EO de fase, por meio de guias de onda, como vemos na Fig. 3.2.

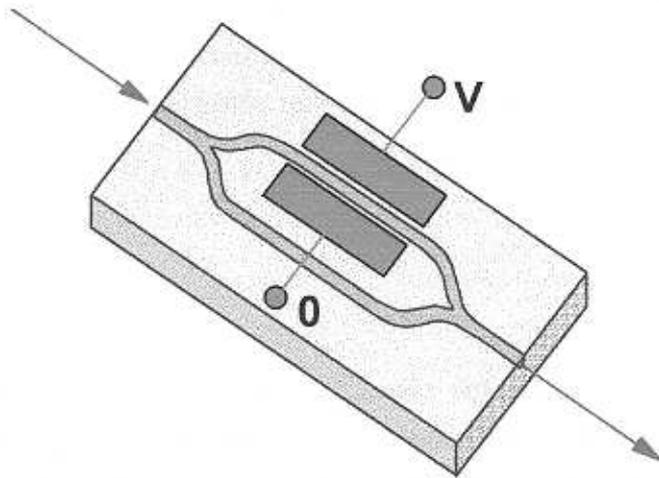


Figura 3.2. Chave óptica consistente em um modulador de intensidade.

Outro dispositivo de óptica integrada interessante é o **acoplador direcional**, onde dois guias de onda de materiais EO correm paralelos e estão separados por uma distância da ordem do comprimento de penetração da onda evanescente. Aplicando então uma voltagem muda-se o acoplamento da onda evanescente. Luz lançada em um dos guias pode então ser acoplada no segundo guia, dependendo da voltagem aplicada.

3.8 Propagação em meios EO.

Em geral, a propagação de luz em meios anisotrópicos é caracterizada por uma construção geométrica denominada elipsóide de índices, que é a representação geométrica do tensor impermeabilidade ($\eta = \epsilon_0 \epsilon^{-1}$).

$$\sum_{ij} \eta_{ij} x_i x_j = 1, \quad (3.17)$$

$i, j = 1, 2, 3$

onde $\eta_{ij} = \eta_{ji}$, são os elementos do tensor de impermeabilidade. O elipsóide de índices pode ser usado para determinar a polarização e os índices de refração n_a e n_b dos dois modos normais de uma onda que viaja em uma direção arbitrária. Isto se realiza desenhando um plano perpendicular à direção de propagação (\bar{k}) que passa através do centro do elipsóide. A sua interseção com o elipsóide é uma elipse de eixos maior e menor que tem meio comprimento igual a n_a e n_b .

No caso de cristais uniaxiais o elipsóide tem simetria de revolução em torno do eixo óptico (eixo z):

$$\frac{x^2 + y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} = 1, \quad (3.17)$$

Os modos normais neste caso correspondem a ondas polarizadas perpendicular (onda ordinária, índice de refração n_o) e paralela (onda extraordinária, índice de refração n_e), respectivamente, ao eixo óptico. O índice de refração da onda extraordinária depende do ângulo θ entre k e o eixo z e vem dada por:

$$\frac{1}{n^2(\theta)} = \frac{\text{sen}^2(\theta)}{n_o^2} + \frac{\text{cos}^2(\theta)}{n_e^2} \quad (3.18)$$

3.9 Efeito Pockels

Quando se aplica um campo elétrico estático \mathbf{E} (E_1, E_2, E_3) a um cristal, os elementos do tensor η ficam alterados de tal forma que cada um dos nove elementos do tensor são função das componentes do campo. Uma vez que conhecemos a função η_{ij} (\mathbf{E}), podemos determinar o nosso elipsoide de índices se expandimos em série de Taylor perto de $\mathbf{E}=0$, temos

$$\eta_{ij}(\mathbf{E}) = \eta_{ij} + \sum_k r_{ijk} E_k$$

$$i, j, k = 1, 2, 3, \quad (3.19)$$

$$\eta_{ij} = \eta_{ij}(0), r_{ijk} = \partial \eta_{ij} / \partial E_k$$

Esta equação é a generalização da equação (3.7), na qual r é substituída por $3^3=27$ coeficientes $\{r_{ijk}\}$.

Devido a que η é simétrico, $\eta_{ij}=\eta_{ji}$, r como s são invariantes frente a permutações dos índice i e j , e também k e l no caso de s . Assim teremos 6 e não 9 elementos independentes de r . Usamos como convenção um índice somente $l=1,2,\dots,6$ em lugar do par de índices (i,j) . Assim, teremos r expressada por uma matriz de 6×3 elementos.

A simetria do cristal também é importante. Quando um polímero amorfo que contem espécies dipolares é sujeito a um campo elétrico forte, é induzido um eixo polar (eixo 3), paralelo à direção do poling. Este é um eixo que tem um número infinito de planos especulares. Esta classe de simetria é geralmente designada como ∞mm . Um tensor óptico de um meio com esta simetria coincide em forma com o tensor correspondente para cristais com simetrias $4mm$ e $6mm$. Em particular, o tensor eletro-óptico tem a seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{23} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{42} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

No caso da simetria ∞mm , longe das ressonâncias, devido a simetria do meio, $r_{13} = r_{23}$ e $r_{42} = r_{51}$, com a suposição de um meio EO sem dispersão ^(13, 56), para o qual se satisfaz a simetria de Kleinman, os índices $r_{23} = r_{42} = r_{51}$, por tanto temos duas componentes independentes que são paralela e perpendicular respectivamente, ao eixo polar respectivamente: $r_{//} = r_{33}$ e $r_{\perp} = r_{13}$.

3.10 Ordem Induzido pelo Campo Externo (Poling).

Os coeficientes EO podem ser escritos em termos das propriedades moleculares do cromóforo em função das funções de Langevin de ordem i ⁽⁵⁶⁾:

$$\begin{aligned}
r_{33} &= \frac{-2N}{n_e^4 V} f_z^w f_z^w f_z^{ac} \beta_{zzz} L_3(\mathbf{p}) \\
r_{13} &= \frac{-2N}{n_0^4 V} f_x^w f_x^w f_z^{ac} \beta_{zzz} \left\{ \frac{1}{2} [L_1(\mathbf{p}) - L_3(\mathbf{p})] \right\}
\end{aligned} \tag{3.21}$$

sendo \mathbf{p} um fator adimensional:

$$\mathbf{p} = \frac{f^{dc} \mu E_z}{k T_p} \tag{3.22}$$

com μ o momento dipolar molecular, E_z o campo macroscópico aplicado de poling e T_p a temperatura de poling e f^{dc} e um factor de campo local que pode ser descrito pela equação de Onsager sendo f^o um fator de campo para frequencias opticas que pode ser descrito pela equação de Lorentz. As funções de Langevin descrevem o alinhamento inducido pelo poling.

Assim podemos correlacionar termodinamicamente os coeficientes EO:

$$\mathbf{A} = \frac{r_{13}}{r_{33}} \approx \frac{1}{2} \left[\frac{L_1(\mathbf{p})}{L_3(\mathbf{p})} - 1 \right] \tag{3.23}$$

sendo que para campos de poling baixos como os que usamos nas experiencias, o valor de $A=1/3$.

No próximo capítulo aplicaremos estes conceitos a nossa configuração.

Capítulo 4

4. Medidas do coeficiente Eletro-óptico (EO)

4.1 Sistema usado para medir o coeficiente EO r_{33}

As medidas de coeficiente EO em filmes poliméricos podem ser realizadas de diversas formas, mas o princípio geral é permitir que a luz se propague sobre alguma distância bem definida e comparar a mudança de fase induzida pelo campo elétrico para os componentes polarizados nas direções perpendicular e paralela ao eixo polar. Se requer luz coerente, com controle sobre a polarização e um método para analisar a quantidade de defasagem induzida pelo campo aplicado.

A Fig. 4.1 nos mostra o sistema montado para medição do coeficiente EO por transmissão de luz nas amostras poliméricas.

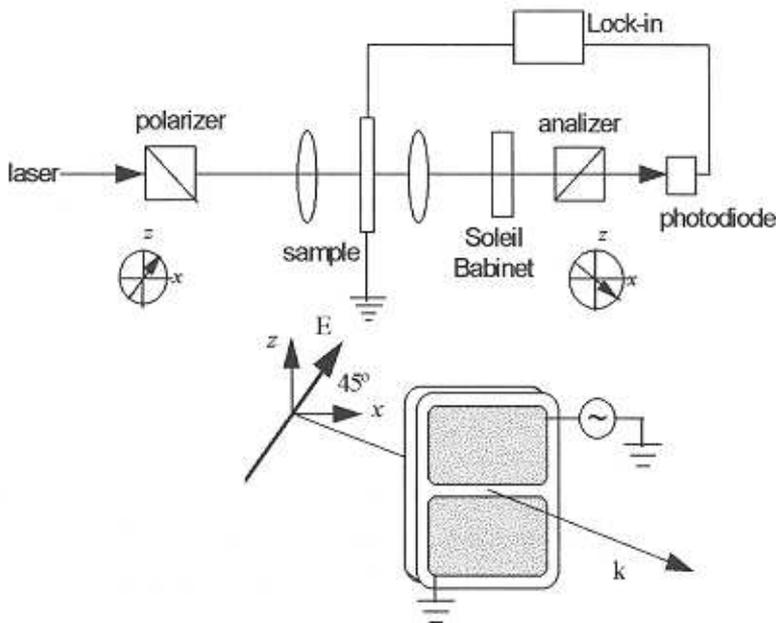


Fig. 4.1. Sistema para medição do coeficiente EO. O campo aplicado está na direção polar (z) e é modulado a uma frequência Ω e a espessura da amostra é l .

Nas medidas do coeficiente EO por transmissão de luz usamos como fonte de luz um laser de HeNe, operando em 632,8 nm. Um polarizador deixa passar luz polarizada a 45° com respeito ao eixo c (z) do polímero. A luz se propaga na direção y

perpendicularmente ao eixo z, que é eixo de poling da amostra. O feixe é focalizado usando uma lente objetiva de microscópio (10x) tal que o diâmetro do feixe seja menor que a abertura entre eletrodos (25 μm).

O laser passa por um compensador de Soleil-Babinet e por um analisador cruzado respeito do primeiro polarizador (-45°). O sinal modulado é detectado por um fotodiodo, e a sua amplitude medida num amplificador Lock-In. As medidas de mudança de fase induzidas pelo campo senoidal, são realizadas usando como referência o oscilador interno do Lock-In de frequência fixada em 1kHz. Antes de passar pela primeira lente, parte do feixe foi desviado (usando um divisor de feixe) para um outro detector. Este sinal, modulado por outro chopper a frequência baixa (50 Hz) e detectado por outro Lock-In, serve como referência para compensar eventuais flutuações da potência do laser incidente na amostra.

O Soleil Babinet converte a luz linearmente polarizada em circularmente polarizada e induz um desfasamento de $\pi/2$. Desta forma obtemos máxima sensibilidade, permitindo uma resposta linear, como podemos ver na Fig. 4.2.

Chamemos ϕ a diferença de fase óptica entre o raio ordinário e extraordinário, que viajam através da amostra de comprimento l e o compensador,

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{n}_e - \mathbf{n}_o)l + \Delta\phi_1 + \Delta\phi_2 \quad (4.1)$$

onde o primeiro termo representa a defasagem devida a birrefringência na amostra, o segundo $\Delta\phi_1$ é a diferença de fase devida ao compensador e $\Delta\phi_2$ representa a defasagem devida ao efeito eletro-óptico. A intensidade de luz após o analisador é dada por:

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_0(1 - \cos\phi) / 2 = \mathbf{I}_0 \sin^2(\phi/2) \quad (4.2)$$

\mathbf{I}_0 é a intensidade da luz após o polarizador (supondo que não tem perdas ópticas no sistema). O compensador deve ser ajustado para produzir 50% de transmissão imediatamente depois do analisador ("bias" óptico), sem campo aplicado. Neste caso,

$$\frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{n}_e - \mathbf{n}_o)l + \Delta\phi_1 = \frac{1}{2}(2\mathbf{m} + 1)\pi$$

$$\mathbf{m} = 0, 1, 2, \dots$$

e a equação 4.2 resulta:

$$I = \frac{I_0}{2} (1 + \sin \Delta\Phi_2) \quad (4.3)$$

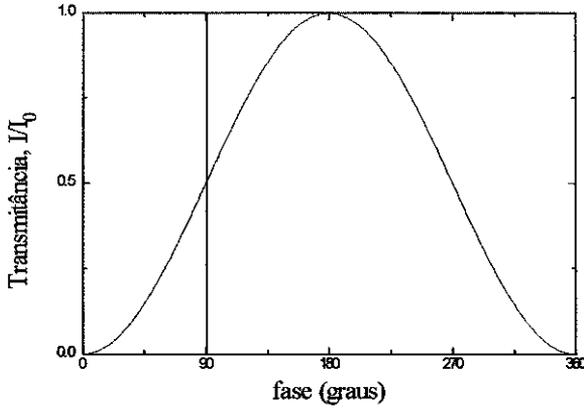


Fig. 4.2 Efeito do "bias" óptico (desfasamento em $\pi/2$) induzido pelo compensador de Soleil Babinet.

Para o caso do efeito eletro-óptico linear, se uma voltagem moduladora da forma $V = V_0 \sin(\Omega t)$ é aplicada através dos eletrodos, a mudança de fase induzida será também da forma $\Delta\phi_2 = \Delta\phi_2^0 \sin(\Omega t)$. A mudança na intensidade de luz transmitida pode ser achada a partir da equação 4.3, e expandindo o seno de uma função senoidal com funções de Bessel, ímpares ⁽²⁾.

$$\begin{aligned} & (-1)^{m+1} 2[J_1(\Delta\phi_2^0) \sin(\Omega t) + J_3(\Delta\phi_2^0) \sin(3\Omega t) + \dots] \\ \sin(\Delta\phi_2^0 \sin \Omega t) &= 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n-1}(\Delta\phi_2^0) \sin\{(2n-1)\Omega t\} = \\ &= 2J_1(\Delta\phi_2^0) \sin \Omega t + 2J_3(\Delta\phi_2^0) \sin(3\Omega t) + \dots \end{aligned} \quad (4.4)$$

Em primeira aproximação para detecção da frequência pode ser escrito como

$$2(I/I_0) \approx 1 + (-1)^{m+1} \Delta\phi_2^0 \sin(\Omega t) \quad (4.5)$$

Ao aplicar-se uma voltagem V modulada, se induz uma birefringência no material que resulta em um retardo de fase de uma componente linearmente polarizada, relativa a outra, causando modulação na intensidade observada pelo fotodetector e

amplificada pelo Lock-In. A modulação na intensidade observada pelo fotodetector e amplificada pelo Lock-in, dividida pelo sinal DC no detector, (proporcional a I_0), $\Delta I/I_0$, deve se proporcional a defasagem $\Delta\phi_0^2$. Este retardo é relacionado aos coeficientes EO do filme polado, r_{13} e r_{33} da seguinte forma:

$$\Delta\phi_2 = \frac{\pi}{\lambda} (\mathbf{n}_e^3 r_{33} - \mathbf{n}_o^3 r_{13}) \mathbf{E}_z l \quad (4.6)$$

Onde λ é o comprimento de onda da luz, l é a espessura do polímero, por onde passa a luz, e E_z é a amplitude do campo senoidal aplicado ao longo do eixo z que é o eixo do poling da amostra, $E_z = V/d$ (d distância entre os electrodos).

Para baixos campos de poling, (menores que 1 MV/cm), os índices n_e e n_o , são iguais, e usando campos baixos de poling, (Cap.3, equação 3.23) $r_{33} = 3 r_{13}$, (107, 28, 13) e assim a equação 4.6 se reduz a:

$$r_{33} \cong \frac{3I\lambda d}{2I_0\pi l V n^3} \quad \mathbf{n} = \mathbf{n}_o \approx \mathbf{n}_e \quad (4.7)$$

Esta é a equação que utilizamos para determinar o coeficiente eletro-óptico.

4.2 Resultados obtidos

Para o cálculo do coeficiente r_{33} usando a equação 4.7 utilizamos o índice de refração medido da forma explicada no Capítulo 2, $n = 1,63$, $\lambda = 0,633 \mu\text{m}$, o espaçamento entre electrodos $d = 25 \mu\text{m}$ e a espessura média de $6,5 \mu\text{m}$. O valor rms de V variou entre 1 e 10,6 V. Usamos um detector PIN-10/541, de Si, $r = 0,31 \text{Amp./W}$ para o HeNe, $\lambda = 633 \text{nm}$, e $r = 0,38 \text{amp/W}$ para 800nm. O detector têm uma resistência em paralelo de $R = 101,8 \text{K}\Omega$. O spot do laser na amostra, é de $6.44 \mu\text{m} = w_0$.

Medimos a intensidade de luz depois de atravessar a amostra usando o detector acoplado ao Lock-In usando um chopper. Para conhecer a intensidade do laser de HeNe sobre as amostras precisamos medir o fator de conversão da leitura do LI, que variava entre 4 e 70 mV. Calculamos a potência P com os dados da resistência acoplada ao detector, $P = V / Rr$, e assim obtemos a intensidade de luz na saída do detector: $I = P / \pi\omega_0^2$. Para conhecer a intensidade de luz que incide sobre a amostra, devemos multiplicar o valor anterior de I por um fator 3, valor achado experimentalmente colocando o detector no lugar da amostra.

Verificamos a linearidade entre o sinal EO medido e o campo elétrico aplicado. O erro estimado em medidas absolutas de r_{33} é de 20 %, devido principalmente a incerteza na espessura dos filmes e irregularidades nas linhas de campo (efeitos de borda).

4.2.1 Dependência do coeficiente EO com o campo de orientação (poling)

A figura 4.3 mostra o coeficiente EO r_{33} para as diversas amostras obtidas com voltagem de poling de 400, 500 e 600V (0,16, 0,20 e 0,24 MV/cm respectivamente).

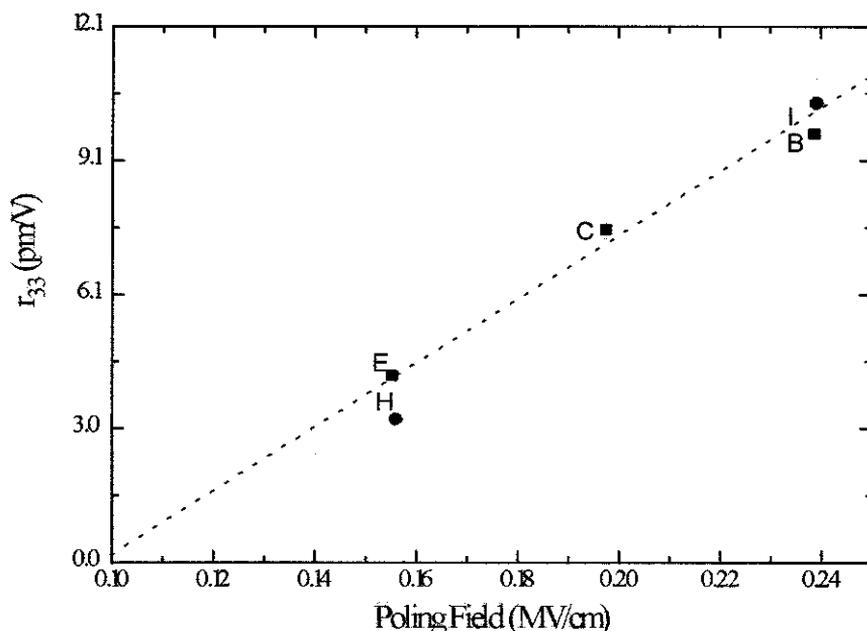


Figura 4.3 Coeficiente EO r_{33} como função do campo de poling. A letra do lado de cada ponto identifica a amostra segundo a tabela 2.I. Os quadrados representam amostras com tratamento e os círculos, amostras sem tratamento após orientação.

A figura 4.3 mostra que o coeficiente EO aumenta proporcionalmente com o campo de poling, E_p . Este é comportamento esperado para valores pequenos de E_p . Para valores altos de E_p é de se esperar uma saturação, quando todas as moléculas com os cromóforos ficam alinhadas. Podemos dizer que para nossas amostras, ainda não se atingiu o ponto de saturação do processo de alinhamento dos dipolos com o campo aplicado (o máximo campo aplicado foi de 0,24 MV/cm). Aumentando-se o campo para valores maiores que 0,24MV/cm em algumas amostras se observou ruptura dielétrica do material.

4.2.2 Dependência com a concentração do polímero na solução.

Comparando os coeficientes EO das amostras preparadas a partir de soluções com diferentes concentrações em peso de polímero observamos que r é maior para menores concentrações. Isto é exemplificado nos dados apresentados na tabela 4.II. Para o mesmo campo de poling, r_{33} é maior nas amostras com 15% de concentração na solução inicial.

Amostra	C (%)	r_{33} (pm/V)	t (dias)	V_p (Volts)
F	15	5.0	40	400
G	20	2.1	0	400
H	20	3.2	8	400
D	15	12	1	500
J	25	6.8	0	500

Tabela 4.I. Coeficiente eletro-óptico, r_{33} , medido para amostras confeccionadas a partir de soluções de diferentes concentrações em peso, C. A coluna t indica o tempo em dias após o processo de poling em que a medida de r_{33} foi realizada; V_p é a voltagem de poling.

O leitor não deve confundir a concentração de cromóforos na solução inicial com a concentração de cromóforos no filme final após a evaporação do solvente, que em todas as amostras é a mesma. O coeficiente EO é proporcional à concentração final e portanto deveria ser o mesmo para todas elas. Uma explicação plausível para os resultados da tabela 4.I é que em soluções mais concentradas exista uma não uniforme distribuição de cromóforos. As medidas de Raios-X feitas nas amostras, garantem a não existência de picos cristalinos, mas não detectam a presença de agregados de poucas moléculas.

Por outro lado, soluções mais concentradas são mais viscosas e não penetram bem no poço formado pelos eletrodos durante o processo de *spin coating*. Isto pode resultar num decréscimo do campo eléctrico que penetra no volume do polímero não linear, e portanto do valor do coeficiente EO medido. Este efeito pode contribuir na explicação mas não é suficiente para explicar quantitativamente as diferenças observadas na tabela 4.I. Para uma diminuição de r por um fator 2, o espaço (gap) de ar deveria ocupar uma fração considerável do espaço entre eletrodos (de fato, seria de tal tamanho que seria observável no microscópio).

4.3 Relaxação temporal do coeficiente EO

4.3.1 Polímeros de Cadeia lateral

A orientação molecular que resulta do processo de poling não é estável temporalmente devido a que esses sistemas não estão em equilíbrio termodinâmico. O decaimento do coeficiente EO com o tempo fornece um meio de estudo dos mecanismos de relaxação orientacional destes materiais e como estes são influenciados por determinados tratamentos durante a fabricação.

Quando o material é polarizado à temperatura T_p com campo elétrico E_p e a seguir é resfriado até à temperatura T_0 , onde o movimento dos dipolos é congelado, a polarização remanescente P_0 após remoção do campo elétrico é dada pela função de Langevin (16):

$$P_0 = \frac{U^2 E_p N_p \alpha_g}{KT_p} \quad (4.8)$$

Onde α_g é o fator geométrico que depende da rede (é 1/3 para rotação livre de dipolos), N_p é a concentração dipolar, U momento de dipolo e K é a constante de Boltzmann.

O tempo de relaxação do dipolo geralmente é descrito pela equação de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (4.9)$$

onde E e τ_0 são respectivamente, a energia de ativação que pode ser vista como a barreira potencial que o dipolo tem que superar antes da mudança de direção, e a frequência de relaxação natural.

Atualmente verifica-se que os processos de relaxação de diversos polímeros não são bem descritas pela equação de Arrhenius e sim pela equação⁽²⁰⁾:

$$\tau(T) = A(n)T^{-n} \exp\left(\frac{G^n}{KT}\right) \quad (4.10)$$

sendo G é a energia livre de Gibbs, onde o parâmetro n pode assumir valores entre 0 e 1 de acordo com o tipo de teoria de relaxação aplicada.

A relaxação orientacional é um processo que em temperatura ambiente pode demorar um tempo consideravelmente maior que o prazo razoável de uma tese de doutoramento. Limitados por esta premissa, não pretendemos nos aprofundar neste

assunto que, por outro lado é crucial para o projeto. A nossa contribuição foi a de montar um sistema experimental de medida de r_{33} que permitisse levantar dados suficientes para extrair conclusões sobre os mecanismos de relaxação. Nesta seção apresentamos dados levantados durante aproximadamente um ano (nas amostras mais velhas) que demonstram medidas consistentes. Apresentamos também métodos de ajustes dos dados com funções de relaxação conhecidas, que são utilizadas na literatura para a interpretação da física dos mecanismos envolvidos. Finalmente, no capítulo 5 apresentamos uma interpretação da relaxação diferente e que contradiz as interpretações convencionais de dados de relaxação.

Para estudos comparativos é conveniente representar não $r_{33}(t)$ mas o coeficiente normalizado $r_{33}(t)/r_{33}(0)$. Isto é ilustrado nas Fig. 4.4 e 4.5. Na fig. 4.4 vemos o comportamento EO de duas amostras a medida que passam dias da data em que foi polada. Os mesmos dados estão representados na fig. 4.5 em forma normalizada. Nas duas figuras traçamos curvas de ajuste com duas exponenciais decrescentes. Note como os processos de relaxação na representação normalizada aparecem na mesma escala vertical, facilitando sua visualização.

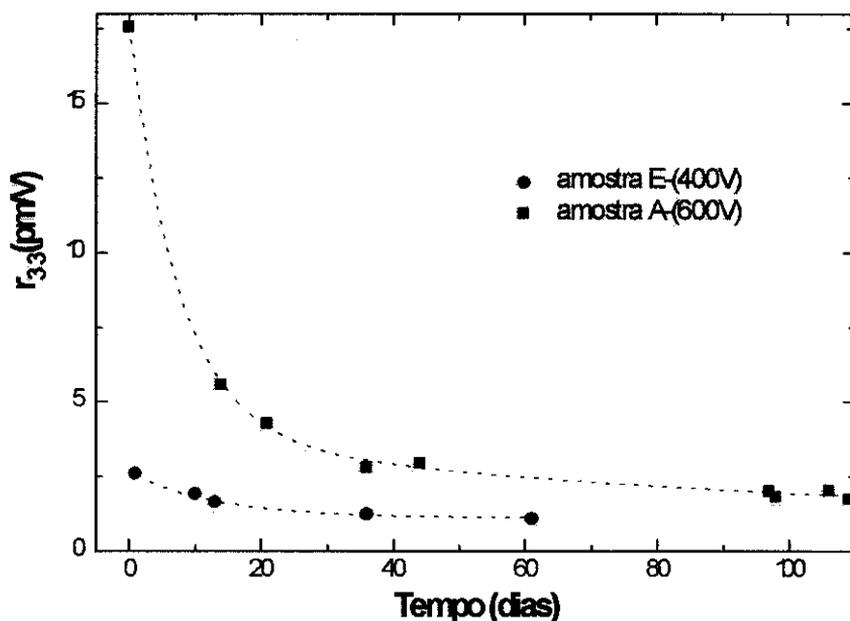


Fig. 4.4. Relaxação temporal do coeficiente r_{33} para as amostras A-E com tratamento, e campo de poling diferente.

Vemos que a dinâmica de relaxação, pode ser aproximada por um decaimento com dupla exponencial, com um tempo rápido e um outro lento. As amostras A e E têm qualitativamente o mesmo comportamento temporal apesar de ter valores absolutos diferentes.

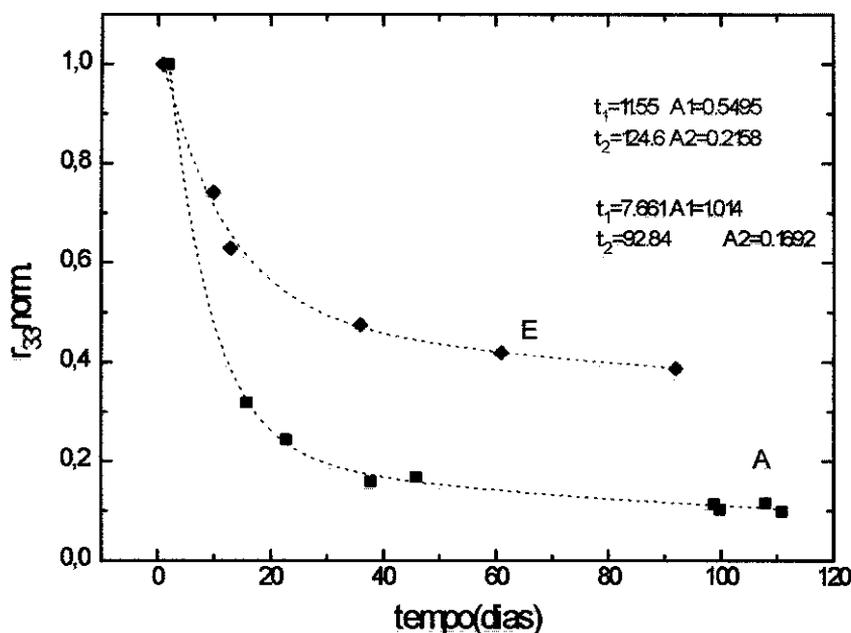


Fig. 4.5 Representação normalizada da relaxação temporal do coeficiente EO para amostras A e E. As linhas tracejadas representam ajustes dos dados experimentais com duplas exponenciais.

Os dados experimentais sugerem um comportamento na forma de uma expressão biexponencial:

$$\frac{r_{33}(t)}{r_{33}(0)} = A_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (4.11)$$

Onde τ_1, τ_2 são os tempos característicos de relaxação rápido e lento respectivamente. Os valores dos coeficientes para as amostras A e E estão indicados no requadro da Fig. 4.5. Notemos que a amostra com poling maior decai mais rapidamente do que a amostra E com poling menor. Isto sugere que amostras com maior alinhamento são mais instáveis.

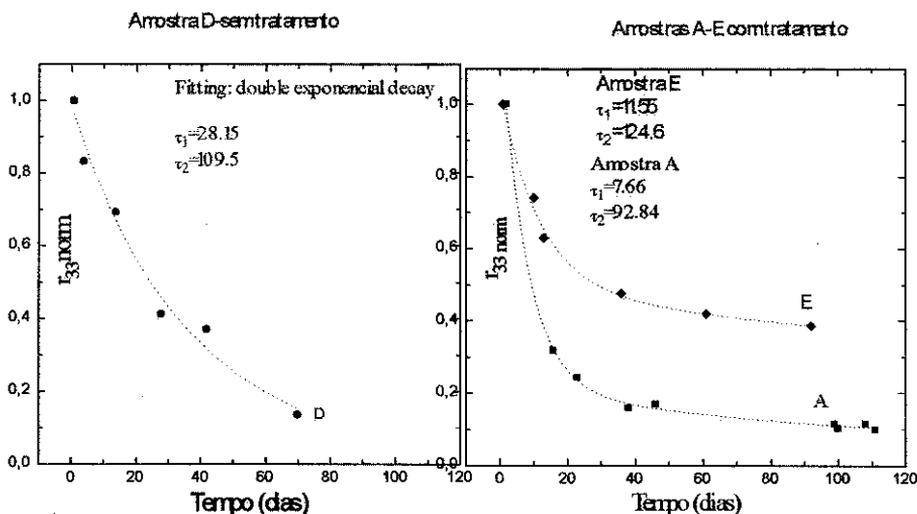


Fig. 4.6 Ajuste com dupla exponencial para a relaxação temporal do coeficiente EO normalizado comparando o decaimento com e sem tratamento pós-poling.

O ajuste com exponenciais foi utilizado por vários autores (Cardoso ⁽¹⁴⁾ e ref.), que pretendiam identificar um o dois mecanismos de relaxação independentes que todos os cromóforos teriam indistintamente, a saber, uma relaxação rápida devido à acomodação das cadeias poliméricas tentando minimizar o volume livre e uma relaxação mais lenta, sem mudança do volume livre devida à difusão rotacional. Além disto, quando uma parte do polímero relaxa, a acomodação da cadeia afeta a orientação de moléculas em outras partes vizinhas, dando lugar a efeitos cooperativos durante a relaxação. Uma forma simples de levar em consideração uma distribuição contínua de exponencial decrescente é a função exponencial alongada o Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) ⁽¹⁸⁾, e têm sido usada para ajuste do decaimento orientacional dos cromóforos em polímeros ⁽¹⁰⁸⁾.

Assim, usamos o ajuste com a exponencial alongada de Williams-Watt (KWW):

$$\frac{r_{33}(t)}{r_{33}(0)} = \exp\left[(-t/\langle\tau\rangle)^\beta\right] \quad (4.12)$$

$\langle\tau\rangle$ é o tempo de relaxação característico e β é um parâmetro com valores entre 0 e 1, que reflete a largura da distribuição de tempos de relaxação, assim quanto mais β se aproxima de zero, maior a distribuição de volume entorno do cromóforo, e quando mais se encontra perto de 1, a distribuição de volume livre é mais uniforme.

Podemos graficar os resultados obtidos tomando o logaritmo neperiano na equação 4.12:

$$\ln\{-\ln[r_{33}(t)/r_{33}(0)]\} = -\beta \ln\langle\tau\rangle + \beta \ln t \quad (4.13)$$

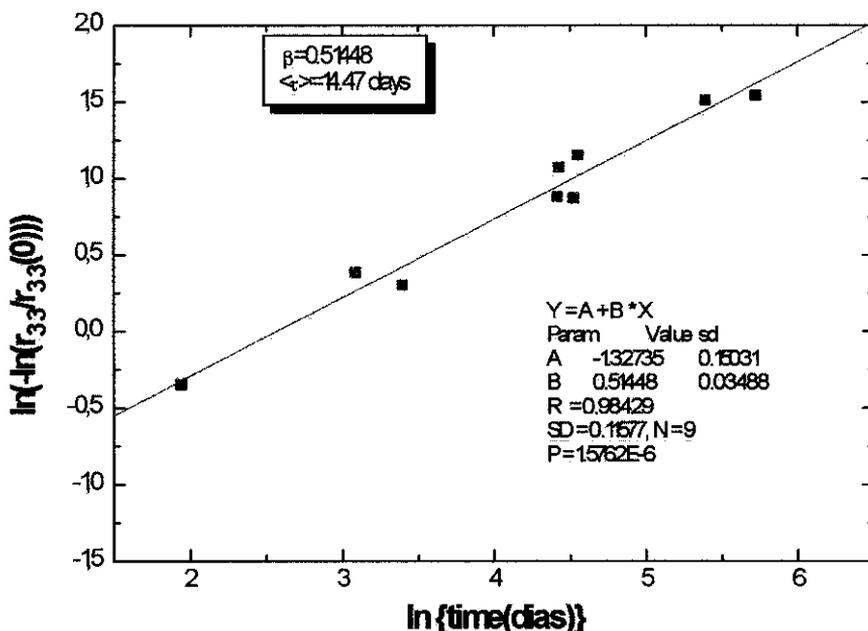


Fig. 4.7 Ajuste por exponencial alongada (KWW) para amostra A.

Na Figura 4.7 observamos os dados de relaxação do coeficiente EO normalizado ajustados método de exponencial alongada. Os valores obtidos para $\beta, \langle\tau\rangle$ foram de 0.51 e 15 dias respectivamente.

Comparemos agora os ajustes feitos sobre a amostra D. A fig., 4.8 mostra um ajuste biexponencial para a amostra D medido durante 70 dias. A exponencial dupla é útil em fornecer uma faixa de tempos de relaxação.

Como demonstram os dados apresentados na fig. 4.8, o decaimento do coeficiente r_{33} não depende do tratamento pós-poling mas somente da intensidade do campo elétrico usado para orientar as amostras. Este tratamento pode afetar a relaxação orientacional. Comparando as curvas da fig. 4.6 podemos dizer que existe um comportamento melhor para as amostras tratadas, que seguem um decréscimo exponencial e chegam a manter um valor de até 30 % do valor inicial de poling, a diferença da amostra sem tratamento na qual o valor cai a zero. Mas como é difícil de quantificar as diferenças com ajuste bi-exponencial, fizemos o ajuste de KWW, que é mostrado na fig. 4.8

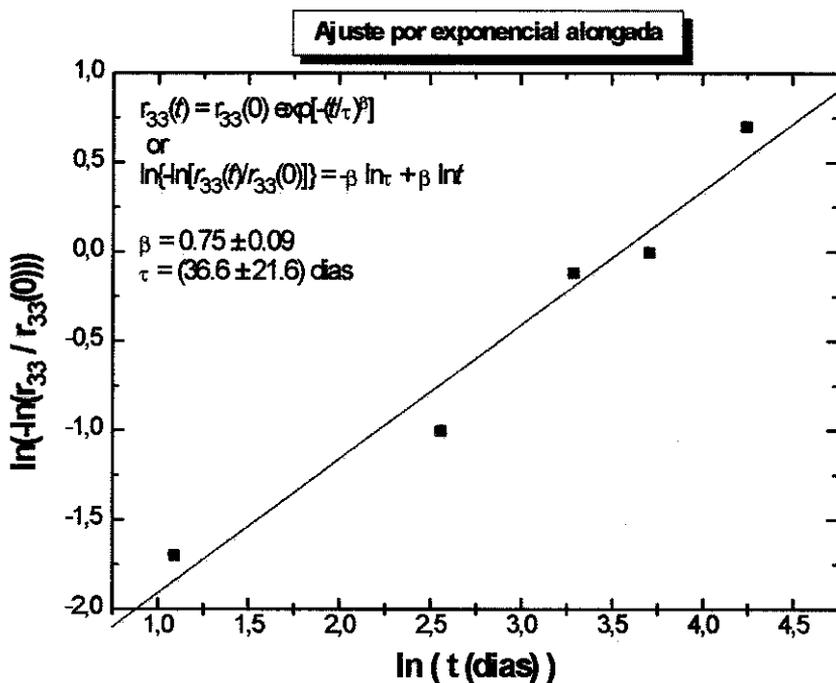


Fig. 4.8. Ajuste com a exponencial alongada (KWW) para a amostra D.

Comparando $\beta = 0,75$ para a amostra D, e $\beta = 0,51$ para a amostra A, significa que com o tratamento pós-poling aplicado nas amostras diminuiu a largura da distribuição de tempos de relaxação.

Vista com o ajuste pela dupla exponencial, na amostra D (não tratada) r_{33} decai a zero com constantes de tempo de 28 dias para a componente rápida da desorientação molecular e de 109 dias para a componente lenta. Nas amostras que tiveram tratamento r_{33} decai a 30% do valor inicial com constantes de tempo de 14 dias para a componente rápida e 124 dias para a lenta.

Uma forma de interpretar o efeito do tratamento aplicado às amostras é :

A componente rápida de relaxação está relacionada a uma acomodação das moléculas para minimizar o volume livre, entanto que a componente lenta é devida a usual relaxação térmica.

Nas amostras que foram tratadas, a orientação molecular está favorecida pelo campo de poling durante um tempo significativo do processo de acomodação das moléculas poliméricas. Por tanto, concluímos que o tratamento com campo de poling aumenta a estabilidade das moléculas orientadas. O ajuste de KWW deve ser utilizado para longos tempos de relaxação. Fazendo este ajuste para tempos de um ano, foi comprovado que este ajuste só servia para a amostra A, com tratamento,

indicando que um processo de vários tempos de relaxação é o que prevalece, com um volume de sítio equivalente para todos os cromóforos.

Outras amostras que tiveram diferente comportamento serão tratadas no Cap.7.

4.3.2 Relaxação temporal dos polímeros reticulados

Os novos polímeros reticulados, tipo poliuretano, que foram medidos, possuem várias vantagens como a de ter o máximo de absorção (380 nm) afastado do comprimento de onda do laser de HeNe (633nm) e a própria estrutura reticulada, (ver Cap.2) impede a movimentação do cromóforo limitando o decaimento orientacional. Na figura 4.9 podemos observar as medidas do coeficiente EO normalizado de um filme deste tipo de polímero, realizadas durante 6 meses.

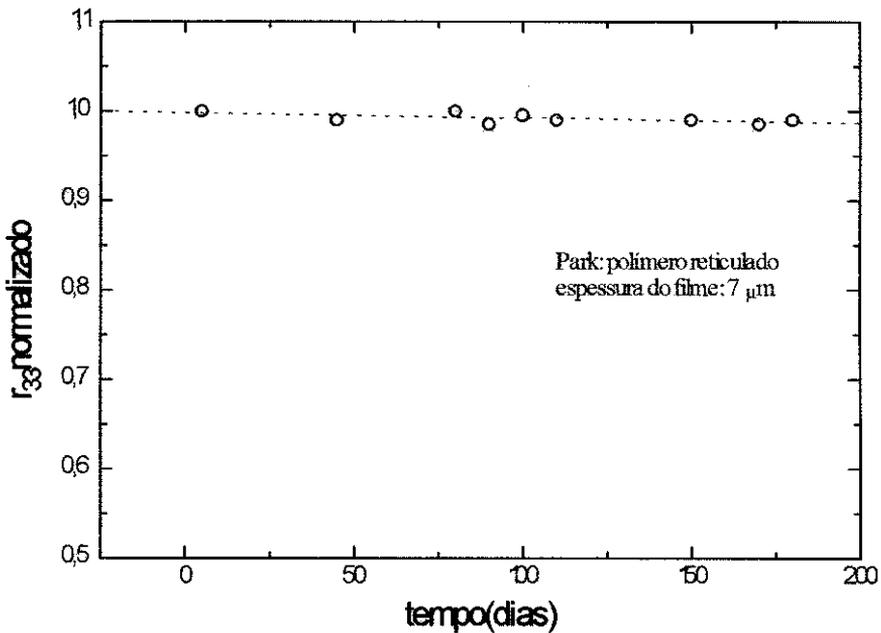


Fig. 4.9 Representação normalizada da relaxação temporal do coeficiente EO para uma amostras de polímero reticulado.

O filme tem 7,2 μ m de espessura e o coeficiente EO medido inicialmente para este material reticulado foi de 2.8 pm/V, sendo que a relaxação temporal do mesmo em seis meses de medidas, pode ser considerada nula dentro da precisão experimental. Usando o método de corona para orientar o filme, pode-se aumentar em mais de 10 vezes o valor do coeficiente EO, como já foi comprovado em medidas preliminares. Comprovamos a estabilidade temporal do material, que consideramos de grande perspectiva para uso em dispositivos .

Capítulo 5

5. Fotoisomerização

5.1 Introdução

Isomerização de azobenzenos, $trans \leftrightarrow cis$ foi estudado por primeira vez em 1937 (37). Rau (94-96) fez um estudo extensivo sobre isomerização onde mostrou que o mecanismo depende criticamente do comprimento de onda da excitação.

Derivados de azobenzeno, tais como o corante DR1, são materiais onde ocorre fotoisomerização. Neste processo, segundo Rau, as moléculas têm dois isômeros, *trans* e *cis*, que correspondem a diferentes energias. A rotação dos grupos entorno da ligação dupla é impedida devido à alta barreira energética, como indicado na Fig. 1.

Em geral a fase *trans* é a mais estável e à temperatura ambiente o material está maioritariamente nesta fase. Chama-se de processo de fotoisomerização a transformação da fase *trans* para *cis* provocada por absorção de luz envolvendo níveis eletrônicos excitados. O estado excitado decai para a fase de *cis*, (sem emissão de radiação para o azobenzeno). Para o azobenzeno "puro" dois mecanismos de fotoisomerização foram propostos: o primeiro envolve a rotação de um anel de benzeno entorno do eixo da ligação azo ($-N=N-$) e ocorre a partir da transição $\pi-\pi^*$. O segundo mecanismo envolve um estado intermediário linear e ocorre a partir da excitação $n-\pi^*$. O caminho preferido, para um dado comprimento de onda de excitação, depende da energia disponível no ambiente. Nas moléculas livres ou em fase líquida a rotação parece ser o caminho mais favorável energeticamente. Entretanto em meios condensados o volume livre disponível para a rotação é menor favorecendo o processo via inversão.

Em DR1, o espectro de absorção de luz visível é dominado por uma larga banda sem estrutura vibracional onde as transições $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ sobrepõem-se. Isso é indicativo de que os dois mecanismos, de rotação e inversão competem. Em DR1 os dois isômeros possuem alto momento dipolar a diferencia do azobenzeno onde o *trans* é apolar.

Usamos DR1 devido a que essas moléculas apresentam altas não linearidades ópticas devido a natureza conjugada da ligação química (são altamente polarizáveis). Quando aplicamos a PMMA funcionalizado com DR1, campo elétrico externo a temperatura perto da temperatura de transição vítrea do polímero, (poling) os cromóforos ficam orientados na direção do campo elétrico. Fazendo incidir luz de comprimento de onda na região de absorção do polímero funcionalizado, que possui um máximo de absorção em 490 nm, (como já vimos no espectro mostrado no Cap. 2),

as moléculas sofrem transição de fase, e o momento dipolar de uma fase para outra mudará de direção.

Na literatura se publicaram vários trabalhos como o de Fisher⁽³²⁾ em meio líquido e Akira⁽¹⁾ em filmes de Langmuir Blodgett. Para polímeros funcionalizados e dopados Loucif-Saibi, ⁽⁵⁷⁾ observou o decaimento do sinal de segundo harmônico, provocado pela luz incidente, descrevendo o processo como de irreversível para os funcionalizados e parcialmente reversível para os polímeros dopados. A reversibilidade do processo de fotoisomerização (nos materiais em que isso acontece) pode ser usada para guardar informação ópticamente.⁽⁴²⁻⁷³⁻¹²⁷⁾ Para DR1 em PMMA ⁽⁵⁻⁹⁸⁾ foi demonstrada a possibilidade de orientar o filme a temperatura ambiente usando a fotoisomerização *cis-trans*, que é sensível a polarização. Usando luz polarizada, a isomerização *trans-cis* é provocada no corante azo-DR1 na presença de um campo elétrico DC. Quando o campo elétrico é removido o isômero *cis* relaxa a forma *trans*. - O campo elétrico causa alinhamento preferencial das moléculas com o campo durante este processo resultando em um filme non-centrosimétrico. O r_{33} destes filmes é cinco vezes menor que o dos filmes polados a altas temperaturas mas é útil para criar regiões de moléculas orientadas e não orientadas no filme.

Veremos a seguir que o processo de fotoisomerização é importante para explicar o fenômeno que observamos de decaimento do coeficiente eletro-óptico de amostras poliméricas, quando irradiadas, e também veremos que este processo altera a vida útil dos materiais que estão expostos a luz ambiente.

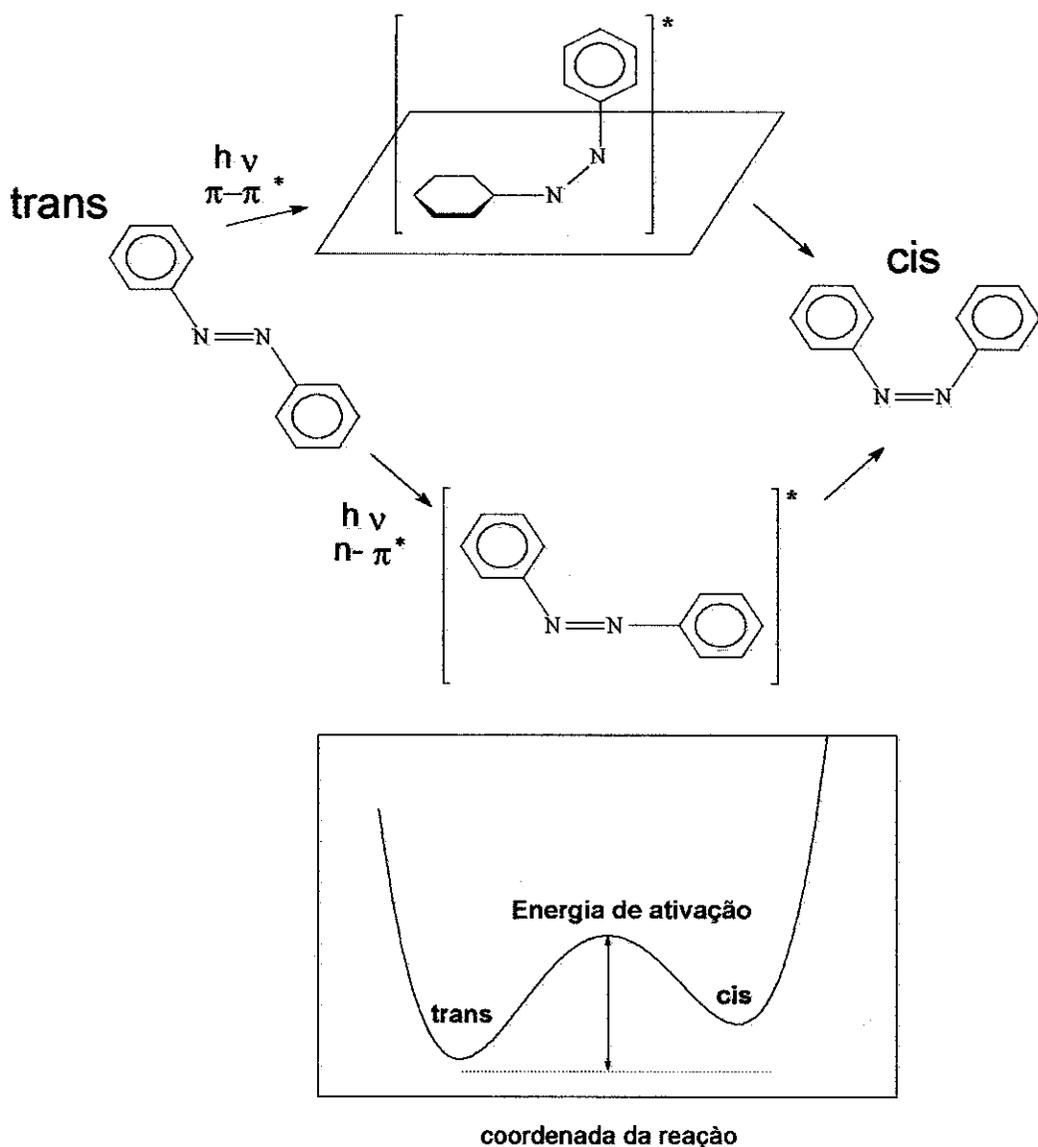


Figura 5.1 Fotoisomerização de azobenzeno.

5.2 Variação das medidas do coeficiente EO com irradiação

Um fenômeno que estudamos é a relaxação do coeficiente EO com o tempo de exposição à luz do laser de He-Ne. Deixando o laser focalizado em um ponto da amostra, comprovamos que o sinal EO caí continuamente com o tempo, com uma taxa de relaxação aproximadamente proporcional à intensidade do laser. Focalizando em outro ponto da amostra, o sinal medido é o mesmo que o valor inicial no ponto anterior, mas novamente decai com o tempo, seguindo a mesma função de relaxação. Todas as amostras apresentaram este comportamento e os tempos de decaimento foram da ordem de minutos.

5.3 Efeitos Térmicos

Para a escala de tempos usada, uma hipótese levantada foi de que os efeitos de relaxação observados fossem devido a efeito térmico provocado pelo laser de HeNe que têm comprimento de onda na região da cauda da absorção do polímero (633nm). Podemos estimar o efeito térmico:

Usamos a equação de difusão térmica;

$$\frac{\partial}{\partial t} T(\vec{r}, t) = D_{th} \nabla^2 T(\vec{r}, t) + \alpha I(\vec{r}, t) / \rho c_p \quad (5.1)$$

$$D_{th} = \Lambda / \rho c_p$$

sendo ρ , a densidade, c_p calor específico a pressão constante, α o coeficiente de absorção, $I(\vec{r})$ é o perfil de intensidade do laser e D_{th} e Λ , a difusividade térmica e a condutividade térmica respectivamente. No estado estacionário,

$$\frac{\partial}{\partial t} T = 0 \Rightarrow \Lambda \nabla^2 T(\vec{r}) = -\alpha I(\vec{r}) \quad (5.2)$$

Uma solução aproximada, esquecendo termos de segunda ordem, :

$$\frac{dT}{dr} \approx -\frac{\alpha}{\Lambda} I(\vec{r}) \quad (5.3)$$

sendo I um feixe gaussiano de tamanho w , $I(\vec{r}) = I_0 e^{-\frac{r^2}{w^2}}$

$$T(\vec{r}) \approx T(0) + \frac{\alpha I_0 w^2}{2\Lambda} (e^{-\frac{r^2}{w^2}} - 1) \quad (5.4)$$

e com a condição de contorno: $T(r \rightarrow \infty) = T_0 \cong 25^\circ C$, a temperatura do laboratório, obtemos a temperatura no eixo do feixe do laser,

$$T(0) = T_0 + \frac{\alpha I_0 w^2}{2\Lambda} \quad (5.5)$$

Integrando sobre o perfil gaussiano, $I_0 = 2P / \pi w^2$, sendo P a potência do laser, e substituindo na equação (5.2)

$$T(0) = T_0 + \frac{\alpha P}{\pi \Lambda} \quad (5.6)$$

Assim, fazendo uma estimativa numérica, com $\alpha \approx 180 \text{ cm}^{-1}$, medido, $\lambda = 633 \text{ nm}$, sendo $A = 1.9 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2\text{K}$, para as potências de laser de $0,1 \text{ mW}$, resulta em uma variação de temperatura de $1 \text{ }^\circ\text{C}$. Concluímos portanto que o efeito de diminuição do coeficiente EO quando irradiado pelo laser de HeNe não é térmico.

5.4 Variação do coeficiente EO com a intensidade de luz incidente na amostra.

Variando-se a intensidade de luz proveniente do laser de HeNe que incide nas diversas amostras medimos o decaimento do coeficiente eletro-óptico normalizado. A Fig. 5.2 ilustra este efeito. Quanto maior é a intensidade do laser, o decaimento é mais rápido.

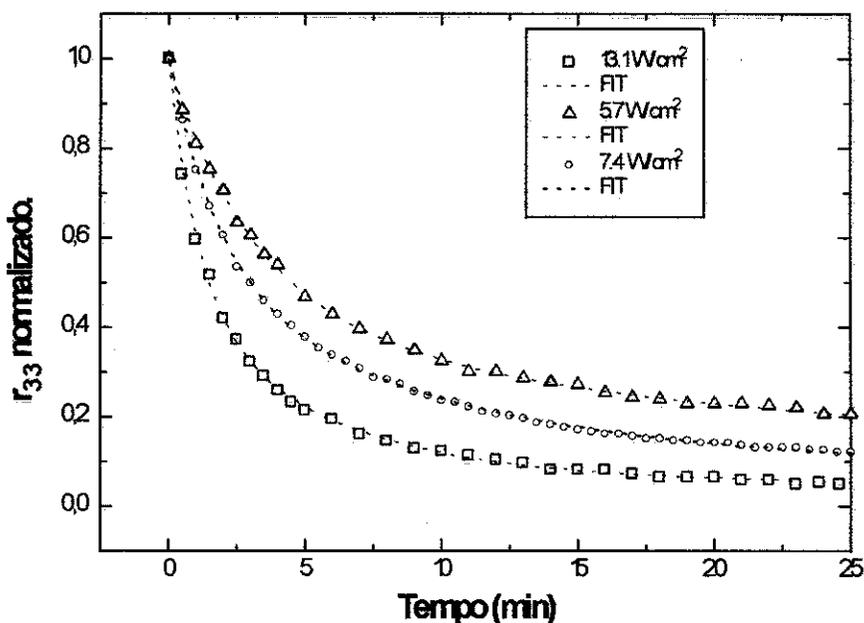


Figura 5.2. Decaimento do sinal EO normalizado com o tempo de exposição para diferentes intensidades: $5,7 \text{ W/cm}^2$ (triângulos), $7,4 \text{ W/cm}^2$ (círculos) e 13 W/cm^2 (quadrados). Medidas realizadas na amostra A (tabela 2.1) com laser de HeNe (633 nm). As curvas pontilhadas são ajustes realizados com dupla exponencial.

Irradiamos também duas amostras diferentes, com aproximadamente a mesma intensidade de luz. Na Figura 5.3 podemos observar o decaimento do coeficiente EO com o tempo de exposição ao laser para amostras que tem sido orientadas com diferentes valores de campo externo de poling: a amostra A com $0,24 \text{ MV/cm}$ e a amostra E tem sido polada com $0,16 \text{ MV/cm}$, e ambas têm sido submetidas a tratamento pós-poling.

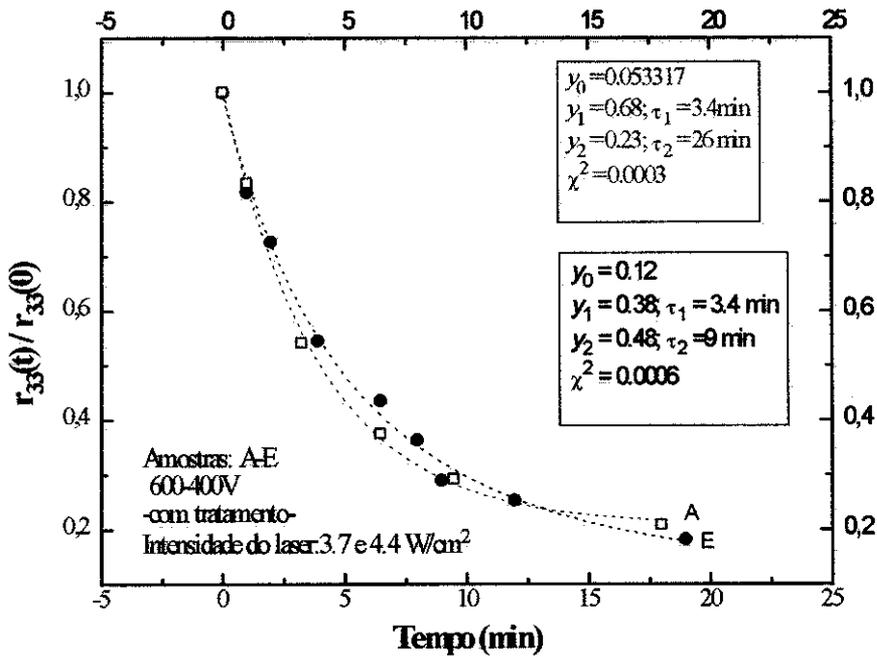


Fig. 5.3. Variação do coeficiente EO normalizado com o tempo de exposição ao feixe de laser de intensidade $\sim 4 \text{ W/cm}^2$, para duas amostras: A-E, de diferentes campo de poling (600 e 400V).

Podemos observar que o decaimento é aproximadamente o mesmo para ambas amostras, A e E expostas aproximadamente à mesma intensidade de luz do laser, 4 W/cm^2 .

Os dados de r_{33} normalizado em função do tempo sugerem um comportamento biexponencial:

$$r_{33}(t) / r_{33}(0) = y_0 + y_1 \exp(-t / \tau_1) + y_2 \exp(-t / \tau_2) \quad (5.7)$$

Onde τ_1, τ_2 são os tempos característicos de relaxação rápido e lento respectivamente. Os valores achados estão indicados na parte superior da Fig.5.3.

Assim, podemos ver que o processo que causa este decaimento, é independente da magnitude do momento dipolar induzido pelo poling da amostra. Apesar de ter um número maior de dipolos orientados na amostra A, o tempo de decaimento é o mesmo para ambas $\sim 3 \text{ min}$.

A fim de quantificar este efeito, tentamos ajustes utilizando uma exponencial simples, exponencial dupla e exponencial alongada (KWW) (vide Cap. 4). A baixas

intensidades ($I < 10 \text{ W/cm}^2$) todas estas funções dão um ajuste satisfatório. Para altas intensidades a exponencial simples não ajusta corretamente os dados experimentais.

No caso da exponencial alongada, o parâmetro β fornece informação sobre a distribuição de tempos de relaxação. Nessa distribuição quanto mais β é zero, maior a distribuição de volume entorno do cromóforo, quando é perto de 1 a distribuição de volume livre é mais uniforme. Em todas as amostras obtivemos parâmetros β entre 0,6 e 0,7. A Fig. 5.4 ilustra um ajuste com este tipo de função.

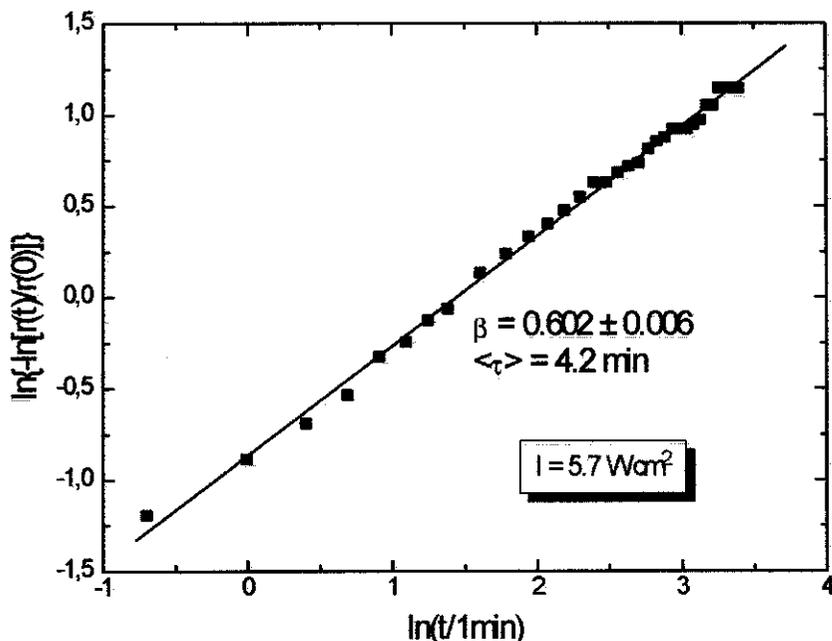


Figura 5.4. Ajuste pela exponencial alongada do decaimento temporal do coeficiente EO. Dados para a amostra A e intensidade de $5,7 \text{ W/cm}^2$.

Os tempos rápidos nos ajustes por exponencial dupla, correspondem as moléculas que têm um grande volume livre ao redor, perdendo rapidamente a orientação, e o tempo lento á aquelas que ficam mais confinadas. Observamos que existe uma orientação das moléculas residual, já que o decaimento não vai a zero. Uma possibilidade é que estas moléculas estejam impedidas de fotoisomerizar pela diminuição do volume livre ao redor da mesma.

5.5 Medidas da taxa de intensidade de irradiação.

Resumindo nossas observações em diferentes amostras, para cada função de relaxação podemos identificar um tempo (ou dois, no caso de dupla exponencial), τ , que caracteriza a relaxação.

Na figura 5.4 representamos todos os ajustes feitos, comprovando que em todos os casos existe uma relação aproximadamente linear entre a taxa característica de cada função de ajuste, $1/\tau$, e a intensidade da luz I .

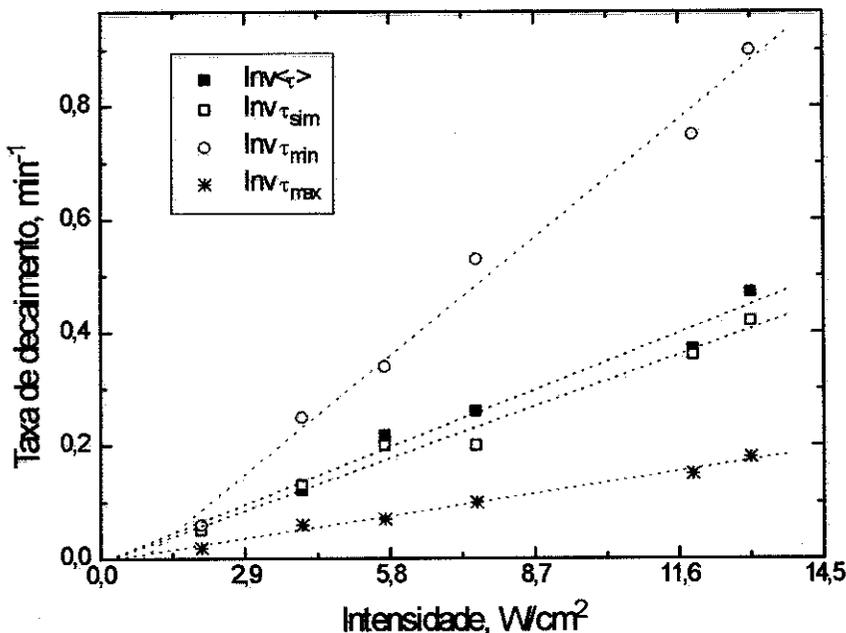


Figura 5.5. Taxa de irradiação usando exponencial simples (quadrados), dupla (círculos e estrelas) e KWW (quadrados cheios).

Na tabela 5.I, figuram os tempos de decaimento obtidos, com ajuste por exponencial simples (τ), dupla exponencial, com tempo rápidos (τ_{max}) e lentos (τ_{min}) e tempos $\langle\tau\rangle$ obtidos por ajuste da exponencial alongada (KWW).

τ_{min}	τ_{max}	τ	β	$\langle\tau\rangle$	I
1	5.7	2.4	0.66	2.1	13.1
1.9	9.6	5	0.66	3.8	7.4
2.9	14	5	0.60	4.2	5.7

Tabela 5.I. Tempos de decaimento (minutos) do coeficiente EO para a amostra irradiada A com diferentes intensidades $I(W/cm^2)$, por ajuste por exponencial simples (τ), dupla exponencial (τ_{max}) e (τ_{min}), e exponencial alongada $\langle\tau\rangle$.

Podemos escrever a relação linear que existe entre a intensidade da luz com que a amostra foi irradiada e a taxa característica ($1/\tau$) de cada função de ajuste:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + RI \quad (5.8)$$

onde R é uma constante.

Na tabela 5.II mostramos os resultados de ajustes dos dados experimentais de relaxação como função da intensidade utilizando diferentes funções de relaxação.

Função de ajuste	$1/\tau_0$ (min ⁻¹)	R (min ⁻¹ cm ² /W)	Correlação
Exponencial simples (τ)	$-0,00 \pm 0,02$	$0,031 \pm 0,002$	0,994041
Dupla exponencial (τ_{\max})	$0,002 \pm 0,006$	$0,0135 \pm 0,0008$	0,99391
Dupla exponencial (τ_{\min})	$0,05 \pm 0,03$	$0,072 \pm 0,004$	0,99347
Exponencial alongada ($\langle\tau\rangle$)	$-0,010 \pm 0,009$	$0,034 \pm 0,001$	0,99803

Tabela 5.II. Parâmetros dos ajustes dos dados de relaxação temporal do coeficiente EO por irradiação da amostra A. As funções de ajuste usadas foram: exponencial simples, dupla e alongada (KWW).

Dos dados da tabela 5.II podemos afirmar que dentro do erro experimental, $1/\tau_0 = 0$, ou seja a taxa $1/\tau$ é diretamente proporcional à intensidade. Usando a equação. (5.8) para intensidades da ordem da intensidade de luz solar, podemos calcular qual é o tempo de vida da amostra quando simplesmente é deixada na luz ambiente.

Da Tabela 5.II, para o ajuste KWW, vemos que o valor da constante R é de $0,034\text{cm}^2/\text{Wmin}$, e assim podemos calcular τ_{633} , sabendo que:

$$\frac{1}{\tau_{633}} = RI \quad (5.9)$$

A absorção média frente a luz solar é de:

$$\alpha_{\text{vis}} = \frac{\int S(\lambda)\alpha(\lambda)d\lambda}{\int S(\lambda)d(\lambda)} \quad (5.10)$$

Onde $S(\lambda)$ é a irradiância da luz solar, e $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção do polímero. As integrais calculam-se no espectro inteiro. Da Figura 2.7 (Cap. 2), que mostra o espectro de absorção do copolímero medido na região de comprimento de onda que precisamos, podemos conhecer o coeficiente de absorção α , lembrando que :

$$\alpha = \frac{A}{(\log e)L} \quad (5.11)$$

sendo L a espessura do filme medido; $\alpha_{633} = 180\text{cm}^{-1}$

$$\frac{\tau_{\text{vis}}}{\tau_{633}} = \frac{\alpha_{633}}{\alpha_{\text{vis}}} \quad (5.12)$$

Achamos assim que $\tau_{vis} \cong$ poucas horas

A estimativa usando luz solar, é um caso extremo, mas podemos assim estimar o que acontece na condição de iluminação dentro do laboratório. Com uma iluminação 100 vezes menor teremos um tempo de decaimento 100 vezes maior, o que não somente é assustador mas mostra as consequências negativas que não são levadas em conta nos trabalhos publicados sobre estes polímeros. As amostras com derivados de azobenzeno como as nossas, devem guardar-se protegidas da luz ambiente.

Usamos o polímero reticulado para fazer as mesmas medidas irradiando com o laser de HeNe, e não apresentou nenhum decaimento com o máximo de intensidade que usamos nas amostras de polímero de cadeia lateral. Como é esperado, este tipo de polímero reticulado não tem fotoisomerização no comprimento de onda do laser usado.

5.6 Conclusões

Foi evidenciada a diminuição do valor do coeficiente eletro-óptico das amostras poliméricas, quando as mesmas foram irradiadas pelo laser de comprimento de onda na região de absorção do polímero. Este efeito foi atribuído à fotoisomerização das moléculas.

A variação do coeficiente EO observado nas amostras de DR1-PMMA funcionalizado é um processo irreversível.

Os filmes poliméricos reticulados (tipo poliuretano) não apresentaram fotoisomerização.

Comprovamos que para maior intensidade de irradiação, o tempo de relaxação é menor, e este decaimento pode ser ajustado com exponencial simples, dupla o a exponencial alongada (KWW).

Para este último ajuste, β é de ≈ 0.6 para diversas intensidades com que se irradiou a amostra. Demonstramos a dependência linear da inversa do tempo de relaxação com a intensidade de luz incidente.

Extrapolando a taxa na Fig. 5.5 podemos ver que para luz ambiente também teremos fotoisomerização e podemos calcular assim o tempo de vida das amostras (78).

As medidas de fotoisomerização realizadas usando as medidas do coeficiente eletro-óptico, são as realmente adequadas para medir este efeito porque podemos medir qual é a quantidade de moléculas que continuam na mesma direção do campo inicial, após a irradiação da amostra. (Medimos como varia o momento dipolar com um campo senoidal aplicado).

Capítulo 6

6. Tensão

6.1 Efeitos da tensão no coeficiente eletro-óptico

6.1.1 Pressão vs. relaxação temporal do coeficiente EO

Durante as medidas de relaxação temporal do coeficiente EO, foi observado nas amostras B (600V), F (400V) e G (400V) um comportamento anômalo, diferente do decaimento exponencial decrescente esperado, comprovado no Capítulo 4 (Figura 6.1).

Este comportamento anômalo pode ser explicado pela pressão exercida pelo porta amostra às amostras.

Embora estes efeitos nunca tenham sido descritos para estes tipos de polímeros, efeitos de pressão são já conhecidos e utilizados, como por exemplo, no caso de lâminas de "polaróides", um tipo de lâminas dicroicas.

Os "polaróides" foram inventados em 1932, e são lâminas compostas de finas capas de nitrocelulosa recheada de cristais polarizantes microscópicos com seus eixos ópticos paralelos. Uma das primeiras técnicas usadas para obter o material consistia⁽⁴⁵⁾ em esticar lâminas de polivinilo para alinhar as moléculas complexas e a seguir impregnavam-se de Iodo. Desta forma, como foi observado por difração de raios-X, o Iodo está presente em forma polimérica, como longas cadeias independentes de átomos de Iodo, todas paralelas ao eixo da fibra. Hoje em dia se usam outros métodos para obter lâminas polarizantes como os usados nos faróis de automóveis.

Medimos o coeficiente EO normalizado das amostras B, F, e G, e comprovamos que a dinâmica da relaxação temporal não podia ser representada por uma exponencial dupla, como podemos observar na Fig. 6.1:

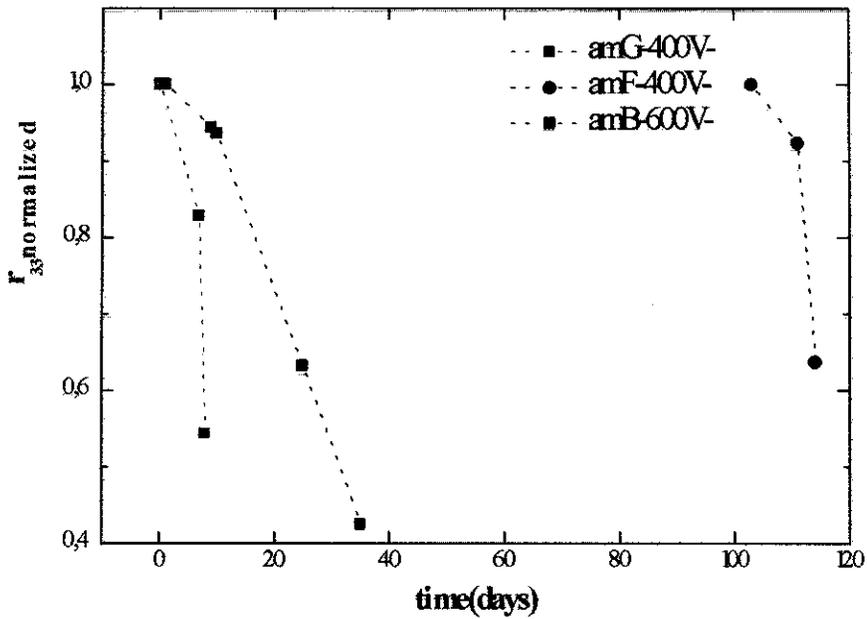


Fig. 1. Comportamento anômalo da relaxação temporal do coeficiente EO para as amostras B, F e G. (símbolos : B quadrado cheio, F círculo cheio, G quadrado cheio).

Observamos que o porta-amostra estava pressionando a amostra na direção do campo elétrico. Para verificar a influência da pressão no coeficiente EO, construiu-se um porta-amostra (Figura 6.2) que permitia variar a tensão na amostra através de um parafuso micrométrico.

O coeficiente EO obtido para a amostra C, passou de 7 pm/V para 15,3 pm/V, e na amostra B, chegou a dobrar o valor obtido antes da amostra ser tensionada. o processo foi repetido em várias amostras, e não dependendo de se a amostra tinha o não tratamento pós-poling.

O processo também foi repetido várias vezes retornando sempre ao valor inicial da amostra sem pressão chegando-se a conclusão de que o efeito observado é reversível e repetitivo.

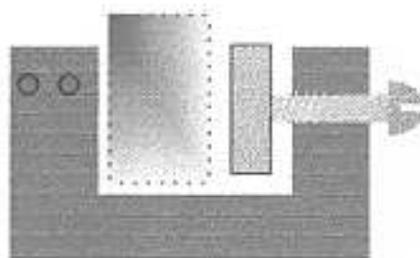
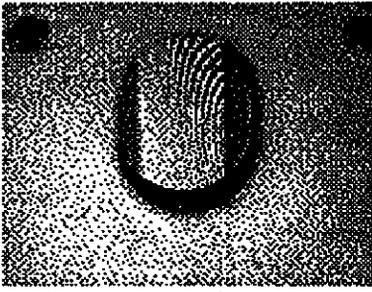


Figura 2. Porta-amostra que permite apertar a amostra com o parafuso micrométrico na direção do campo elétrico aplicado.

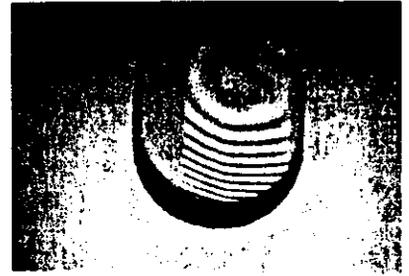
Uma análise mais detalhada da amostra tensionada demonstrou que ao apertar a amostra o substrato curva-se com o polímero depositado na parte côncava, comprimindo portanto o filme. Foi feita uma experiência de interferometria utilizada para testar o grau de planicidade de substratos.

Esta experiência consiste em observar as franjas de interferência produzidas entre a luz refletida num substrato padrão ($\lambda/10$) e a reflexão na superfície da amostra em contato com o plano padrão. Na figura 6.3 (a e b) é mostrado esse padrão de interferência sem aplicar a tensão no substrato e aplicando-se tensão. Se a amostra é plano-paralela, as franjas serão praticamente retilíneas (ver Figura 3a, onde existe uma distorção na parte inferior do filme). Se as franjas se produzem na camada de ar compreendida entre a superfície convexa de uma lente de grande distância focal e uma lâmina plana de vidro, as linhas de nível serão círculos (anéis de Newton). Se não existe mudança de fase, os raios refletidos entre as duas superfícies estariam em fase aparecendo uma mancha brilhante no centro.

A Figura 6.3 (b) reproduz o sistema de curvas, com franja central branca, usando luz monocromática $\lambda=0,51\mu\text{m}$, que aparece quando se aplica pressão ao porta-amostra.



(a)



(b)

Figura 6.3. Franjas de interferência produzidas ao aplicar tensão (b) e sem aplicar tensão (a), ao filme do polímero sintetizado depositado sobre um substrato de vidroborosilicato, em contato com um plano padrão (polido a $\lambda/10$), observado por reflexão para $\lambda=0,51\mu m$.

O padrão de interferência resultante é característico de uma deformação onde o substrato não toca o plano padrão, como pode ver-se pela franja branca central. Pela observação das franjas verificou-se também a reversibilidade da deformação do substrato em função da tensão do porta-amostra. O filme, portanto, está sendo comprimido na direção do campo e o coeficiente EO cresce com isto, assim como a reversibilidade de ambos os fenômenos, tendem a confirmar que este efeito é causado por tensão mecânica.

6.1.2 Fotoisomerização em amostras sob tensão

Focalizando nosso interesse nas amostra G de 400V de campo de poling podemos ver como se comporta a amostra submetida a tensão ao irradiá-la com intensidades diferentes: 9 e 12 W/cm² (Figura 6.4):

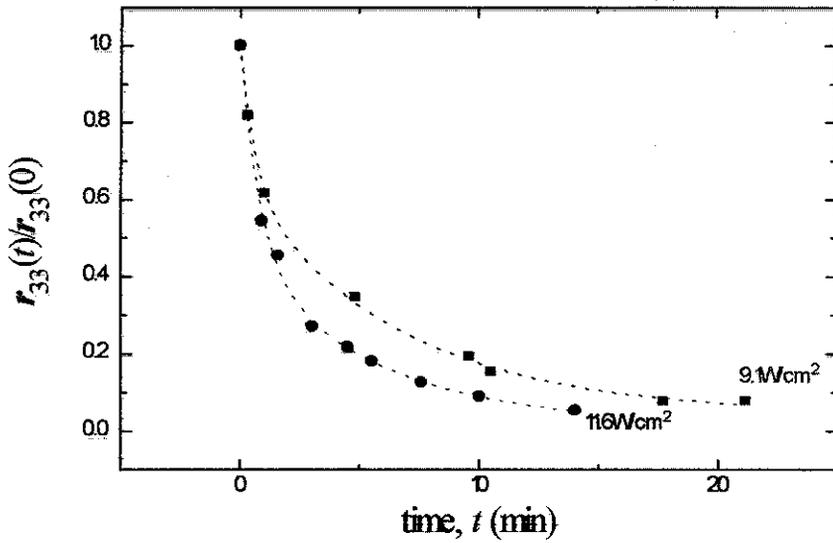


Figura 6.4. Ajuste numa exponencial dupla da variação do coeficiente EO normalizado com o tempo de exposição a luz, para a amostra G, sem tratamento, 400V de poling e intensidades de 9 e 12 W/cm^2 .

O ajuste biexponencial da um tempo rápido de 0,79 min de decaimento e um tempo lento de ~ 5 min. apesar de ser irradiadas com diferentes intensidades de 9 e 12 W/cm^2 . Podemos representar os resultados obtidos não só usando uma dupla exponencial mas também a exponencial alongada (KWW).

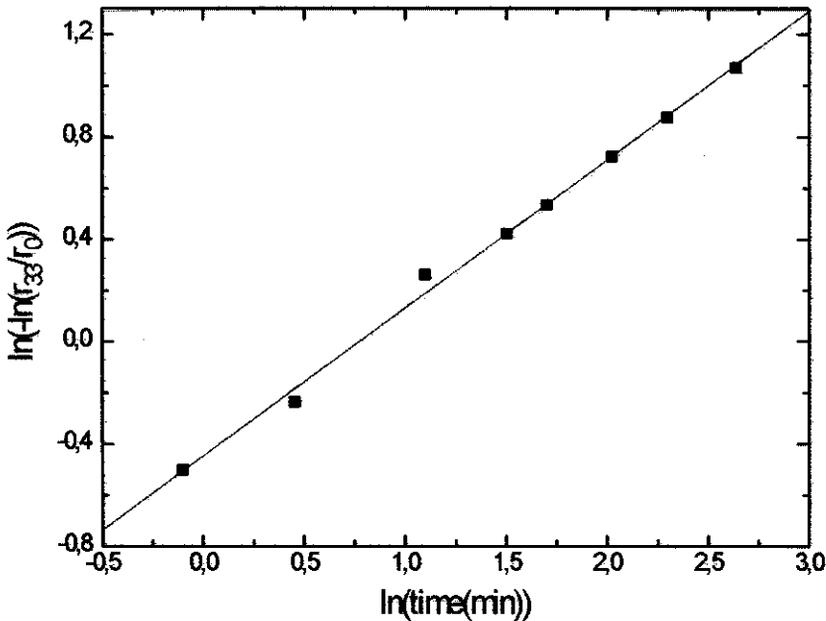


Figura 6.5. Cálculo pela KWW integral na amostra G para intensidade de 12 W/cm^2 .

O tempo rápido das duas amostras é de 0,7 min o limitado pela resolução dos aparelhos, e o lento também aproximadamente de 5 min, apesar da diferença em intensidade e campo de poling.

Observemos o comportamento de outra amostra com diferente poling (600V) que foi exposta com $24\text{W}/\text{cm}^2$ (Figura 6.6).

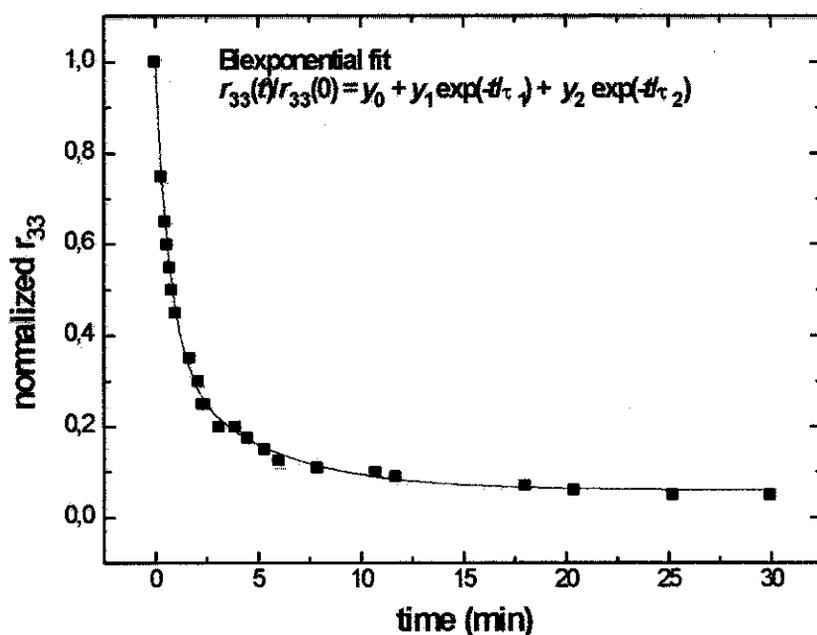


Figura 6.6. Irradiação da amostra B (600V, sem tratamento) com $24\text{ W}/\text{cm}^2$.

O tempo rápido novamente é de 0,7 min e o lento 5 min, sendo que a amostra é diferente e a irradiação é feita com dupla intensidade.

Nota-se que a variação do decaimento é praticamente independente da intensidade da luz e do tipo de amostra (polada com diferentes campos de poling). Isto pode ocorrer pelo limite temporal de resolução do sistema de medidas utilizado, entretanto não há dúvida de que os tempos de relaxação observados nas amostras sob tensão são muito mais rápidos (< 1 minuto) que os obtidos para as amostras não tensionadas (~ 3 min) (Cap. 5).

A irradiação com a amostra F apresenta os mesmos resultados. As três, portanto, estão sob tensão.

O aumento do coeficiente EO com a pressão poderia ser devido a um efeito de maior ordenação molecular promovido pelo efeito mecânico. A aproximação molecular pode favorecer um tipo de arranjo mais "cristalino" o que pode favorecer um tipo de isômero que naquele comprimento de onda do laser de HeNe é mais instável.

Seria interessante tentar esse efeito com o material reticulado.

6.2 Conclusões

Os tempos de relaxação observados são muito rápidos (<1 minuto) em comparação com as amostras não tensionadas.

Sob pressão a amostra não está em equilíbrio termodinâmico. Podemos dizer que sob a presença de luz, o processo que se desencadeia é diferente, podendo ocorrer isomerização induzida pela pressão. Medidas de fotoisomerização das amostras sob tensão mostraram tempos de decaimento muito menores indicando que deve existir uma interação entre os efeitos da luz e da tensão na isomerização do polímero.

Na configuração de eletrodos coplanares, aplicando tensão no sentido do campo elétrico, podemos ter um aumento do coeficiente eletro-óptico, em um fator que depende da pressão aplicada. Este efeito deve ser analisado quantitativamente em futuras medidas.

Capítulo 7

7. Guias de Onda Poliméricos

7.1 Introdução

Moduladores eletro-ópticos podem ser construídos como dispositivos de óptica integrada na forma de guias que operam para altas velocidades e menores voltagens que os usados nos moduladores de filmes sem as características de guiamento de luz. Normalmente estes dispositivos são fabricados em um substrato EO como LiNbO_3 difundindo-se um material como Titânio para aumentar o índice de refração. O campo elétrico é aplicado a guias usando-se eletrodos. A configuração utilizada é transversal e a largura do guia é muito menor que seu comprimento. A voltagem de meia onda é baixa e a velocidade de operação pode atingir 50GHz.

Os filmes poliméricos são promissores para aplicações em optoeletrônica pela facilidade de construção de guias de onda⁽³⁸⁻⁴⁴⁻⁴⁵⁻⁵⁵⁻¹⁰³⁻¹¹⁸⁾ utilizando técnicas litográficas permitindo assim sua integração com dispositivos ópticos e de semicondutores. Os polímeros que contem corantes têm grande interesse para a construção de moduladores EO em forma de guia de onda, ⁽⁶³⁻⁵⁵⁾ devido à sua alta não linearidade. Em particular, os polímeros sintetizados com DR1 com os quais trabalhamos, apresentam propriedades interessantes para a construção de guias, como a de se transformar fotoquimicamente pela ação de luz ultravioleta. Esta variação de índice foi usada para a fabricação de guias de canal ⁽³⁾.

Filmes finos de polímeros podem ser depositados sobre uma ampla gama de substratos e a estrutura do eletrodo pode ser desenhada de duas formas, coplanar, típica dos dispositivos de LiNbO_3 , ou em "microstrip", típica dos dispositivos de microonda. Esta última oferece grande flexibilidade no desenho e performance de dispositivos de alta velocidade, do ponto de vista de impedância característica, interface entrada-saída, largura de banda e resposta em frequência. A baixa constante dielétrica destes materiais (~ 3) se traduz em altas velocidades alcançadas nos dispositivos devido à baixa capacitância. O casamento de velocidade entre óptica e microondas é quase perfeito: ($n_0^2 \approx \epsilon, n_0 \approx 1,6-1,65$), e provê um considerável aumento na banda operacional. A largura de banda teórica pode exceder os 100 GHz, mas está limitada pelas perdas em processos de empacotamento e interface, sendo que moduladores feitos com polímeros orgânicos de 40GHz foram reportados⁽²⁹⁾.

7.2 Processo de Confeção do Guia.

Guias poliméricos foram construídos da seguinte forma:

-Sobre um substrato (Silício, vidro de Borossilicato ou vidro coberto com camada condutora) deposita-se uma primeira camada, que formará a casca do guia, (que deve ter índice de refração menor que o do núcleo formado pelo polímero).

-A seguir deposita-se o polímero dopado, que formará o núcleo e depois por cima outra camada do mesmo material que formará a casca superior.

Se o guia é passivo, para completar o processo somente é preciso preparar as faces de entrada e saída do guia. Se o dispositivo é ativo, devem-se depositar eletrodos em ambas as faces ou numa das faces caso se use um substrato condutor, e o polímero deve ser polado para induzir o efeito EO no material.

A espessura da casca e do núcleo devem ser rigorosamente controladas para se obter guias monomodo ou multimodo.

Foram fabricados e testados guias passivos, planares e de canal, e foram construídos guias ativos.

7.2.1 Escolha e teste dos materiais

O primeiro passo para construir um guia com o polímero é a escolha do material que formará a casca do guia. Este material além de ter índice de refração menor que o do polímero tem que ser um material que possa ser depositado na forma de filme e não deve reagir quimicamente com o polímero. Resinas de epóxido especiais atendem estes requisitos, entretanto não estavam disponíveis no mercado. Por este motivo optou-se por experimentar fotorresinas comerciais normalmente utilizadas para fotogração em microeletrônica. Estes materiais são especialmente desenvolvidos para confeção de filmes.

Após alguns testes de deposição observou-se que as fotorresinas não reagiam quimicamente com o polímero e em determinadas condições de secagem formavam bons filmes sobre ele. Assim, a maior dificuldade na escolha dos materiais foi a do índice de refração da resina, que deve ser menor que o do polímero.

Entre as resinas testadas (AZ-1400- positiva da Shipley, KMR-747, negativa da Kodak, KPR, negativa da Kodak), apenas a fotorresina negativa KMR-747 da Kodak apresentou índices de refração satisfatórios.

O índice de refração das resinas foi medido usando um refratômetro de Abbe. Primeiramente a resina KMR foi medida em estado líquido obtendo-se $n_D=1,503$ para a linha D do Sódio.

Para que fosse possível a medida do índice de refração do filme no refratômetro Abbe este teve que ser depositado sobre um substrato de índice de refração maior que o do filme e menor que o do líquido de acoplamento.

Utilizando um substrato de vidro SF6 ($n_D=1,6387$) obteve-se um índice de refração para o filme de polímero de $n_D= 1,62$.

Depois da medida de índice, foi feita a medida de absorbância do filme de fotorresina KMR usando o espectrofotômetro Lambda-9. A figura 7.1 mostra o espectro de absorção onde se observa a variação da absorção entre a fotorresina virgem e irradiada com luz UV até a saturação. Nota-se a redução da absorção e o desaparecimento do pico de absorção após a exposição conforme esperado.

Alguns guias de onda com confinamento lateral podem ser construídos simplesmente com o próprio polímero, irradiando-se faixas laterais com luz ultravioleta. O polímero irradiado reduz o índice de refração, formando-se assim a casca do guia. Medidas da variação do índice de refração com a irradiação UV das nossas amostras (mostradas no Capítulo 2), entretanto, mostraram variações de índice muito pequenas, (na terceira casa decimal), tornando esta técnica não apropriada para experimentos preliminares de guiamento de luz. Esta pequena diferença de índice de refração, entretanto pode ser interessante no futuro para a construção de guias monomodo.

Na Fig. 7.1 podemos observar o efeito na resina negativa, exposta a luz ultravioleta, durante 19 minutos, diminuindo a absorção (linha cheia) se comparado com a resina sem expor (linha tracejada).

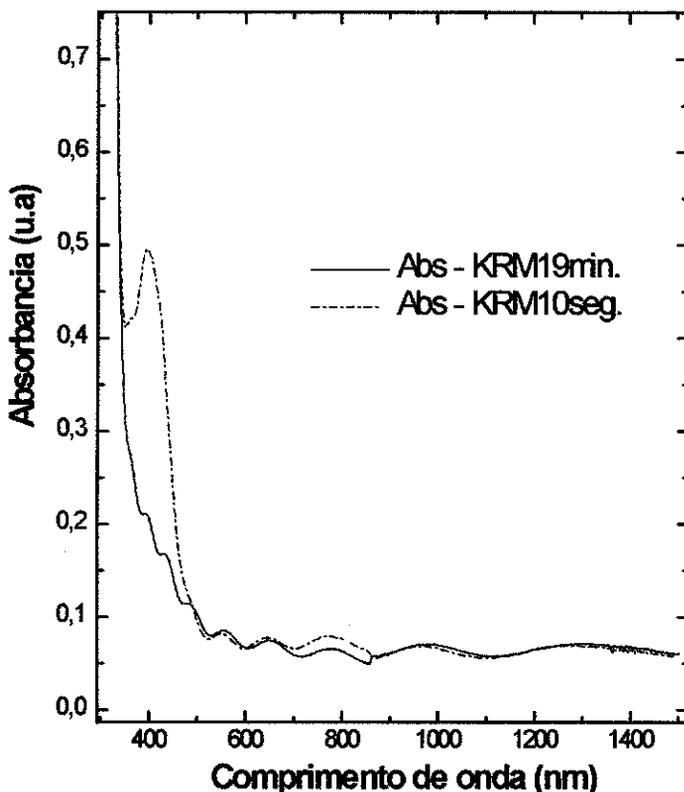


Figura 7.1. Variação da absorção de luz com o comprimento de onda, para a resina negativa com exposição a luz UV de 10 seg e 19 min.

As medidas de absorção de luz nestes novos polímeros sintetizados estão mostradas no Capítulo 2. O polímero sintetizado com DR1 tem um pico de absorção em $\lambda = 490$ nm e o reticulado em 390 nm. Usando o método de Swanepoel (Capítulo 2) foi calculado o índice de refração em 633 nm $n=1,63$ para o polímero funcionalizado com DR1, e de 1,62 para o reticulado.

As medidas de espessura dos filmes poliméricos depositados, foram realizadas por meio de um perfilômetro, Alpha-step 200 da Tencor Instruments.

7.2.2 Processo de Fabricação de Guias de canal

Foram utilizados três substratos, um (amostra W1) de vidro borossilicato recoberto com uma camada de Indium Tin Oxide (ITO) de $\sim 0,1\mu\text{m}$ de espessura, material condutor que serve como eletrodo transparente.

O substrato W2 foi uma lâmina de microscópio e o terceiro W3 foi um disco de Si. A figura 7.2 mostra um esquema do processo completo de fabricação do guia.

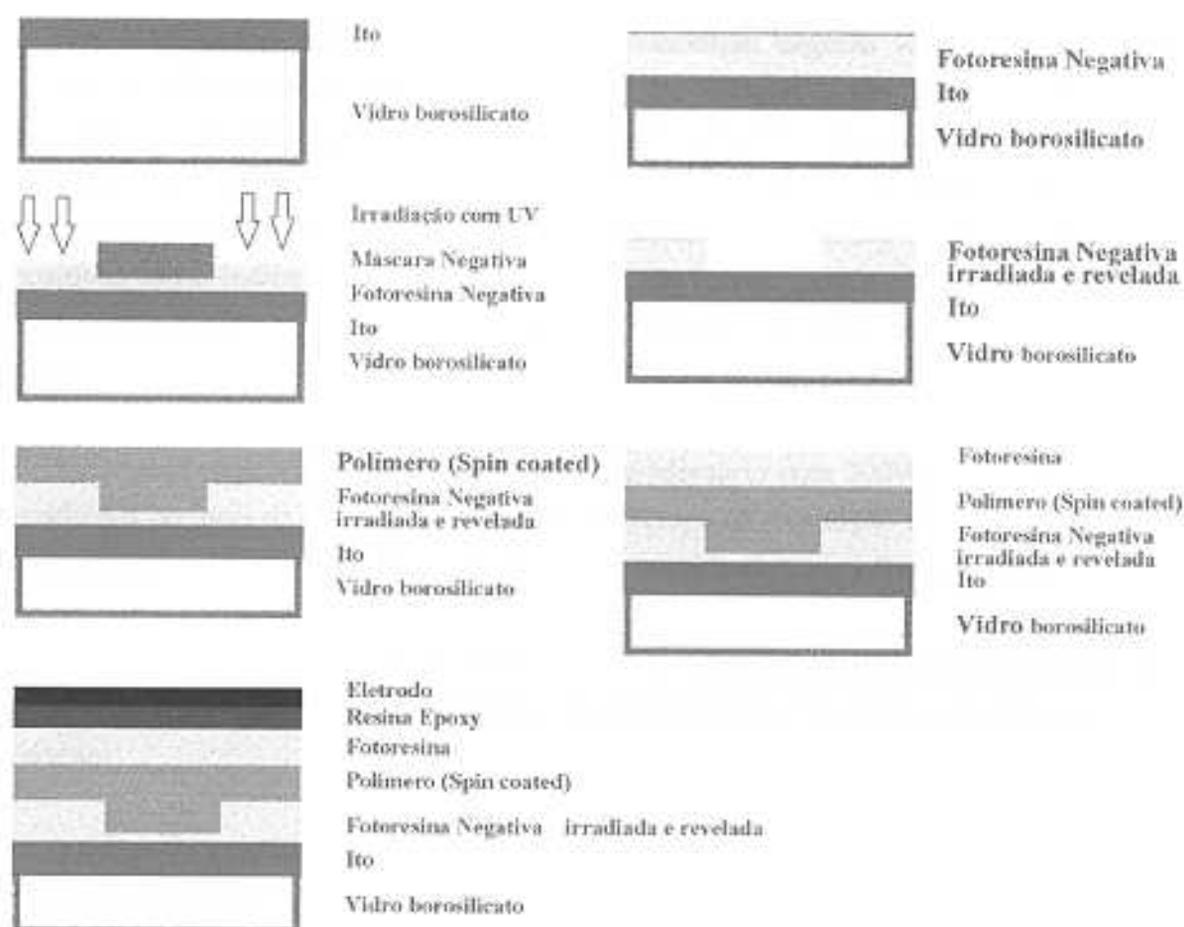


Figura 7.2. Esquema de elaboração de guias de onda de canal mostrando o processo de exposição a luz UV, fotogravação do canal, deposição de camadas de filme de polímero (núcleo), resina (casca) e eletrodo superior.

Podemos dividir o processo de elaboração do guia nas seguintes etapas:

1) Depósito da primeira camada de resina.

Foi depositada a fotorezina negativa KMR-747, que reticula em presença da luz ultravioleta. A velocidade do spinner foi otimizada depois de várias provas para conseguir um filme homogêneo e da maior espessura possível, nas três amostras W1, W2 e W3. A secagem foi feita usando um forno a 70°C durante 15 minutos.

2) Foto-gravação do canal

Foram utilizadas várias máscaras, com linhas cujas larguras variaram de 250 a 10 μ m. As fotorresinas usadas normalmente em litografia são positivas, porque alcançam maior resolução. Resinas positivas são monômeros que se solubilizam após a exposição enquanto que as resinas negativas são cadeias de polímeros longas que sofrem reticulação com a luz e por isso tem menor resolução. No entanto, as resinas positivas tem o índice de refração muito alto e não servem para a construção de guias com nossos materiais poliméricos. Nas resinas negativas, a região exposta à luz UV é reticulada e a região não exposta é removida pelo agente químico.

A lâmpada utilizada para fotogração foi de Mercúrio com 200W de potência com irradiância no local da amostra de 10W/cm². O tempo de exposição utilizado foi de 50 segundos inicialmente. Este tempo foi o melhor encontrado para a fotogração.

Para a revelação, se submergiu a amostra em éter de petróleo, sob agitação durante 2 minutos e logo, nas mesmas condições, em acetato de butila durante 1 minuto para fixação.

O tempo de irradiação da amostra e revelação foi escolhido olhando-se a abertura do canal no microscópio. Este processo foi realizado no Laboratório de Fotogração da Unicamp, LPD, do Instituto de Física e posteriormente realizado no CPqD, Telebrás.

Na amostra W3, o canal chegou até à superfície do Silício, sendo a espessura de 2,1 μ m, mas nas amostras W1 e W2 a espessura do canal foi de 1,2 e 0,2 μ m respectivamente, sobre um total de resina depositada de 2 μ m. Estas espessuras do canal foram as que resultaram em perfis mais retangulares.

3) Depósito do núcleo da guia

O núcleo do guia formado pelo filme polimérico foi depositado com o procedimento usual na Telebrás, por spin coating. Foram utilizados dois tipos de polímero, o de cadeia lateral e o reticulado. A espessura do filme depositado fora do canal variou-se de 1,1 a 1,4 μ m.

4) Depósito da camada superior de resina e eletrodo de ITO.

A deposição do filme superior de fotorresina (casca) foi feito por spin coating, a 1000 rpm. Antes da amostra ser submetida a secagem (nas mesmas condições da parte 1) se aplicou um substrato de vidro borossilicato com ITO, sobre o filme de resina, com a parte de ITO voltada para a resina e o conjunto foi levado ao forno aplicando-se uma leve pressão. Neste caso a própria resina serviu como cola para o eletrodo superior.

5) Preparação das faces da guia.

Depois de pronta a amostra, é necessário polir as faces transversais do guia para permitir o acoplamento de luz. Para isto os guias que ficaram entre os vidros, foram cortados usando-se serra de diamante e também polidos com disco de diamante. Para o manuseio das amostras e para facilitar o polimento, elas foram encapsuladas utilizando-se uma resina especial.

As faces dos guias poliméricos sobre substrato de Si, foram feitas clivando-se o substrato de Silício.

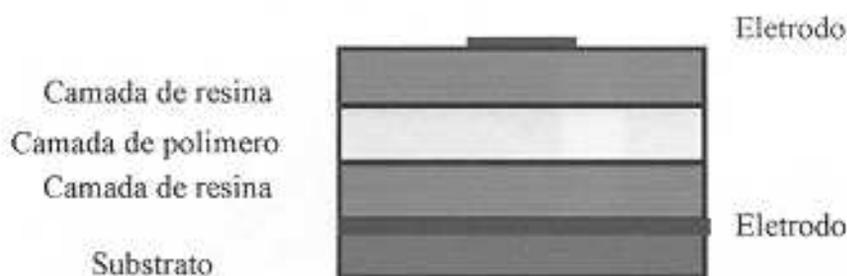
7.2.3 Fabricação do guia planar

Foram construídas também guias planares sobre vidro borossilicato com e sem a camada de ITO.

Diferentemente do guia de canal, a resina KMR 747 foi depositada diretamente sobre o substrato sem qualquer processamento litográfico posterior. Sobre a resina foi depositado o polímero e depois novamente a resina. Por cima da resina se colocou o vidro com ITO (esta fase foi igual a fase 4 da guia de canal).

7.2.4 Guia com confinamento lateral por campo elétrico.

Este guia foi realizado da mesma forma que o guia planar, apenas o eletrodo superior ao invés de ser um filme contínuo é uma faixa de contato feita litograficamente de $\sim 20\mu\text{m}$. A figura 7.3 mostra um esquema desta configuração. Quando se aplica o campo elétrico externo para polar a amostra, a camada de polímero é submetida ao campo apenas em uma região limitada entre os eletrodos, que confina lateralmente a luz, formando o guia.



1

Figura 7.3. Guia planar com confinamento lateral produzido ao aplicar o campo de poling na amostra.

7.3 Caracterização dos guias

Os canais litografados para a confecção dos guias de canal foram medidos antes da deposição do polímero utilizando um microscópio interferométrico da Zeiss. Após a finalização da confecção do guia, eles foram caracterizados opticamente utilizando-se técnicas de acoplamento de luz por prisma e com lentes, e foram observados os modos acoplados pela técnica de M-Line.

7.3.1 Interferometria

A análise dos canais litografados através da microscopia interferométrica fornece a profundidade do canal e permite avaliar também o perfil do canal (qualidade do guia). Fotografias destas imagens obtidas usando o interferômetro K Zeiss estão mostradas na figura 7.4 para os guias de 0,25 e 0,5 μm de profundidade, respectivamente. Para melhorar o contraste das franjas as amostras foram metalizadas.

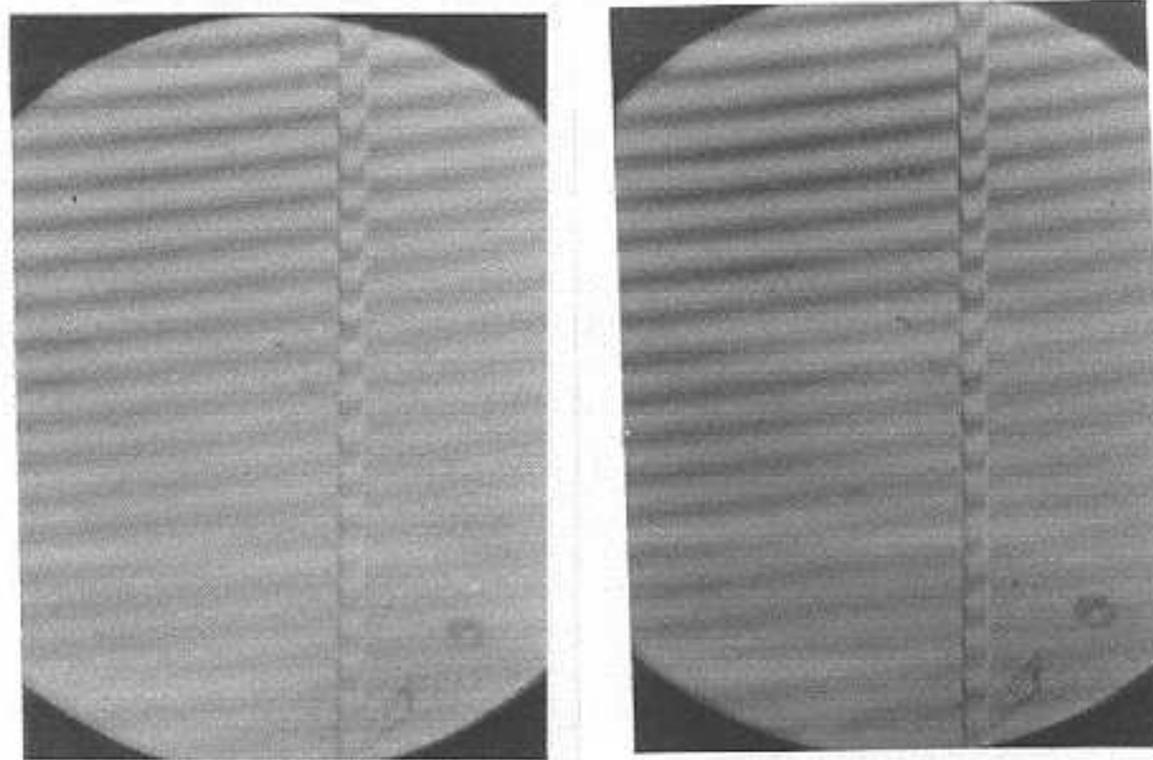


Figura 7.4. Padrão de interferência obtido através do microscópio interferencial Zeiss de dois guias de $10\mu\text{m}$ de largura feitos sobre vidro com $0,25$ e $0,5 \mu\text{m}$ de profundidade respectivamente, usando-se $\lambda=0,51 \mu\text{m}$.

7.3.2 Guiamento de Luz

Observamos o guiamento de luz nos guias planares realizados com o polímero reticulado (tipo poliuretano), usando para o acoplamento um prisma de índice de refração alto ($n=1.8$) e também o método de "end fire coupling" (Figura 7.5) usando guias planares e de canal.

Para o método de "end fire coupling", os guias de canal foram iluminados com o laser de He-Ne e focalizadas com objetiva de microscópio ($10\times$ e $20\times$). Na saída observamos luz guiada, com pouco confinamento lateral. Os guias que detalhamos eram periódicos e notava-se que lateralmente havia mistura dos modos com guias vizinhos, porém bem definidas na direção vertical. A pouca definição lateral, seguramente provocada pelas perdas por absorção de luz, devem melhorar notavelmente depois que se faça o poling das amostras elevando a temperatura das camadas, de acordo com estudos de guiamento de literatura.

Em ambos métodos de acoplamento, observou-se por meio de uma tela a propagação dos modos nos guias.

Para o método de acoplamento com prisma, o laser deve entrar no prisma com ângulo suficiente para experimentar reflexão interna total, na base do prisma, e a onda evanescente penetra no filme polimérico sendo guiada. O acoplamento tem se mostrado muito efetivo. Foram usados polarizadores para observar o guiamento nos modos de propagação ortogonais, transverso-elétrico (TE) e transverso magnético (TM).

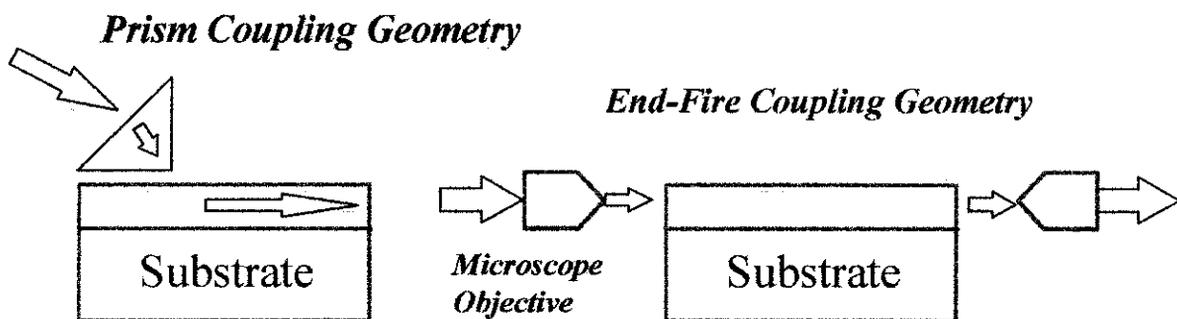


Figura 7.5. Montagem usada para observar acoplamento de luz usando prisma e objetivas de microscópio.

Esta técnica usando prisma permite acoplamento de luz de até 70%, sendo uma ferramenta muito útil para caracterizar os guias. A técnica por "end fire" no entanto é mais aplicável quando o material já foi polado e funciona como modulador, integrando-se por fibra ao dispositivo final.

7.3.3 Montagem experimental de M-line. Observação dos modos do guia.

Observamos acoplamento de luz e os modos do guia planar usando a técnica de M-Line.^(39,117-123) O esquema da montagem usada pôde ser observado na Figura 7.6, parte superior. O feixe incidente na amostra, experimenta reflexão total na base do prisma. Parte da energia incidente fica confinada no filme (onda evanescente), passando através da camada de ar (de índice de refração n_2 na Figura 7.6), refletindo-se entre a camada filme(n_1)-ar, e a filme-substrato(n_0). A reflexão na interface filme-ar, não é total mas frustrada pela presença do prisma e o guiamento e "vazado" escapando no prisma.

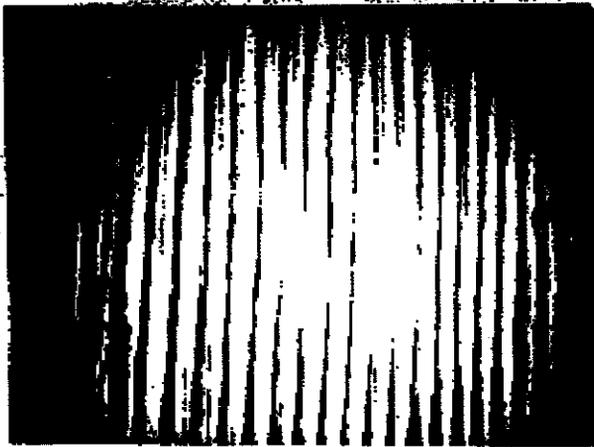
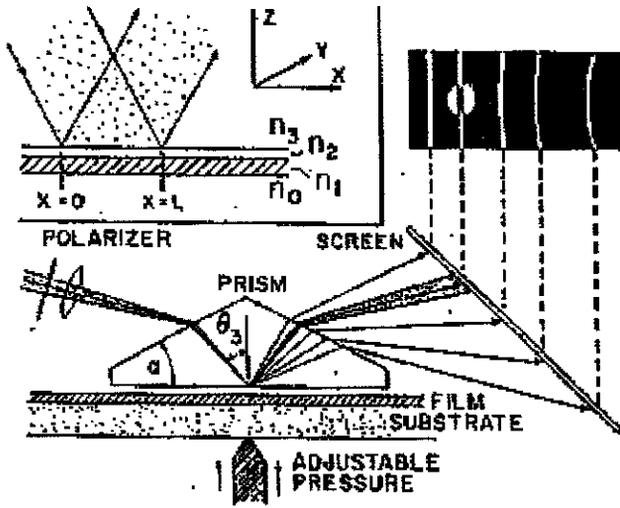


Figura 7.6. Set-up para observar o acoplamento de luz e o espalhamento entre modos. e na parte inferior fotografia dos modos acoplados usando a técnica de M-Line.

O filme usado na experiência foi feito do polímero reticulado, o substrato foi vidro, a casca do guia foi a resina KMR e o polímero, o reticulado. Para estas medidas foi necessário depositar a camada de fotorresina deixando espaço para o prisma de 0,5 cm.

O sistema todo junto com o parafuso que se usa para fazer contato perfeito entre o prisma e o filme polimérico, estava montado sobre um translacional (XYZ) com ajuste micrométrico com dois ângulos de movimento.

Observamos os modos que se propagam variando o ângulo de incidência do feixe de luz colimado até que incide no ponto de máxima pressão do parafuso que aperta o prisma contra o filme. Quando a luz era eficientemente acoplada no modo do guia era observado a olho nu uma queda abrupta na intensidade refletida, e podem-se observar as linhas M no anteparo.

Na Figura 7.6, parte superior, observamos os modos desacoplando a luz que se propaga no filme através de um segundo prisma. Na tela aparece um círculo cortado por um risco luminoso. Na mesma figura, parte inferior vemos a fotografia dos modos observados por transmissão, a uma distância de 1m do guia, usando só um prisma. A medida é destrutiva no ponto, devido ao sistema de ajuste prisma-filme, mas reproduzível em qualquer ponto do guia.

Para observar os modos, usamos luz polarizada e na saída do guia colocamos um analisador. Os guias resultaram multimodo, como esperado (pelas dimensões e pelo comprimento de onda da luz usada). Pelo espectro podemos determinar a espessura dos filmes e os índices de refração ordinário (no plano do filme, n_{TE}) e extraordinário (perpendicular, n_{TM}).

Esta técnica usando prisma permite acoplamento de luz de até 70%, sendo uma ferramenta muito útil para caracterizar os guias. A técnica por "end fire" no entanto é mais aplicável para uso no dispositivo final.

7.4 Conclusões

Foram confeccionados guias planares e de canal ativos e passivos. Foi acoplada luz nos guias passivos usando acoplamento por prisma e por "end fire coupling". Os modos propagantes nos guias foram observados usando a técnica de M-line.

O melhor acoplamento foi obtido por prisma, mas para aplicações em dispositivos o acoplamento por lentes é o mais prático. A técnica de M-Line se demonstrou muito poderosa para a análise dos modos do guia.

A confecção de guias usando camadas de resinas de epóxido especiais (agora disponíveis) pode contribuir para melhorar o desempenho final do guia, possibilitando multicamadas, mudando o índice de refração do casca do guia e o conseguinte confinamento. Futuramente guias ativos serão testados, com medidas de suas propriedades não lineares.

Demonstramos a viabilidade de se construir dispositivos não lineares na forma de guias que futuramente podem ser utilizados para a construção de moduladores EO com polímeros. Patentes estão em via de confecção.

Capítulo 8

8. Conclusões

1- Montamos um sistema de medição de coeficientes EO ultrasensível, especialmente projetado para filmes finos de polímeros polados. O sistema é capaz de detectar mudanças de fase devidas ao efeito Pockels com sensibilidade de 1 μ rad. Em filmes de 5 μ m. de espessura podemos medir coeficientes eletro-ópticos tão pequenos quanto 0.1 pm/V. Para uma amostra típica com $r = 10$ pm/V o erro de medição é menor que 5%.

2- Medimos o coeficiente EO de copolímeros de cadeia lateral em várias amostras encontrando-se valores de até 18 pm/V. Pode-se aumentar o valor do campo de poling e assim aumentaremos ainda mais o coeficiente EO.

3- Observamos relaxação induzida por luz. Este processo foi interpretado como fotoisomerização das amostras sintetizadas com DR1. Este mecanismo é o que verdadeiramente limita a vida útil das amostras

O polímero reticulado não apresentou este decaimento (não tem fotoisomerização, como esperado) e não mostrou relaxação natural do coeficiente eletro-óptico com o tempo, para o mesmo comprimento de onda usado nas amostras funcionalizadas de cadeia lateral. A taxa de decaimento, é diretamente proporcional a intensidade de luz sobre a amostra.

4- Os novos materiais poliméricos (reticulados) oferecem novos caminhos para a estabilidade temporal das amostras, já que possuem longo tempo de relaxação.

5- Observou-se um novo efeito de aumento de coeficiente EO por deformação mecânica do substrato. O comportamento de relaxação temporal das amostras submetidas a tensão é diferente do normal. O efeito pode ser utilizado para aumentar o coeficiente EO.

6- Medimos o índice de refração não linear dos polímeros dopados e sintetizados obtendo-se valores entre os maiores citados na literatura para materiais transparentes.

7- Fizemos guias passivas planares e de canal com os filmes poliméricos, que foram testadas através de acoplamento de luz dentro das guias e observação dos modos guiados.

Sugestões para o futuro

O uso de polímeros com baixas temperaturas de transição vítrea encurta o tempo de vida durante o qual o material retém a atividade eletro-óptica. Polímeros com alta T_g são então os que devem ser usados para aumentar a estabilidade temporal do material orientado. As complicações na fabricação dos mesmos aumentam, já que por exemplo, a intensidade do campo elétrico que orienta as moléculas, também aumenta, e o campo máximo está limitado pela ruptura dielétrica do material, e portanto com campos menores a orientação é menor.

A fim de acelerar as pesquisas destes materiais seria conveniente reduzir o tempo de fabricação das mesmas. No processo atualmente utilizado, a secagem dos polímeros se faz usando um forno a vácuo durante 4 dias. Pode ser usado um forno com atmosfera de nitrogênio durante 1 dia. Isto é importante também para uma etapa (próxima) de eficiência de produção de guias.

A fim de verificar em forma direta a presença de fotoisomerização, a forma mais conveniente é observar diretamente a mudança da frequência de vibração da ligação $N=N$ que varia por uma fração apreciável para as formas *trans* e *cis*. Esta transição é dipolo proibida para o infravermelho, mas é Raman ativa. Assim uma prova conclusiva da fotoisomerização induzida pelo laser de He-Ne, seria observar a mudança no espectro Raman na presença deste laser.

O sistema de medição do coeficiente EO desenvolvido nesta tese está sendo repassado para os laboratórios do CPqD-Telebrás. Nesta oportunidade seria muito conveniente automatizar a aquisição de dados que tornaria o sistema mais rápido e confiável, e menos dependente da habilidade do operador.-

BIBLIOGRAFIA

1. AKIRA, Y., KAWABATA Y., NIINO H., MATSUMOTO M. e OUCHI A., Photoisomerization of the azobenzene included in Langmuir Blodgett Films of Cyclodextrins, *Thin Solid Films*, **160**, 33, 1988.
2. ARFKEN, G.B. ,WEBER, H.J., "Mathematical methods for Physicists", Academic Press, San Diego, 1995.
3. ASHLEY, P.R. e TUMOLILO JR. Channel waveguides in electro-optic polymers using a photopolymer cladding technique, *Appl.Phys.Lett.*, **58**, 884, 1991.
4. BARRET, C., NATANSOHN, A. e ROCHON, P., Cis-Trans Thermal Isomerization Rates of Bound and Doped Azobenzenes in a Series of Polymers, *Chem.Mat.* **7**, 899, 1995.
5. BARRY, S. E. e SOANE, D.S., Poling of polymeric thin films at ambient temperatures for second-harmonic generation, *Appl.Phys. Lett.*, **58**, 1134, 1991.
6. BAUMERT, J.C., BJORKLUND, G.C., JUNDT, D.H., JURICH, M.C., LOOSER, H., MILLER, R.D., RABOLT, J., SOORIYAMARAN, R., SWALEN, J.D., e TWIEG, R.J., Temperature dependence of the third-order nonlinear optical susceptibilities in polysilanes and polygermanes, *Appl.Phys. Lett.*, **53**, 1147, 1988.
7. BEESON, K.W., FERM, P.M., NAHATA, A., WU, C., HAN J. e YARDLEY, J., Wavelength Dependence of Absorption Loss and Electro-optic Response in Optical polymer Films, *Nonlinear Optics*, **3**, 205, 1992.
8. BEESON, K.W., HORN, K.A., McFARLAND, M. e YARDLEY, J.T., Photochemical laser writing of polymeric optical waveguides, *Appl.Phys.Lett.*, **58**, 1955, 1991.
9. BEESON K.W., FERM P.M., HORN K. A., McFarland M. J., NAHATA A., SHAN J., WU C. e YARDLEY J.T., Loss measurements in electro-optic polymer waveguides, *SPIE 1775*, 133, 1992.
10. BISWAS, N. e UMAPATHY, S., Wavepacket dynamical studies on trans-azobenzene: absorption spectrum and resonance Raman excitation profiles on the n-p transition, *Chem. Phys. Lett.*, **236**, 24, 1995.
11. BLOOR, D, "Organic Materials for Non-Linear Optics: Yesterday, Today and Tomorrow". Organic Materials for Nonlinear Optics II, Royal Society of Chemistry, Oxford, Inlaterra, 3-21, 1991.
12. BOYD, G.T., Applications requirements for nonlinear-optical devices and the status of organics materials, *J.Opt. Soc.of Am.B*, **6**, 685, 1989.

13. **BURLAND D.M., MILLER R.D. e WALSH C.A.**, Second-Order Nonlinearity in Poled-Polymer Systems, *Chem. Rev.*, **94**, 31, 1994 .
14. **CARDOSO, V.L.**, "Estudo da Estabilidade Temporal e do processo de Relaxação de Filmes Poliméricos" . Tese de Doutorado., Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Setembro 1994.
15. **CARDOSO V. L., DINI D.C., SANCHES M.P.R., REGGIANI A.E. e BITTENCOURT E.**, "Physical Properties of Poly(methylmetacrylate) (PMMA), Polycarbonate (PC) and Polystyrene (PS) Film Doped with Nonlinear Optical Organic Molecules", 3rd International Symposium on Organic Materials for Nonlinear Optics(AMNO), Oxford, Inglaterra., 1992.
16. **CHEMLA, D. e ZYSS, J.**, Nonlinear Optical Properties of Nonlinear Materials and Crystals; Academic Press; Orlando, Fl. Vol I e II, 1987.
17. **CHEN, M. YU,L., DALTON, L.R., SHI, Y., STEIER, W.H.**, New Polymers with large and stable second order nonlinear optical properties, *Nonlinear Optics, Proc. SPIE*, 1409, 202, 1991.
18. **CHUNG, S. , STEVENS, J.**, *Am. J. Phys.* **6**, 59, 1024, 1991.
19. **CLAYS, K. SCHILDKRAUT, J.**, *J. Opt. Soc. Am. B*, **8**, 2274, 1992.
20. **CRINE, J.P.**, A New Analysis of the Results of Thermally Stimulated Measurements in Polymers, *J.Appl.Phys.* **66**(3), 1308, 1989 .
21. **DHINOJWALA, A, HOOKER, J.C. e TORKELESON, J.M.**, Retardation of rotational reorientation dynamics in polymers near the glass transition: a novel study over eleven decades in time using second-order non-linear optics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **172**, 286, 1994.
22. **DUMONT,M., LEVY, Y.; MORICHERE, D.** Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics; Messier, J., Ed.; Kluwer Pub.: p 194; p461, 1991.
23. **DIENES A.**, Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures, **6**, 733, 1989.
24. **DIENNER M.B.J., TROMMEL E.S.e SUYTEN F.M.M.**, Electrooptic, Nonlinear Optical properties of Organic Materials II, **1147**, 245, 1989.
25. **DIRK C.W.**, Guest-host polymer fibers for nonlinear optics, *Appl.Phys.Lett*, **59**, 902, 1991.
26. **DUCHET C. e FABRE P.**, Nonlinear Optical properties of Organic Materials II, *SPIE*, **1147**, 245, 1989.
27. **DUMONT M., SEKKAT Z., LOUCIF-SAIBI R., NAKATANI K. e DELAIRE J.A.**, Photoisomerization, Photoinduced Orientation and Orientational Relaxation of Azo Dyes in Polymeric Films, *Nonlinear Optics*, **5**, 395, 1993

28. EICH, M., RECK, B., YOON, D.Y., WILLSON, L.G., BJORKLUND, G.C. Novel Second Order Nonlinear Optical Polymers via Chemical Cross-Linking-Induced Vitrification Under Electric Field. *J. Appl. Phys.*, 66 ,7, 3241, 1989.
29. FINDAKLY T. e TENG C. C., Wideband NLO polymer modulators, *SPIE*, 2025, 526, 1993. .
30. FINDAKLY, T., TENG, C.C. e WALPITA, L., Wideband NLO organic external modulators, *SPIE, Optical Technology for Microwave Applications*, 1476, 14, 1991.
31. FIORINI C., CHOLLET P.A., CHARRA F., KAJZAR F. e NUNZI J.M., Quadratic Optical Polarizabilities in polymer Films Obtained by DC-Eletric Field and Pure Optical Poling, *SPIE*, 2285, .
32. FISHER, E. *J. Phys. Chem.* 71, 3704, 1967.
33. GARITO, A; SINGER, K; *Laser Focus*, 80, 59, 1982.
34. GARITO, A., TENG, C; WONG, K, ZAMMMANI,K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 106, 219, 1984.
35. GIRTON, D.G., KWIATKOWSKI S.L., LIPSCOMB G.F. e LYTEL R.S., 20 GHz electro-optic polymer Mach-Zehnder modulator, *Appl.Phys.Lett.*, 58, 1730, 1991.
36. HAMPSCH H. L., YANG J., WONG G.K., TORKELESON, J., Second Order Nonlinear optics and polymer physics of corona poled doped polymer materials, *Polym. Comm.*, 625, 1989.
37. HARTLEY G.S., *Nature* 140 , 281, 1937; *J.Chem.Soc.*, p.633, 1938.
38. HASS D., YOON H. e MAN H.M., Polymeric electro-optic waveguide modulator: materials and fabrication, *SPIE, Nonlinear Optical Properties of Organic Materials II*, 1147, 222, 1989.
39. HERMINGHAUS S., SMITH Barton A. e SWALEN J.D., Electro-optic coefficients in electric-field-poled polymer waveguides, *J. Opt. Soc.of Am.B*, 8, 2311, 1991 .
40. HIGGINS B.G., Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures, 6, 733, 1989.
41. HILL, J.R., PANTELIS, P., DUNN, P.L., OLIVER, S.N. DAVIES, G.J., Nonlinear Properties of Organic Materials. International Conference on Electrical Optical and Acoustic Properties of Polymers, Canterbury, EUA, 14/1-14/3. 1988.
42. HILL R.A., DREHER S. e KNOESEN Y.D.R., Reversible Optical Storage utilizing pulsed, photoinduced, eletric-field-assisted reorientation of azobenzenes, *App.Phys.Lett.*, 66, 2156, 1995 .
43. HODGE, I.M.; *Macromolecules*, 16, 898, 1983.

44. HORSTHUIS W. H.G., VAN VEGGEL F.C.J.M., HAMS B.H.M., VAN DER VORST C.P.J.M., HEIDEMAN J.L. P., WERTENS H.W., e VAN RHEEDE M., Photonic polymers in passive and active waveguide devices, *SPIE, Nonlinear Optical Properties of Organic Materials*, **1775**, 360, 1992.
45. IZAWA K. e OKAMOTO N., Optical Modulation Using a Poled Polymer Waveguide Doped with Mixed Organic Nonlinear Materials MNA and p-NA, *Nonlinear Optics*, **3**, 247, 1992.
46. KAINO T., TOMARU S. e KURIHARA T. Third-order nonlinear optical properties of processable polymeric materials, *SPIE*, **1775**, 154, 1992.
47. KAJZAR, F. e ZAGORSKA M., Third-order nonlinear optical properties of functionalized polymers, *Nonlinear Optics*, **6**, 181, 1993 .
48. KAMINOW, I.P. e TURNER E.H., Elechoptic Light Modulators, *Applied Optics*, **5**, 1612, 1966.
49. KATZ H.E. e SCHILLING M.L., Second-Order Nonlinear Optical Devices in Poled Polymers, *Optical Properties of Organic Materials II*, **1147**, 233, 1989.
50. KUBODERA K., Measurements of third-order nonlinear optical efficiencies, *Nonlinear Optics*, **1**, 71, 1991.
51. KUZYK M.G. e SOHN E., Mechanisms of quadratic eletro-optic modulation of dye-doped polymer systems, *J. Opt. Soc.Am.B*, **7**, 842, 1990.
52. KUZYK M.G., PAEK, U.C., DIRK, C.W., Guest-host polymer fibers for nonlinear optics, *Appl.Phys.Lett*, **59**, 902, 1991.
53. KUZYK M.G., SINGER K.D., ZAHN H.E. e KING L.A., Second-Order Nonlinear-Optical tensor properties of poled films under stress, *Optical Society of America B*, **6**, 742, 1989.
54. LEFELAR J.A. e UDIPI K., Second-harmonic generation in doped glassy polymer films as a function of physical ageing and dopant size, *Polymer Communications*, **30**, 41, 1989 .
55. LYTEL, R. , "Applications of EO Polymeers to Integrated Optics", *Proc.SPIE-Nonlinear Optical Materials and Devices for Photonic Switching*, **1216**, 30-40, 1990.
56. LIPSCOMB, G. F., THACKARA, J., LYTEL, R., ALTMAN, J, ELIZONDO, P., OKASAKI E., STILLER M. e SULLIVAN B., Optical nonlinearities in organic materials: fundamentals and device applications, *SPIE, Molecular and Polymeric Optoelectronic Materials: Fundamentals and Applications*, **682**, 125, 1986 .
57. LOUCIF-SAIBI R., NAKATANI K. e DELAIRE J.A., Photoisomerization and Second Hermonic Generation in DR1-Doped and Functionalized Poly(methyl-methacrylate) Films, *American Chemical Society*, **5**, 229, 1993.
58. MARCUSE D., Eletrooptic Coupling Between TE and TM Modes in Anisotropic Slabs, *IEEE, Journal of Quantum Eletronics*, **QE-11**, 759, 1975.

59. MARKS, T. e RATNER, M.A., Design Synthesis and Properties of Molecule-Based Assemblies with Large Second-Order Optical Nonlinearities, *Reviews*, **34**, 155, 1995.
60. MATSUMOTO, S., KURIHARA, T., KUBODERA K. e KAINO, T., Third-order nonlinear optical properties of dye-attached polymers, *Mol.Crys.Liq.* 182A, 115, 1990.
61. MC.DONACH e COPELAND M., Electrooptic, Nonlinear Optical properties of Organic Materials II, *SPIE*, **1147**, 245, 1989 .
62. MEREDITH, G.; VAN DUSEN, J; WILLIAMS, D, *Macromolecules* 15, 1385, 1982.
63. MOHLMANN G.R., HORSTHUIS W..H.G. e VAN DER VORST C.P.J.M., Recent developments in optically nonlinear polymers and related EO devices, *SPIE*, Nonlinear Optical properties of Organic Materials II, **1147**, 245, 1989.
64. MOHLMANN, G.R.. "Perspectives for Optically Nonlinear Polymers in Optoelectronic Applications". *Materials and Technologies for Optical Communications, Proc.SPIE-* 866, 80-84, 1987.
65. MOHLMANN G.R.; HORSTHUIS W..H.G.; McDONACH, A.; COPELAND, M.; DUCHET, C.; FABRE, P. DIEMEER, M.; TOMEL, E.; SUYTEN, F.; van TOMME, E.; BAQUERO, P.;van DAAL, P. *Proc. SPIE*, 1339, 215, 1990.
66. MOHLMANN, G.R., *Synt. Met.* **37**, 207, 1990.
67. MORICHÈRE D., DUMONT M., LEVY Y., GADRET G. e KAJZAR F., Nonlinear properties of poled polymer films: SHG and Electrooptic measurements, *SPIE* **1560**, 214, 1991.
68. MORTAZAVI M.A., KNOESEN e KOWEL S.T., Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures, **6**, 733, 1989.
69. MOSTELLER, JR.L.P. e WOOTEN F., Optical Properties and Reflectance of Uniaxial Absorbing Crystals, *J.Opt. Soc.of Am.* **58**, 511, 1968.
70. NAHATA A., SHAN J., YARDLEY J.T. e WU C., Electro-optic determination of the nonlinear-optical properties of a covalently functionalized Disperse Red 1 copolymer, *J.Opt. Soc.of Am.B*, **10**, 1553, 1993.
71. NAHATAA, WU C. e YARDLEY T., Electrooptic Characterization of Organic Media, *Transactions on Instrumentation and Measurement*, **41**, 128, 1992.
72. NAKAHARA H. e FUKUDA K., Photoisomerization of the azobenzene included in Langmuir Blodgett Films of Cyclodextrins, *Thin Solid films*, **160**, 33, 1988.

73. NATANSOHN, A., ROCHON P., MAO J. e XIE S., Optical Storage in Polymers Containing Azo Groups without Electron-Donor- Electron Acceptor Substituents, OSA, 147, 1993.
74. OLIVEIRA L.C. e ZILIO S.C., Single-beam time-resolved Z-scan measurements of slow absorbers, *App.Phys.Lett.*, **65**, 2121, 1994 .
75. PAEK U.C., Guest-host polymer fibers for nonlinear optics, *Appl.Phys.Lett*, **59**, 902, 1991.
76. PAGE R.H., JURICH M.C., SEN A., TWIEG R.J., SWALEN J.D., BJORKLUND G.C. e WILLSON C.G., Electrochromic and optical waveguide studies of corona-poled electro-optic polymer films, *Opt.Soc.of Am.*, **7**, 1239, 1990 .
77. PAIK, C. S. e MORAWETZ H., Photochemical and Thermal Isomerization of Azoaromatic Residues in the Side Chains and Backbone of polymers in Bulk ,*Polymers*, **5**, 171, 1972.
78. PLANAS, S.A., SANTOS, M.C. e FRAGNITO, H. L., "Light Induced Orientational Relaxation in Poled Polymer Films", to be published..
79. PLANAS, S.A., Caracterização Óptica de Filmes Poliméricos para uso em Dispositivos Eletro-ópticos. Relatório de Atividades do Projeto Dispositivos Ópticos. CPqD-Telebrás, 1994.
80. PLANAS, S.A., CARDOSO, V.L., SANCHES, M.P.R., REGGIANI, A.E. e FRAGNITO, H.L., "Propriedades Ópticas de Filmes Poliméricos Dopados para Aplicações em Dispositivos Eletro-ópticos". V Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações. São Paulo, 1992.
81. PLANAS, S.A., VILLANI, M.F., SANCHES, M.P.R. e H.L.FRAGNITO. *Improving the Electro-Optical Properties of polymeric films*. SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference, Palace Hotel, R.J., 24-27 de Julho de 1995.
82. PLANAS, S.A., VILLANI, M.F., SANCHES, M.P.R. e FRAGNITO, H.L. *Electro-optical characterization of poled stynthetised organic polymeric films*, sessão oral, XVIII Encontro de Física da Materia Condensada, Caxambú, M.G., 6-10 Junho 1995.
83. PLANAS, S.A, FRAGNITO H.L. e SANTOS M.C.; *Investigação teórica-experimental de fotoisomerização em filmes funcionalizados com um derivado de azo-benzeno*. VIII Simposio Brasileiro de Química Teórica , Caxambú, 19-22 de Novembro. 1995.
85. PLANAS, S.A, CARDOSO,V.L., SANCHES, MPR., VILLANI, M.F. e REGGIANI, A.,FRAGNITO, H.L. *Propriedades ópticas de filmes poliméricos dopados para aplicações*

em dispositivos eletro-ópticos. V Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações, S. P., Brasil, 1992.

86. PLANAS, S.A, MANSUR, N.L.P., BRITO CRUZ C.H. e FRAGNITO, H.L., Spectral narrowing in the propagation of chirped pulses in single-mode fibers, *Opt., Lett.* **18**, 9, 699, Maio 1993.

87. PLANAS, S.A, DUARTE, A.S., MAZZALI, C., FRAGNITO, H.L., SANCHES, MPR., VILLANI, M.F. e REGGIANI, A., *Nonlinear refractive index of dye-doped organic polymers*, Nonlinear Optical properties of Organic Materials VI, SPIE 93 Annual Meeting, San Diego, California, Julho de 1993. Publicado em *SPIE*, vol. 2025, págs.381-387 (1993).

88. PLANAS, S.A, MAZZALI, C., DUARTE, A.S., PALANGE, E., SANCHES, MPR., VILLANI, M.F., REGGIANI, A., *Medidas de não linearidades ópticas em polímeros orgânicos*, Reunião Anual da Associação Brasileira de Polímeros *ABPol*, Parque Anhembi, S.P., Outubro, 1993.

89. PLANAS, S.A, DUARTE, A.S., MAZZALI, C., SANCHES, MPR., VILLANI, M.F. e REGGIANI, A.,FRAGNITO, H.L. *Propriedades ópticas de polímeros dopados com moléculas orgânicas*. XVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambú, MG, Pg. 271, Julho, 1993.

90. PLANAS, S.A., VILLANI, M.F., SANCHES, M.P.R. e FRAGNITO, H.L., *Improving the Electro-Optical Properties of polymeric films*. SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference, Palace Hotel, R.J., 24-27 de Julho de 1995.

91. PRASAD P., Polymeric materials for non-linear optics and photonics, *Polymer*, **32**, 1746, 1991.

92. PRASAD P., WILLIAMS, D. *Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley and Sons, New York, 1991.

93. PRASAD P., Basic and Formulation on Nonlinear Optics, Introduction to nonlinear Optical effects in molecules and polymers, 9, *Properties of Organic Materials II*, *SPIE*, **1147**, 245, 1989.

94. RAU, H., *Photochemistry and Photophysics*, edited by J.F.Rabek, Florida, Vol2, Cap.4, p.119, 1990.

95. RAU, H. in *Photochromism: molecules and systems*, Eds H.Durr. Elsevier, Amsterdam, p 165, 1990.

96. RAU, H.; YU-QUAN, J. *Photochem. Photobiol. A* 42, 321, 1988.
97. SCHILDKRAUT, J. S., Determination of the electrooptic coefficient of a poled polymer film, *Applied Optics*, 29, 2839, 1990.
98. SEKKAT Z. e DUMMONT M., Polarization Effects in Photoisomerization of Azo Dyes in Polymeric Films, *Applied Physics B*, 53, 121, 1991 .
99. SHEIK-BAHAE, M., SAID, A.A., Tai-Huei Wei, Hagan, D.J., van STRYLAND, E.W., *J.Quantum Electron.* 26, 760, 1990.
100. SHEIK-BAHAE, M., SAID, A.A., van STRYLAND, E.W., *Opt. Lett.* 13, 955, 1989.
101. SHI Y.e STEIER W.H., Large stable photoinduced refractive index change in a nonlinear optical polyester polymer with Disperse Red side groups, *Appl.Phys.Letter*, 58, 1131, 1991.
102. SHI Y., STEIER W.H., CHEN, M.; YU, L.; DALTON, L.R., *Appl.Phys.Lett.*, 60, 2577, 1992.
103. SHI Y., STEIER W.e DALTON L.R., Traveling Wave Electro-Optic Phase Modulator using cross-linked nonlinear optical polymer, *Appl. Phys.*, 65, 929, 1994.
104. SINGER K.D., HOLLAND W.R., KUZIK M.G. e WOLK G.L., Second-Order Nonlinear Optical Devices in Poled Polymers, *Optical Properties of Organic Materials II*, *SPIE.*, 1147, 233, 1989.
105. SINGER K.D., KUZYK M.G., HOLLAND W.R., SOHN J.E. e LALAMA S.J., Electro-optic phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films, *Appl.Phys.Lett.*, 53, 1800, 1988.
106. SINGER K.D., SOHN J.E. e LALAMA S.J., Second harmonic generation in poled polymer films, *Appl.Phys.Lett.*, 49, 248, 1986.
107. SINGER K.D., KUZYK M.G. e SOHN J.E., Second-order nonlinear processes in orientationally ordered materials: relationship between molecular and macroscopic properties, *J. of the Opt. Soc.of Am.*, 4, 968, 1987.
108. SINGER, K.D., KING, L.A., *J. of Appl. Phys.* 70 (6) 3251, 1991,
109. STRUIK, L.C.E. *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials.* Amsterdam, 1978, *Polymer* 28, 1987.
110. SWALEN J.D, BJORKLUND G.C., FLEMING W.W., JURICH M., MOERNER W.E., SKUMANICH A., SMITH B.A. e THACKARA J.I., Polymeric Electro-optic Phase Modulator, *Nonlinear optics*, 6, 205, 1993.
111. SWANEPOEL R., Determination of the thickness and optical constants of amorphous Silicon, *J. Phys. E: Sci.Instrum.*, 16, 1214-1222, 1983.

112. TAKAYOSHI, K., A method for measuring EO constants, *Non Linear Optics*, 1, 239, 1990.
113. TAKAHASHI H., TAMURA S. e TAGAKI W., Photoisomerization of the azobenzene in Langmuir Blodgett Films of Cyclodextrins, *Thin Solid Films*, 160, 33, 1988.
114. TENG, C.C e MAN, H.T., Simple reflection technique for measuring the electro-optic coefficient of poled polymers, *Appl. Phys.Lett.*, 56, 1734, 1990 .
115. TENG, C "Traveling-wave polymeric optical intensity modulator with more than 40 GH of 3 dB electrical bandwidth" *Appl. Phys. Lett.*, 60, 1538, 1992.
116. THACKARA J.I., LIPSCOMB G.F., STILLER, TICKNOR A.J. e LYTEL R., Poled electro-optic waveguide formation in thin-film organic media, *Appl.Phys.Lett*, 52, 1031, 1988 .
117. TIEN, P.K., ULRICH, R. and MARTIN, R.J. Modes of propagating light waves in thin deposited semiconductor films, *Appl.Phys. Lett.* 14, 2291, 1969.
118. TUMOLILLO JR. e ASHLEY Paul R., Fabrication Techniques os Photopolymer Clad Waveguides, *SPIE*, 1559, 65, 1991.
119. UCHIKI, H.; KOBAYASHI, T.; *J. Appl. Phys.* 64, 2625, 1988.
120. ULRICH, D., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1, 160, 1988.
121. ULRICH, D., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 3, 189, 1990.
122. VAN DER VORST, C.P.J.M. e VAN RHEEDE M., Electro-optic measurements in poled polymers, *SPIE*, 1775, 186, 1992 .
84. VILLANI, M.F, VOLPONI, J.E., SANCHES, M.P.R. , PLANAS, S.A.. Functionalized Poly-Methylmethacrylate for Optical Devices Applications; VI International Macromoleculu Colloquium, Gramado, 1994.
123. VITRANT G., RTTEINISCH R., KAJZAR F., Nonlinear M-Line, Technic for organic guiding layer characterization, 207, France.
124. WANG W., CHEN D., FETTERMAN H.R., SHI Y., STEIER W.H. e DALTON L.R., Traveling wave electro-optic phase modulator using cross-linked nonlinear optical polymer, *Appl.Phys.Lett.*, 65, 929, 1994.
125. XU C., BECKER M.W., WU B.e DALTON L.R., Techniques for ultrastructure synthesis: Stabilization of Large Second Order Optical Nonlinearities of Poled Polymers, *SPIE*, 2025, 20, 1992.
126. YANG L., DORSINVILLE R., WANG Q.Z., YE P.X. e ALFANO R.R., Excited-state nonlinearity in polythiophene thin films investigated by the Z-scan technique, *Opt. Soc.of Am.*, 17, 323, 1992.

127. YANKELEVICH D.R., Reversible Optical Storage utilizing pulsed, photoinduced, electric-field-assisted reorientation of azobenzenes, *Appl.Phys.Lett.*, **66**, 2156, 1995.
128. YILMAZ S., BAUER S. e GERHARD-MULTHAUPT R., Photothermal poling of nonlinear optical polymer films, American Institute of Physics, **64**, 2770, 1994.
129. YU, W.C.; SUNG, C.S. e ROBERTSON, R.E., *Macromolecules*, **21**, 355, 1988.
130. YU L., CHEN M. e DALTON. L.D., Large stable photoinduced refractive index change in a nonlinear optical polyester polymer with disperse red side groups, *Appl.Phys.Letter*, **58**, 1131, 1991.
131. ZAMBONI R. e TALIANI C., Excited-state nonlinearity in polythiophene thin films investigated by the Z-scan technique, *Opt. Soc.of Am.*, **17**, 323, 1992.
134. WAH, K.L., "94 GHz phase modulation of light by organic MNA crystal". *Appl.Phys Lett.* 3110, 1993.
135. WILLIAMS, D. *Angew. Chem, Int, Ed, Engl*, **23**, 690, 1984.
136. ZYSS, J., *Advances in Molecular Eng. for Quadratic Nonlinear Optics* , 1994
137. ZYSS, J., *J. Mol. Electron.* **1**, 25, 1985.