

Transferencia de cargas en los polímeros semiconductores conteniendo espiropirano. Aplicaciones al diseño de elementos ópticos biestables y la detección de imágenes infrarrojas

J.J. Robillard y D. Luna Moreno
Centro de Investigaciones en Óptica, A.C.
Apartado Postal 1-948, 37150 León Gto., México,
e-mail: dluna@foton.cio.mx

Recibido el 26 de agosto de 2002; aceptado el 14 de agosto de 2003

Este artículo describe un nuevo método para la conversión de imágenes infrarrojas en el visible basado sobre transferencia de cargas entre películas de Langmuir Blodgett. El método se aplica al diseño de una cámara infrarroja utilizando sólo una conversión óptica sin el uso de un escaneo electrónico y tratamiento digital de la imagen.

Descriptores: Biestabilidad óptica; convertidores de imagen; materiales ópticos infrarrojos.

This paper describes a new method for infrared to visible image conversion based on charge transfer between Langmuir Blodgett films. The method is used for the design of an infrared camera operating with purely optical conversion, without any electronic scanning and digital treatment of the image.

Keywords: Optical bistability; image converters; infrared optical materials

PACS: 42.65.Pc, 42.79.Ls, 42.70.k

1. Introducción

El fotocromismo de los espiropiranos ha sido descrito en muchos artículos especializados [1] sin conducir a ninguna aplicación industrial importante. Las razones principales han sido la falta de estabilidad y reproducibilidad de las imágenes fotocrómicas. La introducción de moléculas de espiropirano en estructuras poliméricas orientadas ha permitido mejorar considerablemente la estabilidad de las emulsiones [2,3]. En el año de 1992 Francis Garnier (CNRS Francia) y J. Robillard (University of Texas, El Paso) demostraron que la apertura del ciclo espiropiránico, que normalmente resulta de la absorción de luz ultravioleta o de un efecto térmico, también puede ser provocada por transferencia de cargas intra o extra moleculares [4]. Este comportamiento permite imaginar aplicaciones diversas en el dominio del tratamiento óptico de la información. Presentamos aquí distintas experiencias con objeto de verificar la apertura del ciclo espiropiránico por medio de transferencia de cargas en condiciones variadas y aplicables al diseño de interruptores y moduladores ópticos.

Materiales, películas, métodos y sistemas son descritos para relacionar una imagen infrarroja usando un compuesto semiconductor polimérico teniendo una banda de absorción infrarroja entrecruzada con un espiropirano capaz de producir una banda de absorción visible. Esos materiales, películas, métodos y sistemas son adaptados para producir una imagen visible cuando se expone a una radiación infrarroja durante su uso. Los sistemas formadores de imagen infrarroja que existen comercialmente se pueden clasificar en dos categorías principales:

- a) Sistema de escaneo mecánico que secuencialmente proyecta cada punto de la imagen IR sobre un detector simple. Esos sistemas comúnmente operan en el rango

de los 10 micrones, teniendo detectores que son enfriados con aire líquido o nitrógeno líquido.

- b) Tubos de imagen con un arreglo de detectores, donde los elementos del arreglo son escaneados con un haz de electrones. Esta categoría de dispositivo de imagen generalmente opera en el cercano infrarrojo, y usa una fuente infrarroja para iluminar el objeto.

Materiales como el germanio dopado, antimonio indio, o telurio de cadmio son típicamente usados para detección en el primer caso, y germanio o materiales piroeléctricos en el segundo caso. Sistemas como en a) tienden a ser complicados, bultosos y caros, y pueden requerir mantenimiento profesional. Sistemas como en b) tienden a ser más compactos y robustos. Típicamente, ellos no tienen partes que se mueven, lo cual tiende a simplificar el mantenimiento. Su desarrollo es generalmente limitado al cercano infrarrojo y son limitados en resolución por el tamaño de los elementos del arreglo. Ellos también generalmente usan sistemas criogénicos para enfriamiento. El tiempo de vida de los líquidos criogénicos es corto y requiere reemplazamiento del sistema de enfriamiento a tiempos relativamente cortos. Por consiguiente, hay una necesidad de desarrollar materiales y sistemas de imagen infrarrojas mejorados. Es el objetivo general de este trabajo proponer un sistema de imagen infrarroja, materiales, películas y métodos que sustituyan al menos algunas de las desventajas experimentadas en el campo.

2. Apertura del ciclo espiropiránico por transferencia de carga

Un material sensible al infrarrojo utilizado en el presente trabajo puede incluir un compuesto semiconductor hecho de un

polímero inter cruzado con una molécula fotocromica de tipo espiropirano que cuando se expone a la radiación infrarroja, es adaptada para generar y transferir cargas al espiropirano (el espiropirano puede ser un indoline, benzotiazoline, oxazine, selenazoline y benzodinaftolina) durante su uso, produciendo la apertura del anillo espiropiránico. Como resultado, se puede producir una imagen visible debido a cambios en la absorción (producción de una banda de absorción en el visible) y birrefringencia del material en uso. La producción de una imagen por un cambio en la absorción es limitada por el espesor de la película, y puede resultar en una imagen débil. Usando el cambio en birrefringencia, puede obtenerse una densidad óptica más alta debido a grandes diferencias en transmisión correspondiente a transmisión o extinción en el polarizador usado para medir la birrefringencia. Tal película debe ser suficientemente gruesa para proporcionar suficiente absorción infrarroja para iniciar un cambio en el índice de refracción en el material, pero también suficientemente delgada para evitar el deterioro en el contraste de la imagen debido a difusión termal. Si la película es muy gruesa, entonces la imagen puede ser nubosa por "ruido" de difusión termal. Preferiblemente la película debe ser entre 5 y 15 micrones de grueso.

En los distintos casos estudiados, la transferencia de cargas se efectúa entre un polímero u oligómero semiconductor y varios tipos de moléculas fotocromicas. Consideramos las siguientes alternativas:

1. Las moléculas de fotocromo son dispersadas o en solución dentro de un polímero u oligómero semiconductor. El fotocromo es una espirooxazina (Fig. 1) y el oligómero un hexiltiofeno con una sustitución alquímica. La composición de la película delgada es espiropirano 2.5×10^{-4} , tiofeno 5×10^{-5} moles. Las películas se forman sobre un portaobjetos de microscopio. Los espectros de absorción aparecen representados en la Fig. 2 donde la curva (1) corresponde a la espirooxazina sola, (2) corresponde al hexiltiofeno y (3) a la mezcla de ambos. La banda de absorción del hexiltiofeno aparece a 480 nm. Dos tipos de películas: espirooxazina sola y una mezcla de espiropirooxazina-hexiltiofeno; fueron expuestas a la luz de una lámpara de xenón utilizando un filtro bloqueador para las radiaciones de menos de 400nm. Con la espiropirooxazina sola, no se observa ninguna modificación del espectro. Con la mezcla, aparece la banda de absorción (3); característica de la forma abierta. La excitación de la película con un pulso de láser de $1.06 \mu\text{m}$ de longitud de onda y 1 ps de duración produce la respuesta representada en la Fig. 3 para una longitud de onda de 600nm. Esto corresponde al máximo de absorción de la forma abierta de la espirooxazina.
2. Las moléculas de espirooxazina, en solución dentro de un polímero son depositadas con el método Langmuir Blodgett (LB) en forma de capa, alternando con capas de polímero semiconductor.

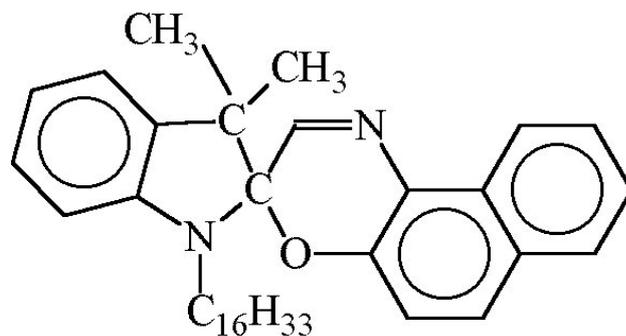


FIGURA 1. Forma estructural de la espirooxazina.

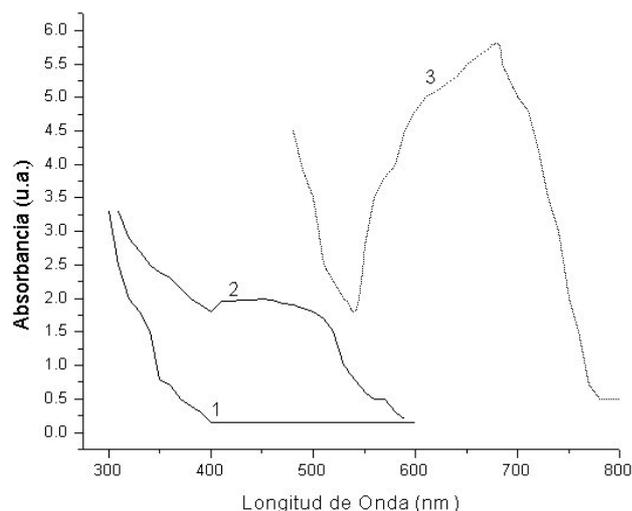


FIGURA 2. Espectros de absorción de la espiropirooxazina (1), del hexiltiofeno (2) y de la mezcla de espirooxazina y hexiltiofeno (3).

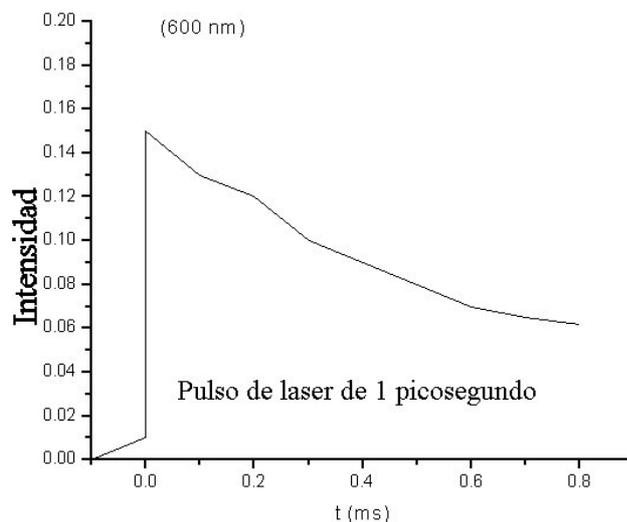


FIGURA 3. Respuesta representada por la mezcla de espirooxazina y hexiltiofeno al ser iluminada por un láser de $1.06 \mu\text{m}$ (Nd-Yag).

Diacetilenos y tiofenos fueron utilizados como "donadores" para la apertura de los ciclos espiropiránicos. En

capas heterogéneas para las películas hechas de la mezcla de dos especies o en capas alternadas de una sola especie, la transferencia de cargas se efectúa entre capas.

En el primer caso, el diacetileno 4BCMU (Fig.4) es utilizado como donador con el espiropirano representado en la Fig. 5. Una mezcla equimolar de los dos productos es depositada sobre la superficie del agua de un aparato de LB conteniendo 9.09 M de cloruro de cadmio. La compresión de la capa de LB se hace a una velocidad de $20\text{cm}^2/\text{min}$ y la polimerización de ésta se inicia con una exposición a los rayos UV durante 30 min. a una temperatura de 12°C . La apertura del ciclo es determinada por elipsometría utilizando las propiedades dicroicas de la forma cerrada y la variación del índice de refracción observada durante la apertura del ciclo. Tal variación esta representada en la Fig. 6 por una longitud de onda 632.8 nm en función de la irradiación infrarroja en una banda de absorción del diacetileno (6.2 nm). La curva 1 corresponde a una dirección del recubrimiento paralela al plano de incidencia y la curva 2 a una dirección perpendicular al plano de incidencia.

En el segundo caso, el oligómero de hexiltiofeno es utilizado como donador por el espiropirano. Las dos moléculas están presentes en dos capas de LB separadas, en forma de una mezcla equimolar con ácido eicosanoico, el último facilitando la movilidad de las capas sobre la superficie del agua. La deposición de estas capas se efectúa con una presión superficial de 20mN/m

4BCMU

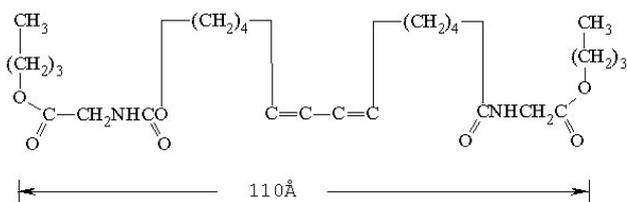


FIGURA 4. Forma estructural del polímero semiconductor diacetileno 4BCMU.

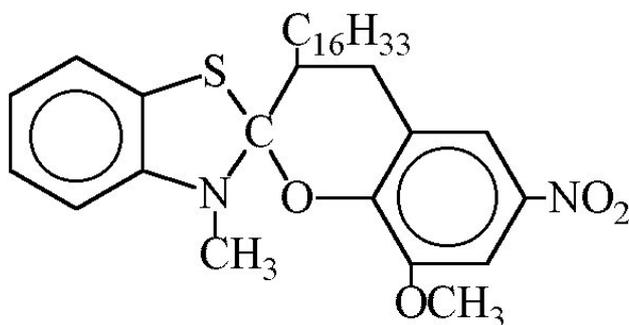


FIGURA 5. Sistema donador de cargas representado por un espiropirano benzotiazólico.

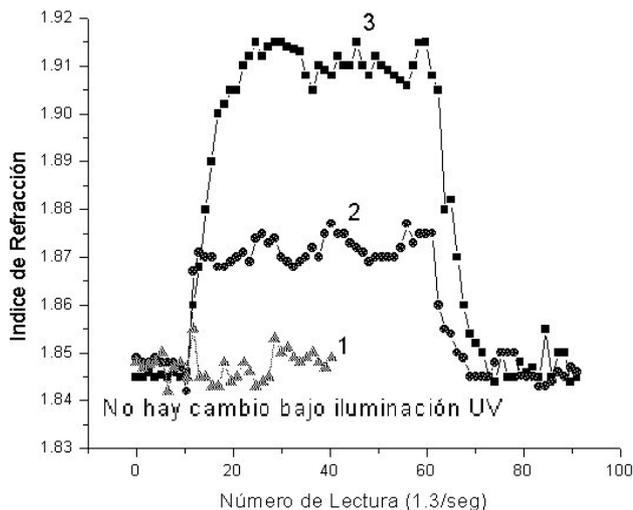


FIGURA 6. Variación del índice de refracción de la película observada durante la apertura del ciclo espiropirano-diacetileno.

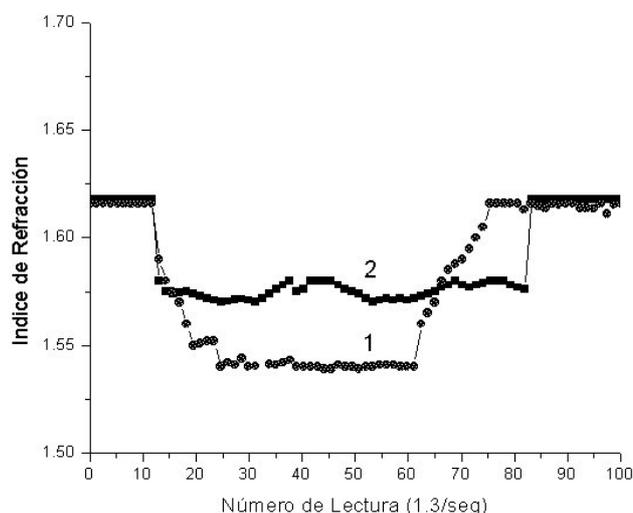


FIGURA 7. Variación del índice de refracción de la película de diacetileno con espiropirano que vuelve a su valor inicial cuando se detiene la excitación.

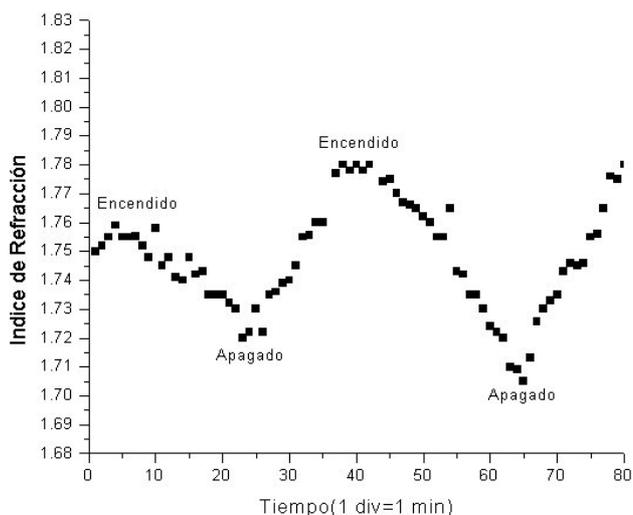


FIGURA 8. Variaciones de índice de refracción idénticas para varios ciclos.

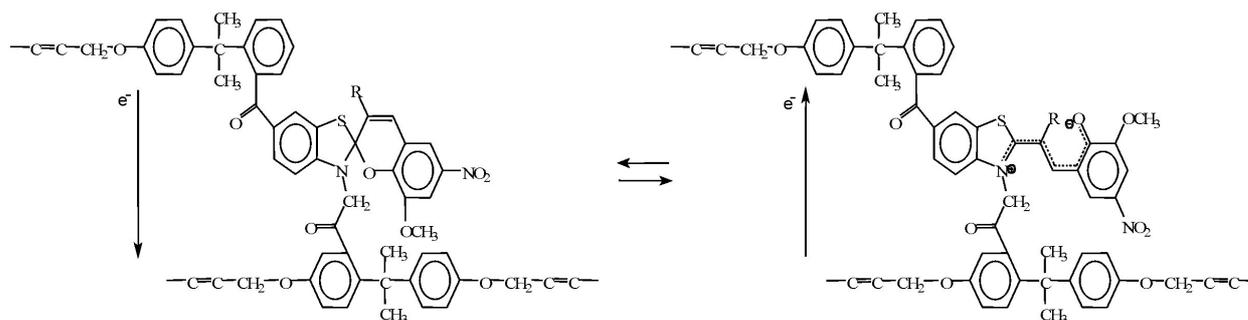


FIGURA 9. Representación estructural de la transferencia de cargas intramolecular que provoca la apertura del ciclo espiropiránico.

y una velocidad de 10 mm/min. Se hacen 24 capas monomoleculares sobre el mismo sustrato.

Para la excitación de las películas se utiliza la fuente de xenón con un filtro bloqueador de las radiaciones menores de 400nm. La intensidad de la irradiación es de 7.8 mW/cm². Bajo la luz se observa una variación del índice de refracción que vuelve a su valor inicial cuando se detiene la excitación (Fig. 7). Variaciones idénticas se observan con varios ciclos (Fig.8).

- Las moléculas de espiropirano son parte de una estructura polimérica en la cual se forman enlaces de entrecruzamiento entre las cadenas moleculares. El polímero es depositado y orientado en forma de capas LB.

La estructura ideal para observar la transferencia de cargas intramoleculares resulta de la introducción del espiropirano en un edificio molecular conteniendo el polímero. Tal estructura es representada en la Fig. 9. Los enlaces que intervienen en la construcción de la molécula deben asegurar la conjugación entre las partes donadoras del polímero y el espiropirano. Las películas del polímero son orientadas en forma de capas de LB. La transferencia de cargas entre la cadena poliactilénica y el espiropirano se efectúa como en los casos precedentes pero con una eficiencia más elevada. La eficiencia está definida como el número de aperturas moleculares por fotón absorbido.

3. Elemento óptico bi-estable

Una de las propiedades más notables de la estructura representada en la Fig. 9 es la posibilidad de invertir el sentido de la transferencia de cargas después de la apertura del espiropirano y realizar un sistema óptico bi-estable. La irradiación inicial del polímero en su banda de absorción produce una transferencia de cargas del polímero donador al espiropirano que en su forma cerrada es un aceptor. Esta transferencia de cargas provoca la apertura del ciclo espiropiránico (parte derecha de la Fig. 9). Pero, la forma abierta, con las cargas deslocalizadas en la nueva estructura, se vuelve donadora y el polímero sin excitación se vuelve un aceptor. De este modo, la transferencia de cargas se efectúa en sentido inverso, como se ilustra en la Fig. 10. Esto constituye un elemento de base para los sistemas de tratamiento óptico de la información.

4. Detección de imagen infrarroja

En la estructura de la Fig. 9, cuando existe una banda de absorción del polímero en el infrarrojo, la transferencia de cargas produce una modulación óptica en el visible que corresponde al fotocromismo inducido por el espiropirano. Una imagen infrarroja proyectada sobre una película delgada de este material se convierte en una imagen visible a la longitud de onda de absorción de la forma abierta del espiropirano. Como se necesita utilizar películas delgadas (capas LB), la densidad óptica de la imagen visible es muy débil. Para aumentar esta densidad y el contraste, se prefiere utilizar las propiedades dicróicas de la forma cerrada del espiropirano para formar una imagen por elipsometría con un sistema representado como el de la Fig. 11. Las variaciones espaciales de elipticidad producidas sobre la película por la imagen infrarroja se traducen en una variación de transmisión en un polarizador orientado de manera que se encuentre a la extinción en la ausencia de infrarrojo.

En la Fig. 11 se muestra una representación de la cámara infrarroja. De acuerdo a esta figura, una cámara termostática recibe una fuente objeto (emitiendo a 10 micrones) y proyectando su imagen a través de una lente de germanio hacia una película birrefringente. Este proceso tiende a modificar localmente las propiedades de birrefringencia de la película,

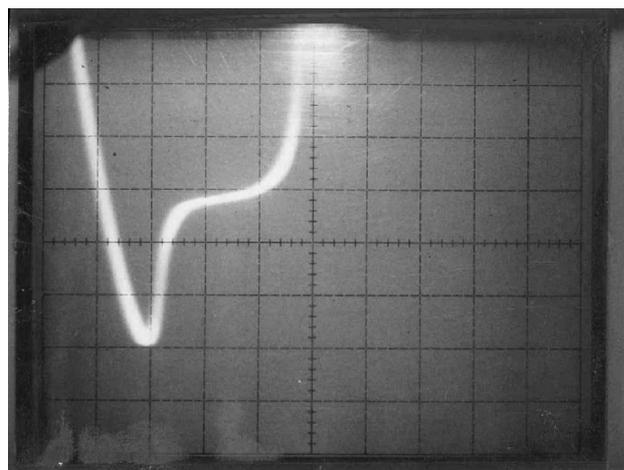


FIGURA 10. Transferencia óptica mediante la transferencia de cargas.

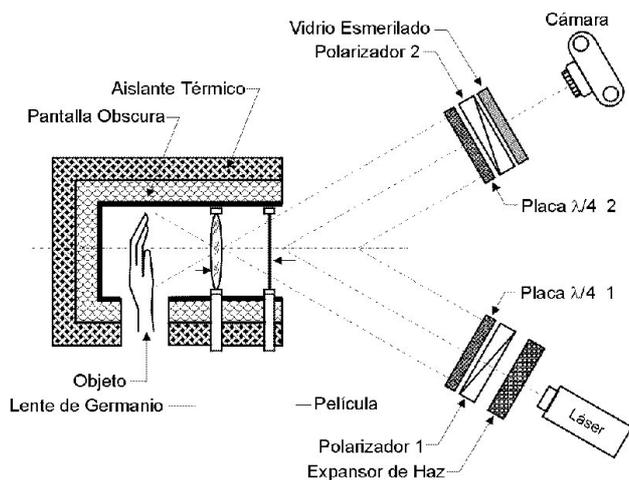


FIGURA 11. Formación de una imagen por elipsometría utilizando las propiedades dicroicas de la molécula de espiropirano.

de acuerdo al flujo infrarrojo proyectado hacia él. Un haz láser es expandido para cubrir la superficie de la película. La luz es elípticamente polarizada al pasar a través de un polarizador y una placa retardadora $\lambda/4$, entonces es reflejado sobre la película a través de un segundo polarizador y una placa $\lambda/4$ y finalmente proyectada sobre un vidrio esmerilado donde la imagen es observada visualmente o registrada por una cámara fotográfica.

La cámara termostática proporciona un fondo isotérmico para reducir el "ruido" debido a gradientes de temperatura local. La cámara consta de un escudo negro apoyada por una capa de hielo seco, y recubierto aún más por un aislante térmico. La cámara completa se comporta como una fuente de cuerpo negro conteniendo la emisión del objeto superpuesto sobre un fondo continuo.

En la práctica, el polarizador y la placa $\lambda/4$ son primero orientados para proporcionar una luz polarizada elípticamente con máxima elipticidad. Esta luz es entonces analizada por un segundo polarizador y una placa $\lambda/4$. Sin un objeto en la cámara, el polarizador es rotado con respecto a la placa $\lambda/4$ para provocar una extinción. El objeto es entonces introducido a la cámara y una cierta cantidad de luz es transmitida a través del polarizador y la placa $\lambda/4$ formando una imagen en el vidrio esmerilado. La luz transmitida a través del polarizador y la placa $\lambda/4$ es proporcional al flujo infrarrojo sobre la película y crea una imagen visible en el vidrio esmerilado correspondiente a la imagen infrarroja proyectada sobre la película. La Fig. 12 muestra la imagen de una mano formada por el sistema de la Fig. 11.

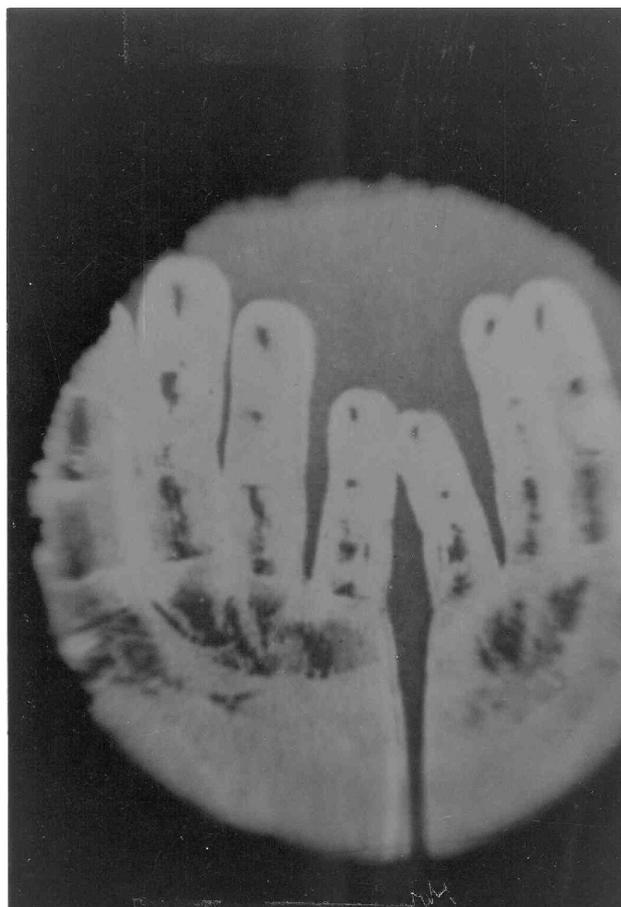


FIGURA 12. Formación de la imagen de una mano que emite a una longitud de onda de $10\mu\text{m}$ de acuerdo al diagrama esquemático de la Fig. 11.

5. Conclusiones

La configuración experimental presenta inestabilidad debido a variaciones termale en el camino óptico y en la vecindad de la película, pero creemos que es posible mejorarla usando una cámara de vacío y realimentando el analizador por medio de un control optoelectrónico.

La imagen fotográfica (Fig.12) muestra que es posible usar transferencia de cargas para visualizar una imagen infrarroja usando películas orientadas por Langmuir Blodgett de un polímero absorbente en el infrarrojo y entrelazado por un espiropirano. Este sistema de formación de imágenes infrarroja a temperatura de 20°C tiene la particularidad de ser muy simple, compacto, muestra muy alta resolución y su mantenimiento es muy fácil. Además de emplear este sistema en formación de imagen infrarroja es posible utilizarlo como detector de variaciones de temperatura (variaciones aproximadas de 0.10°C) y sistema de visión nocturna.

-
1. A. Hirshberg, *J. Amer. Chem. Soc.* **2304** (1956); *ibid.* (1954).
J. Heiligman-Rim, A. Hirshberg, and G. Fisher, *J. Phys. Chem.* **2465** (1952).
 2. J. Robillard, *US Patent Nr 5, 098, 806* (1992).
 3. Kuhn and Robillard, *Non Linear Optical Materials* (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1992).
 4. J. Robillard and M. Srinivasan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **24, 401** (1994).