

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МИКРО- И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 539.2

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИФТОРТРИФЕНИЛПИРАЗОЛИН- ДИЦИАНОИЗОФОРОНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В МАТРИЦЕ ПОЛИКАРБОНАТА

© В. В. Шелковников^{1,3}, С. Л. Микерин², А. Э. Симанчук²,
П. А. Чубаков², С. В. Коротаев¹, Н. А. Орлова¹, В. Н. Бережная¹,
И. Ю. Каргаполова¹, А. М. Максимов¹, Р. А. Ищенко¹, Н. Д. Рязанов¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 9

²Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1

³Новосибирский государственный технический университет,
630073, г. Новосибирск, просп. К. Маркса, 20

E-mail: mikerin@iae.sbras.ru

Представлены результаты экспериментальных работ по исследованию концентрационных зависимостей, временной и температурной стабильности квадратичного отклика материалов типа «гость—хозяин» на основе поликарбоната и оригинальных синтезированных красителей. Показано, что модификации хромофора дендронными боковыми заместителями существенно улучшают растворимость, позволяя создавать полимерные материалы с высоким содержанием оптически активных частиц. Материалы обладают высокой временной и температурной стабильностью и демонстрируют d_{33} до 80 пм/В при концентрации хромофоров $2,5 \cdot 10^{20}$ см⁻³.

Ключевые слова: электрооптические полимеры, радиофотоника, генерация второй гармоники, донорно-акцепторные хромофоры.

DOI: 10.15372/AUT20210606

Введение. Хромофор-полимерные композиции — перспективные материалы для создания компактных электрооптических устройств, генерации и обнаружения терагерцового излучения и развития методов исследования нанообъектов [1–4]. Оптически активным компонентом в таких средах являются органические донорно-акцепторные хромофоры с большой электронной гиперполяризуемостью в необходимом диапазоне спектра. Полимеры выполняют роль несущей матрицы, определяющей, как правило, температурно-временную стабильность композиции. Для получения нецентросимметричной среды, обладающей квадратичной нелинейной восприимчивостью, необходимо пространственно ориентировать полярные хромофоры и сохранить преимущественную ориентацию их дипольных моментов в полимерной матрице. С этой целью дипольные нелинейно-оптические хромофоры ориентируются внешним электрическим полем в температурном интервале, отвечающем области стеклования полимера, с последующим охлаждением без снятия внешнего поля, которое приводит к сохранению ориентации (процедура полинга).

Достижение наибольшего по величине стабильного макроскопического квадратичного отклика является многопараметрической задачей. В частности, температурно-временная стабильность нелинейного отклика материала увеличивается при подборе полимерной

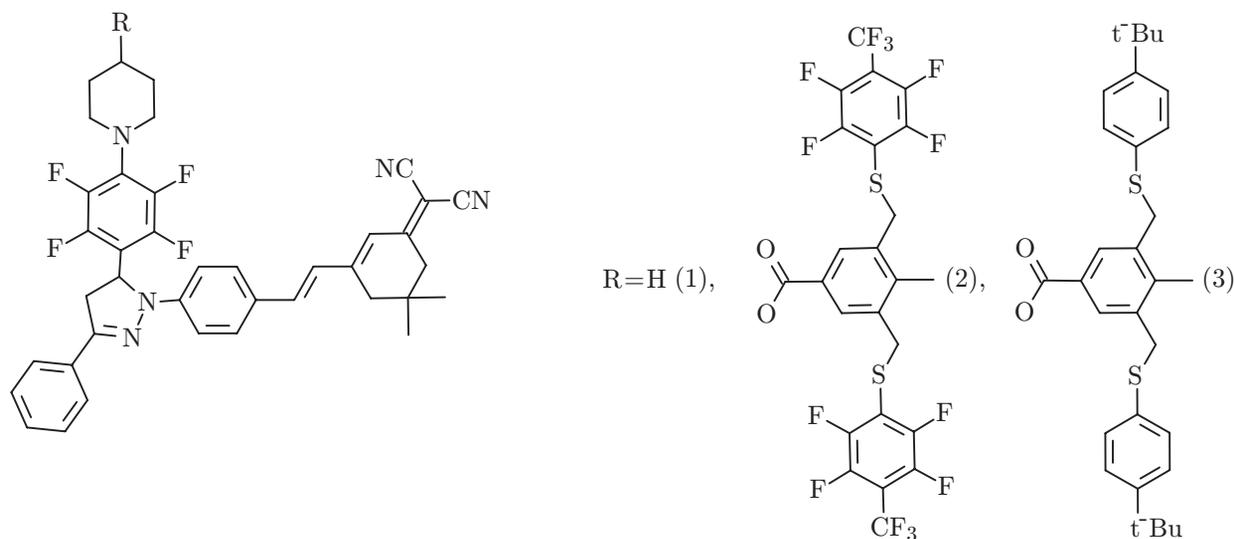


Рис. 1. Структуры синтезированных красителей (1)–(3)

матрицы с повышенным значением температуры стеклования. Однако из-за возрастания тепловой дезориентации молекул красителя при полинге отклик в таких матрицах получается ниже, чем в низкотемпературных матрицах при прочих равных условиях [5]. Увеличение отклика, очевидно, связано с созданием в матрице максимально возможного количества активных частиц в единице объёма полимера. Однако более близкое расположение хромофоров ограничивает макроскопический отклик вследствие взаимного электростатического влияния. Кроме того, технические сложности могут возникать уже при приготовлении исходных растворов из-за ограниченной растворимости красителя. В итоге для создания стабильного материала с высокой макроскопической нелинейностью принципиально важно добиваться больших вводимых концентраций молекул красителя при ограничении минимально возможного расстояния между ними. На этом пути в нелинейно-оптических хромофорах в качестве разделяющих групп применяются разветвлённые боковые заместители, которые также могут влиять на растворимость. Например, в [6–10] используются кислородсодержащие дендроидные боковые заместители, в том числе полифторированные дендроны на основе алкилокси-, бензилокси-, пentaфторбензилокси-фрагментов, которые улучшают растворимость красителя для введения в полимерную матрицу, ограничивают минимальное расстояние между молекулами и могут способствовать ориентации дипольных моментов хромофоров в процессе полинга.

Представляемая работа посвящена исследованию концентрационной зависимости, временной и температурной стабильности нелинейного квадратичного отклика материалов типа «гость—хозяин» на основе поликарбоната и синтезированных полифтортрифенилпиразолиндицианоизофороновых красителей с дендронными арил/полифторарилсульфанильными заместителями (структуры молекул показаны на рис. 1). Краситель (1) на основе производных полифтортрифенилпиразолина был синтезирован и исследовался ранее [11, 12]. Здесь он используется как базовое соединение в последовательности модификаций (2) и (3), сохраняющих ту же хромофорную группу. Модификации различаются типом присоединённых дендронных заместителей с арилсульфанильным и полифторарилсульфанильным фрагментами, разработанными в [13, 14]. Нелинейно-оптические свойства материалов на основе красителей с синтезированными и присоединёнными заместителями ранее не исследовались.

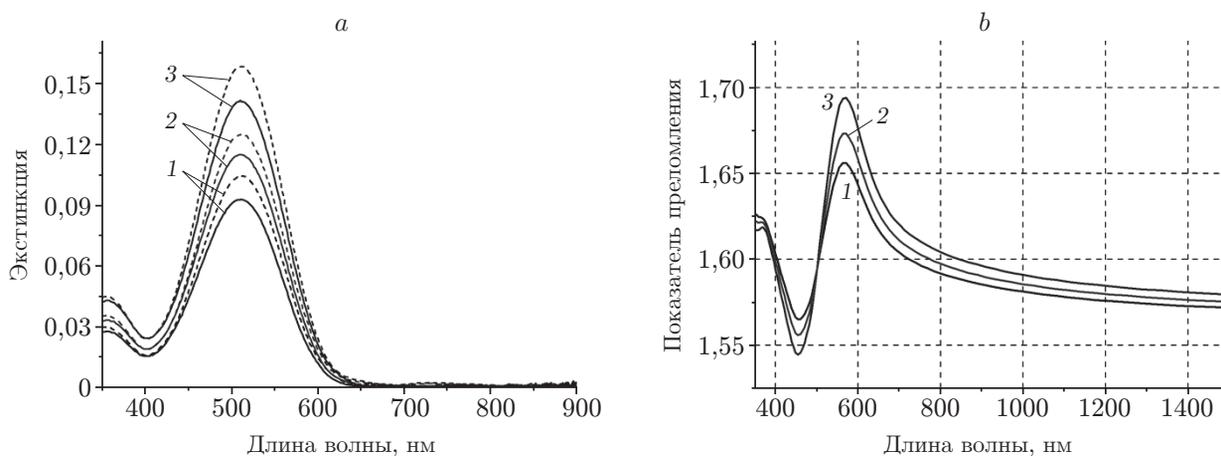


Рис. 2. Линейные оптические свойства образцов: *a* — спектры поглощения плёнок хромофора (2)/ПК с различным содержанием хромофора: $1,7 \cdot 10^{20}$; $2,0 \cdot 10^{20}$ и $2,5 \cdot 10^{20}$ см⁻³ для графиков 1, 2, 3 соответственно (пунктирные линии соответствуют спектрам до полинга); *b* — дисперсии показателя преломления соответствующих образцов

Приготовление экспериментальных образцов. Исследования нелинейно-оптического отклика синтезированных красителей производились на образцах в виде тонких твёрдых плёнок хромофор-полимерных композиций, сформированных на стеклянных подложках. В качестве полимерной матрицы был выбран поликарбонат (ПК) фирмы ALDRICH (поли(бисфенол-А-карбонат), средняя молекулярная масса 45 000). При приготовлении исходных растворов масса красителя выбиралась следующим образом: для базового красителя (1) закладывались 20, 30 и 40 % от массы полимера (17, 23 и 28 весовых % красителя в полимере соответственно). Для модифицированных красителей (2), (3) масса подбиралась с учётом молярного веса так, чтобы ожидаемое число частиц в единице объёма плёнки в каждой концентрационной группе было приблизительно одинаковым у всех красителей.

Плёнки наносились на стеклянные размером 0,1 мм подложки методом центрифугирования раствора композиции краситель-полимер в циклогексаноне при 1000–1500 об/мин. Для удаления растворителя образцы сушились при комнатной температуре 8–10 ч, затем при 100 °С и давлении 0,01 атм в течение 24 ч. Толщины получаемых плёнок измерялись на призмном рефрактометре (Metricon Prism Coupler, model 2010/М, США), они составляли 1,2–1,9 мкм. Спектры поглощения плёнок до и после полинга измерялись на спектрофотометре Shimadzu UV-2501PC (Япония). Полосы поглощения синтезированных хромофоров в матрице ПК имели максимум вблизи 508 нм (рис. 2).

Полинг образцов производился с помощью коронного разряда с управляющей сеткой [11] (соответствующие потенциалы 10 и 4 кВ) в атмосфере фреона R-134a, который применялся для вытеснения атмосферного кислорода во избежание окислительного разрушения поверхности исследуемого образца. Кроме того, было обнаружено, что использование фреона значительно стабилизирует разряд. Для полинга исследуемых образцов выбраны экспериментально установленные оптимальные параметры: температура 143 °С, длительность 7 мин.

Оптические свойства образцов. Для определения дисперсии показателя преломления образцов сначала выполнялось преобразование Крамерса — Кронига экстинкции основной полосы спектра поглощения (508 нм, см. рис. 2, *a*). Далее из экспериментально измеренных с помощью Metricon Prism Coupler, model 2010/М показателей преломления

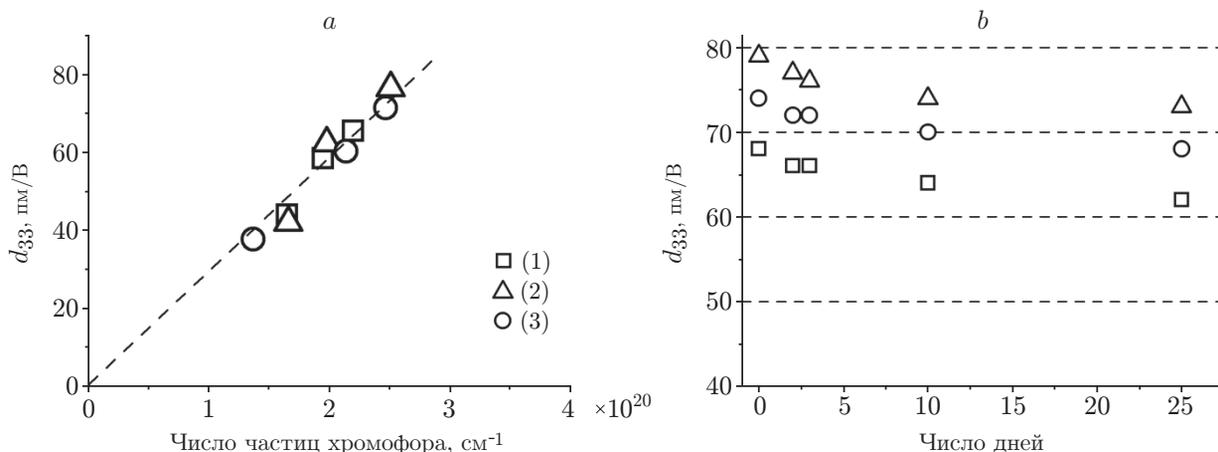


Рис. 3. Нелинейные свойства и их стабильность во времени: *a* — зависимость коэффициента d_{33} от плотности хромофора N в ПК (красители (1), (2), (3)); *b* — временная стабильность нелинейного отклика образцов с максимальными концентрациями соответствующих хромофоров

на длинах волн 636, 846, 1310 и 1547 нм вычитался результат преобразования Крамерса — Кронига на соответствующих длинах волн. Полученная разница отражает вклад в рефракцию коротковолнового поглощения, который теперь может быть аппроксимирован по формуле Зельмейера во всём видимом диапазоне спектра. Сумма результатов аппроксимации и преобразования Крамерса — Кронига давала результирующую дисперсию показателя преломления (см. рис. 2, *b*).

Число молекул красителя в единице объёма полимерной плёнки определялось по оптической плотности с использованием измеренных на этапе синтеза значений молярной экстинкции красителей, растворённых в хлороформе. Применимость такого подхода была проверена на нескольких образцах: фрагмент плёнки известного объёма (около 10^{-4} см^3) растворялся в хлороформе (200 мкл); измерялась оптическая плотность полученного раствора в кювете толщиной 1 мм; по известной молярной экстинкции определялась концентрация красителя в растворе и пересчитывалась на концентрацию в плёнке. Сопоставление значений концентраций с растворением плёнки и без растворения показало расхождение результатов не более чем на 10 %.

Нелинейно-квадратичный отклик исследуемых материалов. Величина нелинейного отклика второго порядка (d_{33}) определялась по уровню сигнала генерации второй гармоники (ГВГ) аналогично [15] при возбуждении на длине волны 1,064 мкм. Для проведения измерений установка калибровалась на образце кристаллического кварца Y-среза толщиной 1 мм с известной величиной нелинейности (0,5 пм/В) [16]. Погрешность измерений не превышала 10 %.

Обнаружено, что нелинейный отклик исследуемых красителей (рис. 3, *a*) с учётом погрешности измерения имеет одинаковую линейную зависимость от плотности частиц (N см^{-3}) в полимерной матрице и не достигает насыщения при исследуемых концентрациях. Это говорит о крайне слабом влиянии модификаций красителя на его молекулярную гиперполяризуемость, с одной стороны. С другой стороны, исходный краситель (1) обладает ограниченной растворимостью и не позволяет получить плотность молекул хромофоров выше чем $2,2 \cdot 10^{20}$ см^{-3} , а соответствующую макроскопическую нелинейность выше значения 65,5 пм/В. Наличие же дендронных заместителей в красителях (2) и (3) значительно улучшает растворимость и при заложенных в работе исходных растворяемых массах позволяет получить плёнки с $N = 2,51 \cdot 10^{20}$ см^{-3} ($d_{33} = 77$ пм/В) и $N = 2,47 \cdot 10^{20}$ см^{-3}

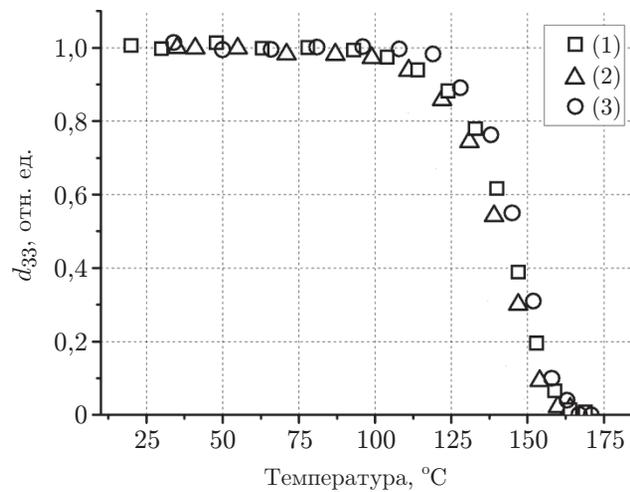


Рис. 4. Температурная стабильность коэффициента d_{33} материалов на основе исследуемых красителей

($d_{33} = 72$ пм/В) соответственно. При этом в процессе приготовления раствора красителей (2) и (3) происходит их полное растворение, дальнейшая кристаллизация отсутствует, что свидетельствует о возможности достижения концентраций $N > 3 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$. Приведённые величины нелинейности измерены на вторые сутки после полинга в целях выравнивания временного промежутка между моментом полинга и измерением.

Стабильность нелинейного отклика плёночных образцов при комнатной температуре проверялась в течение месяца. Для всех красителей характерен небольшой спад отклика (на 5–7 %), который происходит в течение двух первых суток, далее отклик стабилизируется и почти не спадает за месяц хранения (рис. 3, б).

Для всех синтезированных хромофоров была изучена температурная стабильность квадратичного отклика (рис. 4).

Измерения проводились по интенсивности второй гармоники при скорости нагрева полингovaných образцов 50 °C/мин. Для выбранной скорости обеспечивались однородный прогрев образца и нагревателя и достаточное время измерения при текущей температуре. Точность измерения температуры в результате составляла ± 2 °C. Для материалов с одинаковой концентрацией хромофора обнаружено приблизительно одинаковое поведение сигнала ГВГ, что определяется исключительно температурными свойствами несущей матрицы. Температура необратимого спада нелинейного отклика для всех образцов лежит в диапазоне 105–110 °C.

Обсуждение результатов. Нелинейно-оптический отклик в зависимости от концентрации хромофоров в полимерной матрице проявляет линейный рост, насыщение и дальнейший спад. Характерная зависимость обоснована как теоретическими модельными расчётами, так и экспериментальными измерениями [17–19], например, для эталонного красителя DR1 (Disperse Red 1) максимальный нелинейно-оптический отклик второго порядка наблюдался при концентрациях $4\text{--}6 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$ [20].

Абсолютное значение нелинейного отклика хромофорсодержащего материала (нелинейно-оптический d_{33} или электрооптический r_{33} коэффициенты) зависит от условий полинга и выбора полимера для заданного хромофора. В работе [11] для образцов плёнок с DR1 (17 весовых %), приготовленных в условиях, идентичных использованным в данной работе, был получен $d_{33} = 48$ пм/В. Число молекул DR1 в единице объёма такого полимерного материала составляет $3,6 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$. Учитывая зависимость нелинейного отклика от концентрационной зависимости вблизи насыщения [20], увеличение числа частиц

DR1 не приведёт к его существенному росту. Соответственно величину отклика DR1, полученную в [11], следует считать весьма близкой к максимально достижимой в данных экспериментальных условиях.

С учётом изложенного становится видно преимущество хромофоров (2) и (3), которые показывают $d_{33} = 77$ пм/В и $d_{33} = 72$ пм/В уже при числе частиц $2,51 \cdot 10^{20}$ см⁻³ и $2,47 \cdot 10^{20}$ см⁻³ соответственно. Отклик новых материалов будет усиливаться с дальнейшим повышением числа частиц, так как экспериментальная зависимость на рис. 2 показывает нахождение в области линейности. Ожидаемые достижимые величины числа частиц в полимерной матрице $N > 3 \cdot 10^{20}$ см⁻³ и соответственно макроскопические нелинейности хромофорсодержащих материалов свыше 100 пм/В.

Заключение. В представленной работе были исследованы концентрационные зависимости, временная и температурная стабильность квадратичного отклика материалов типа «гость—хозяин» на основе поликарбоната и оригинальных синтезированных полифтортрифенилпиразолиндицианоизофороновых красителей с дендронными арил/полифторарилсульфанильными заместителями. Произведено сравнение нелинейных свойств различных модификаций красителя, а также сравнение с коммерчески доступным красителем DR1. Показано, что модификации хромофора дендронными боковыми заместителями существенно улучшают растворимость, позволяя создавать полимерные материалы с высоким содержанием оптически активных частиц. Таким образом, на основе представленных соединений можно формировать эффективные электрооптические материалы с высокой температурно-временной стабильностью.

Благодарность. Измерения оптических характеристик образцов проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и оптика» (ИАиЭ СО РАН).

Финансирование. Исследование измерений нелинейно-оптических откликов образцов выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Новосибирской области (проект № 19-42-540003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li M., Li Y., Zhang H. et al. Molecular engineering of organic chromophores and polymers for enhanced bulk second-order optical nonlinearity // Journ. Mater. Chem. C. 2017. **5**, Iss. 17. P. 4111–4122. DOI: 10.1039/C7TC00713B.
2. Lee E.-S., Kim S.-M., Yi M.-H. et al. Coplanar electrode polymer modulators incorporating fluorinated polyimide backbone electro-optic polymer // Photonics. 2020. **7**, N 4. P. 100. DOI: 10.3390/photonics7040100.
3. Kim S.-M., Lee E.-S., Chun K.-W. et al. Compact solid-state optical phased array beam scanners based on polymeric photonic integrated circuits // Sci Rep. 2021. **11**. P. 10576. DOI: 10.1038/s41598-021-90120-x.
4. Willets A., Nishimura S. Y., Schuck P. J. et al. Nonlinear optical chromophores as nanoscale emitters for single-molecule spectroscopy // Acc. Chem. Res. 2005. **38**. P. 549–556. DOI: 10.1021/ar0401294.
5. Ozawa M., Nakanishi M., Hakayama H. et al. Novel guest-host type polymer films for stable and large second-order nonlinearity and waveguide property // Poled polymers and their applications to SHG and EO devices. Eds. S. Miyata, H. Sasabe. CRC Press, 2020. Ch. 12. P. 223–229.
6. Cho M. J., Choi D. H., Sullivan P. A. et al. Recent progress in second-order nonlinear optical polymers and dendrimers // Prog. Polym. Sci. 2008. **33**. P. 1013–1058. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.07.007.

7. **Vakhonina T. A., Kadyrova A. A., Sarvarov T. M. et al.** New polymethacrylic nonlinear optical materials containing multichromophores in the side chain // *Mendeleev Commun.* 2018. **28**, Iss. 3. P. 272–274.
8. **Chen P., Liu G., Zhang H. et al.** Rigid ringlike molecule: Large second-order nonlinear optical performance, good temporal and thermal stability, and ideal spherical structure conforming the «Site isolation» principle // *Mater. Chem. C.* 2018. **6**. P. 6784–6791.
9. **Liu G., Liao Q., Deng H. et al.** Janus NLO dendrimers with different peripheral functional groups: Convenient synthesis and enhanced NLO performance with the aid of the Ar–Ar^F self-assembly // *Journ. Mater. Chem. C.* 2019. **7**. P. 7344–7351.
10. **Wu J., Wang W., Chen K., Luo J.** Synthesis of second-order nonlinear optical chromophores with conjugated steric hindrances for electro-optics @850 nm // *Mater. Chem. C.* 2020. **8**. P. 5494–5500.
11. **Шелковников В. В., Каргаполова И. Ю., Орлова Н. А. и др.** Синтез и нелинейно-оптические свойства донорно-акцепторных красителей на основе трифенилпиразолинов в качестве донорного блока и дицианоизофорона в качестве акцептора // *Изв. АН. Сер. Химическая.* 2019. **68**, № 1. С. 92–98.
12. **Шелковников В. В., Васильев Е. В., Васильева Н. В. и др.** Определение условий полинга плёнок хромофор-полимер в поле коронного разряда по измерению сигнала генерации второй гармоники // *Автометрия.* 2020. **56**, № 4. С. 95–102. DOI: 10.15372/AUT20200411.
13. **Berezhnaya V. N., Maksimov A. M., Platonov V. E., Shelkovnikov V. V.** Dendro-shaped blocks with arylsulfanyl fragments based on p-toluic acid // *Mendeleev Commun.* 2018. **28**. 442. P. 442–443. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.07.035.
14. **Ishchenko R. A., Kargapolova I. Yu., Orlova N. A. et al.** Polyfluorinated triphenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazoles with dendroid arylsulfanyl moieties as donor blocks in donor-acceptor chromophores // *Journ. Fluor. Chem.* 2021. **248**. 109841. P. 1–10. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2021.109841.
15. **Горковенко А. И., Плеханов А. И., Симанчук А. Э. и др.** Нелинейно-оптические свойства хромофорсодержащих полиимидов с ковалентно присоединённым красителем // *Автометрия.* 2014. **50**, № 1. С. 116–122.
16. **Tsutsumi N., Matsumoto O., Sakai W., Kiyotsukuri T.** Nonlinear optical polymers. 2. Novel NLO linear polyurethane with dipole moments aligned transverse to the main backbone // *Macromolecules.* 1996. **29**, Iss. 2. P. 592–597.
17. **Russo M. V.** *Advances in Macromolecules: Perspectives and Applications.* Netherlands: Springer, 2010. P. 100. URL: <https://books.google.ru/books?id=iNMh2PVEBswC> (дата обращения 15.09.2021).
18. **Shi Y., Zhang C., Zhang H. et al.** Low (Sub-1-Volt) halfwave voltage polymeric electro-optic modulators achieved by controlling chromophore shape // *Science.* 2000. **288**, Iss. 5463. P. 119–122.
19. **Dalton L. R., Steier W. H., Robinson B. H. et al.** From molecules to opto-chips: Organic electro-optic materials // *Journ. Mater. Chem.* 1999. **9**. P. 1905–1920.
20. **Dalton L. R., Harper A. W., Chen J. et al.** The role of intermolecular interactions in fabricating hardened electro-optic materials // *Proc. SPIE.* 1997. **10290**. 102900F. P. 1–9.

Поступила в редакцию 26.09.2021

После доработки 28.09.2021

Принята к публикации 29.10.2021