

УДК 539.2

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМОФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИИМИДОВ С КОВАЛЕНТНО ПРИСОЕДИНЁННЫМ КРАСИТЕЛЕМ*

А. И. Горковенко¹, А. И. Плеханов¹, А. Э. Симанчук¹,
А. В. Якиманский², Н. Н. Смирнов², Н. А. Соловская², Г. И. Носова²

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

²Институт высокомолекулярных соединений РАН,
199004, Санкт-Петербург, В.О., Большой проспект, 31
E-mail: fractal@iae.nsk.su

Синтезированы и исследованы методом генерации второй гармоники спектральные зависимости квадратичных нелинейных коэффициентов новых хромофорсодержащих полиимидов с ковалентно присоединёнными молекулами хромофора DR13 в диапазоне длин волн фундаментального излучения 800–1400 нм. Полученные рекордные величины квадратичных нелинейных коэффициентов составили 80–120 пм/В. Методом спектральной эллипсометрии определены дисперсии показателей преломления и коэффициентов экстинкции в спектральном диапазоне 400–800 нм, что позволило повысить точность определения нелинейных коэффициентов.

Ключевые слова: электрооптические полимеры, эллипсометрия, генерация второй гармоники.

Введение. В последние годы широкое развитие получило исследование электрооптических полимеров. Данные структуры находят применение в различных устройствах: фазовых модуляторах, интерферометрах, оптических линиях связи, гироскопах, детекторах микроволнового излучения и других, вытесняя традиционно использовавшиеся решения на основе кристаллических материалов, таких как ниобат лития. Электрооптические полимеры совмещают в себе высокие показатели нелинейности (величины электрооптических коэффициентов достигают 1000 пм/В при полуволновых напряжениях на уровне 0,1 В), широкие полосы пропускания (на уровне сотен гигагерц), простоту изготовления устройств и, как следствие, низкую стоимость конечных продуктов [1]. Так, например, в случае кристаллических систем из-за большой разницы показателей преломления для оптической и радиоволн требуется либо существенно сужать диапазон рабочих частот, либо конструировать периодические компенсированные структуры, что значительно увеличивает стоимость решения, в то время как полимеры, обладая гораздо меньшей дисперсией показателя преломления, лишены такого недостатка. Помимо этого немаловажными с точки зрения практических применений являются возможности получения плёнок хромофорсодержащих полимеров и широкого варьирования их молекулярной структуры в целях повышения температурно-временной стабильности нелинейного отклика и достижения наиболее оптимальных условий сопряжения со смежными фотонными или электронными системами [2].

Для изучения нелинейно-оптических свойств таких структур существует множество способов: гиперрэлееское рассеяние [3], индуцированная электрическим полем генерация

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-00709-а) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ РФ (№ НШ-2979.2012.2).

второй гармоники (ГВГ) [4], генерация второй гармоники [5]. Последняя является наиболее простой в реализации и позволяет производить измерения в плёночных образцах. Несмотря на огромный интерес к подобным структурам долгое время измерения производились методом генерации второй гармоники на одной длине волны (как правило, с помощью излучения Nd:YAG-лазера). При этом на ранних стадиях исследований при обработке результатов измерений использовалась теория, пренебрегающая поглощением на длине волны второй гармоники [5]. Позже было предложено решение, учитывающее дисперсии показателей преломления и экстинкции [6]. В последние годы одним из основных вопросов в области электрооптических полимеров является изучение дисперсии квадратичного нелинейного отклика в целях нахождения областей с наиболее оптимальным соотношением нелинейного отклика и поглощения вблизи резонанса.

Цель данной работы — исследование дисперсий квадратичных нелинейных коэффициентов хромофорсодержащих полиимидов (ПИ), обладающих высокими величинами квадратичной нелинейности. Структура основной полиимидной цепи выбиралась таким образом, чтобы обеспечить достаточную термостойкость материала, необходимую для достижения высокой температурно-временной стабильности нелинейного оптического отклика, а также растворимость хромофорсодержащего полимера, необходимую для приготовления плёнок.

Приготовление плёнок. В ходе направленного синтеза были получены новые полиимиды на основе:

- 3,3'-дигидрокси-4,4'-диаминодифенилметана и 4,4'-(фенилен-1,3-диокси)дифталевого ангидрида (ПИ1),
- 3,3'-дигидрокси-4,4'-диаминодифенилметана и 4,4'-(4,4'-изопропилиден-дифеноксид)дифталевого ангидрида (ПИ2),
- 3,3'-дигидрокси-бензидина и 4,4'-(фенилен-1,3-диокси)дифталевого ангидрида (ПИ3).

С помощью реакции Мицунобу [7] к ОН-группам этих полиимидов был ковалентно присоединён промышленный азокраситель DR13 (рис. 1). Степень замещения ОН-групп хромофорными фрагментами составила 50 % для ПИ1-DR13 и 60 % для ПИ2-DR13 и ПИ3-DR13.

Тонкие плёнки приготавливались методом центрифугирования раствора полиимиды на стеклянной подложке. Далее полученные плёнки подвергались процедуре наведения поляризации (полинга) в коронном разряде. Образцы нагревались до температуры 190 °С, близкой к температуре стеклования полимеров. Затем включалось внешнее электрическое поле и образцы выдерживались в таких условиях в течение 20 мин, после чего нагрев отключался и образцы остывали при сохранении внешнего поля. Внешнее электрическое поле создавалось в зазоре между металлической пластиной (на которой находился образец) и вольфрамовой иглой, расположенной перпендикулярно плоскости пластины. Прилагаемое напряжение было равно 6 кВ, зазор между пластиной и иглой составлял 1 см.

Исследование линейных оптических коэффициентов. Для точного определения величин нелинейных коэффициентов необходимо иметь информацию о дисперсии показателей преломления и коэффициентов экстинкции исследуемых плёнок. Дисперсии оптических констант находились с помощью спектрального эллипсометра «Спектроскан» в диапазоне 400–800 нм. Измерения производились на неполингованных частях образцов, что допустимо в приближении слабо полингованных плёнок [8]. Полученные дисперсионные кривые показателей преломления и коэффициентов экстинкции приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что все образцы имеют максимум коэффициента экстинкции в диапазоне 500–520 нм. В области длин волн от 450 до 600 нм (в области поглощения) наблюдается аномальное поведение дисперсии показателя преломления, а за пределами этого диапазона (в крыльях линии поглощения) — нормальная дисперсия.

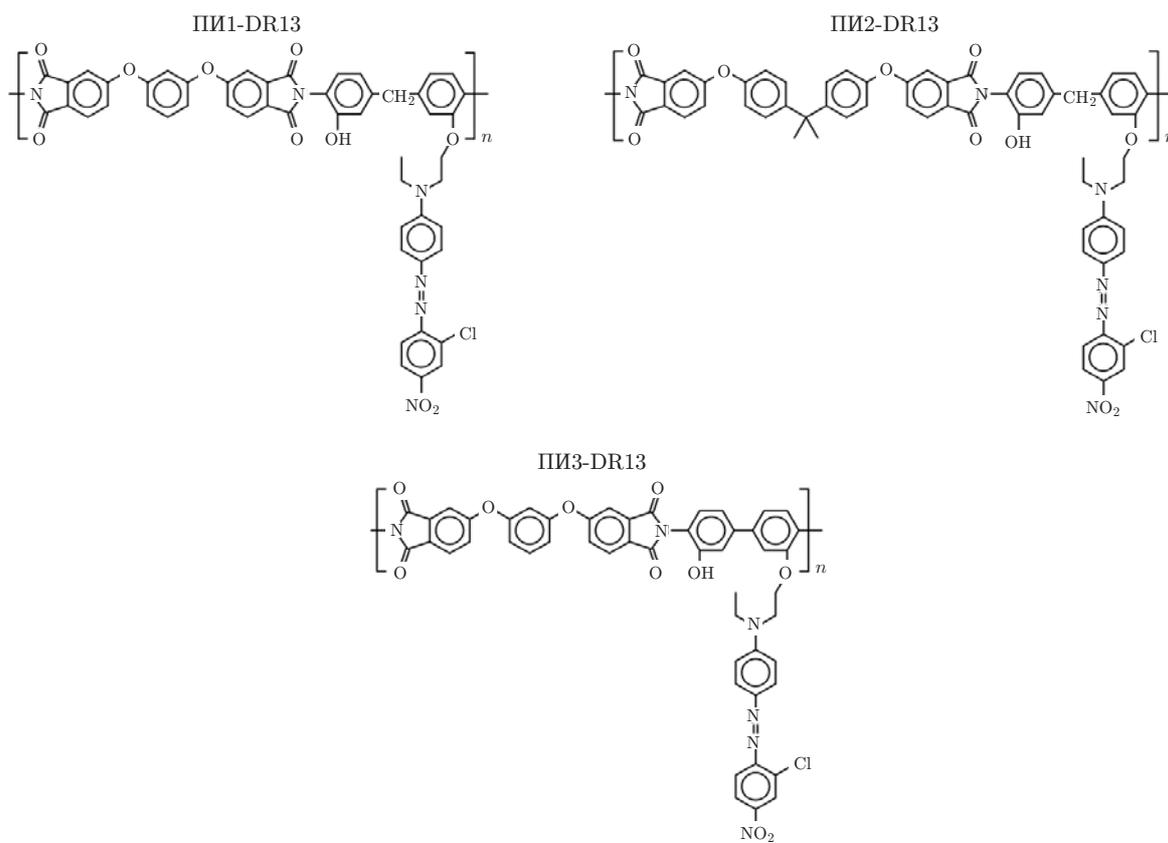


Рис. 1. Химические формулы исследованных соединений

Толщины плёнок измерялись двумя методами: спектральной эллипсометрии и интерференционным (с использованием интерференционного микроскопа WLI Lab). Полученные этими методами толщины согласуются между собой в пределах не более 10 % и составляют 250–400 нм для разных образцов.

Исследования нелинейно-оптических свойств проводились методом мейкеровских биений [9]. В качестве источника излучения выступал параметрический генератор света "Solar OPO601" с накачкой от лазера "Solar LQ529". Длительность возбуждающих импульсов составляла 15 нс. Измерения производились для длин волн возбуждающего излучения в диапазоне от 850 до 1450 нм с шагом 50 нм.

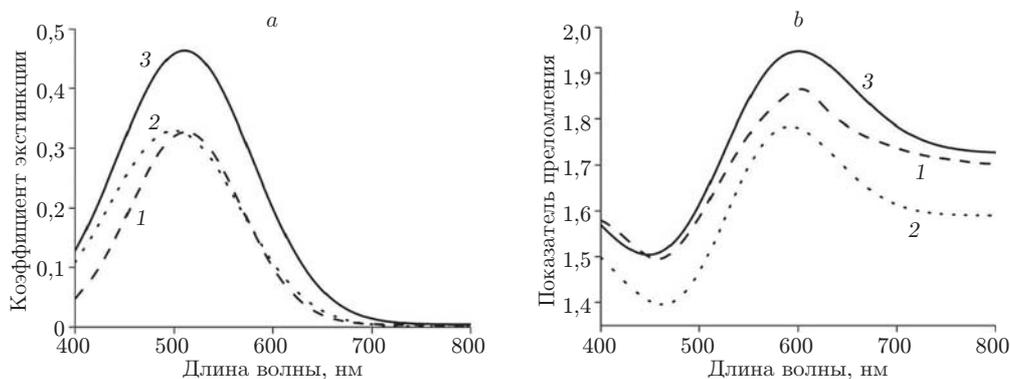


Рис. 2. Зависимости коэффициентов экстинкции (а) и показателей преломления (b) образцов от длины волны света (кривые 1 — ПИ1-DR13, 2 — ПИ2-DR13, 3 — ПИ3-DR13)

При вычислениях была использована модель, учитывающая поглощение в плёнке. В этом случае выражение для амплитуды сигнала ГВГ имеет вид [9]

$$P_{2\omega}^{\gamma \rightarrow p} = \frac{128\pi^3}{cA} \frac{|t_{af}^{1\gamma}|^4 |t_{fs}^{2p}|^2 |t_{sa}^{2p}|^2}{n_2^2 c_2^2} P_{\omega}^2 \left(\frac{2\pi L}{\lambda} \right) d_{\text{eff}}^2 e^{-2(\delta_1 + \delta_2)} \frac{\sin^2 \psi + \sin^2 \chi}{\psi^2 + \chi^2}, \quad (1)$$

где $\psi = (2\pi L/\lambda)(n_1 c_1 - n_2 c_2)$; $\chi = (2\pi L/\lambda)(n_1 k_1/c_1 - n_2 k_2/c_2)$; $\delta_m = (2\pi L/\lambda)(n_m k_m/c_m)$; $P_{\omega, 2\omega}$ — интенсивность первой и второй гармоник; λ — длина волны первой гармоники; A — фактор формы пучка; $m = 1, 2$ соответствуют волнам первой и второй гармоник; $c_m = (1 - s_m^2)^{1/2}$ и $s_m = \sin \theta/n_m$ — функции \cos и \sin преломлённых углов; $n_m = n_m(1 + ik_m)$ — комплексный показатель преломления; θ — угол падения возбуждающего излучения; коэффициенты прохождения для плёнки на стеклянной подложке принимают вид

$$t_{af}^{1\gamma} = \begin{cases} \frac{2 \cos \theta}{c_1 + n_1 \cos \theta}, & \gamma = p, \\ \frac{2 \cos \theta}{c_1 n_1 + \cos \theta}, & \gamma = s, \end{cases} \quad t_{fs}^{2p} = \frac{2n_2 c_2}{n_{2s} c_2 + n_2 c_{2s}}, \quad t_{sa}^{2p} = \frac{2n_{2s} c_{2s}}{n_{2s} \cos \theta + c_{2s}};$$

нижние индексы a, f, s соответствуют окружающему пространству, плёнке и подложке, а верхние индексы p и s — поляризации падающей волны.

Получаемые в геометрии коронного полинга образцы обладают группой симметрии тензора нелинейной восприимчивости $C_{\infty v}$. Тогда для эффективного нелинейного коэффициента можно записать следующее выражение:

$$d_{\text{eff}} = \begin{cases} 2d_{15}c_1 s_1 c_2 + d_{31}c_1^2 s_2 + d_{33}s_1^2 s_2, & \gamma = p, \\ d_{31}s_2, & \gamma = s. \end{cases}$$

Для нормировки полученных значений на первом этапе были проведены измерения с использованием кварцевой пластинки толщиной 1 мм с известной величиной нелинейности (0,5 пм/В) [8] в p - p -схеме наблюдения (символы обозначают поляризации возбуждающего и регистрируемого излучения) на длине волны возбуждающего излучения 1050 нм. Кварцевый образец устанавливался на вращающуюся подвижку и производилось измерение зависимости величины сигнала ГВГ от угла падения лазерного излучения. На рис. 3 приведены экспериментальные точки (ромбы) для этой зависимости, а также аппроксимация теоретической зависимостью (1).

На следующем этапе исследовались нелинейно-оптические свойства рассматриваемых плёнок. Измерения производились в s - p -схеме наблюдения при фиксированном угле падения 55° , что соответствует максимуму сигнала ГВГ. Для обоснования допустимости подхода с фиксированным углом падения были исследованы угловые зависимости сигнала ГВГ (см. рис. 3, треугольники). Видно, что экспериментальные точки хорошо аппроксимируются теоретической зависимостью (1), отклонение от которой не вносит существенной ошибки, что свидетельствует о допустимости измерения при фиксированном угле, соответствующем максимуму сигнала. Данный подход позволил повысить скорость эксперимента при незначительном увеличении погрешности измеряемой величины. Полученные зависимости нелинейного коэффициента d_{33} от длины волны второй гармоники, а также спектральные зависимости коэффициентов экстинкции исследованных образцов представлены на рис. 4.

Для всех образцов наблюдается длинноволновый сдвиг пиков квадратичных нелинейных коэффициентов относительно пиков двухфотонного поглощения, что может являться

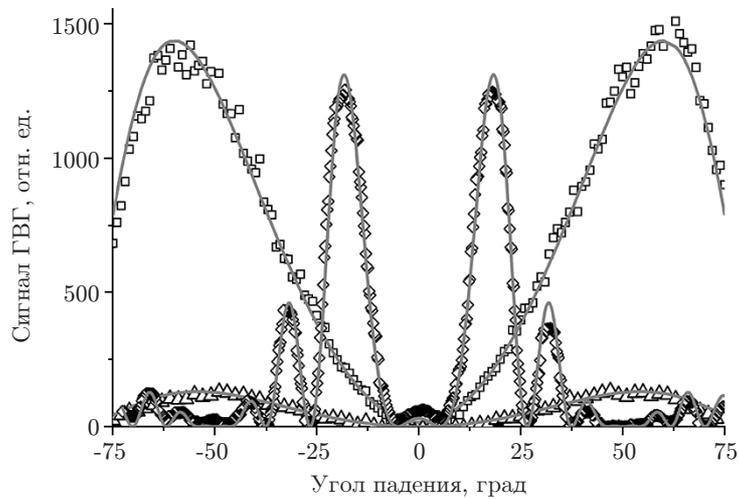


Рис. 3. Зависимости величины сигнала ГВГ от угла падения излучения для кварцевой пластины (ромбы) и плёнок (квадраты и треугольники для p - p - и s - p -схем соответственно), теоретическая аппроксимация по формуле (1) (сплошная кривая)

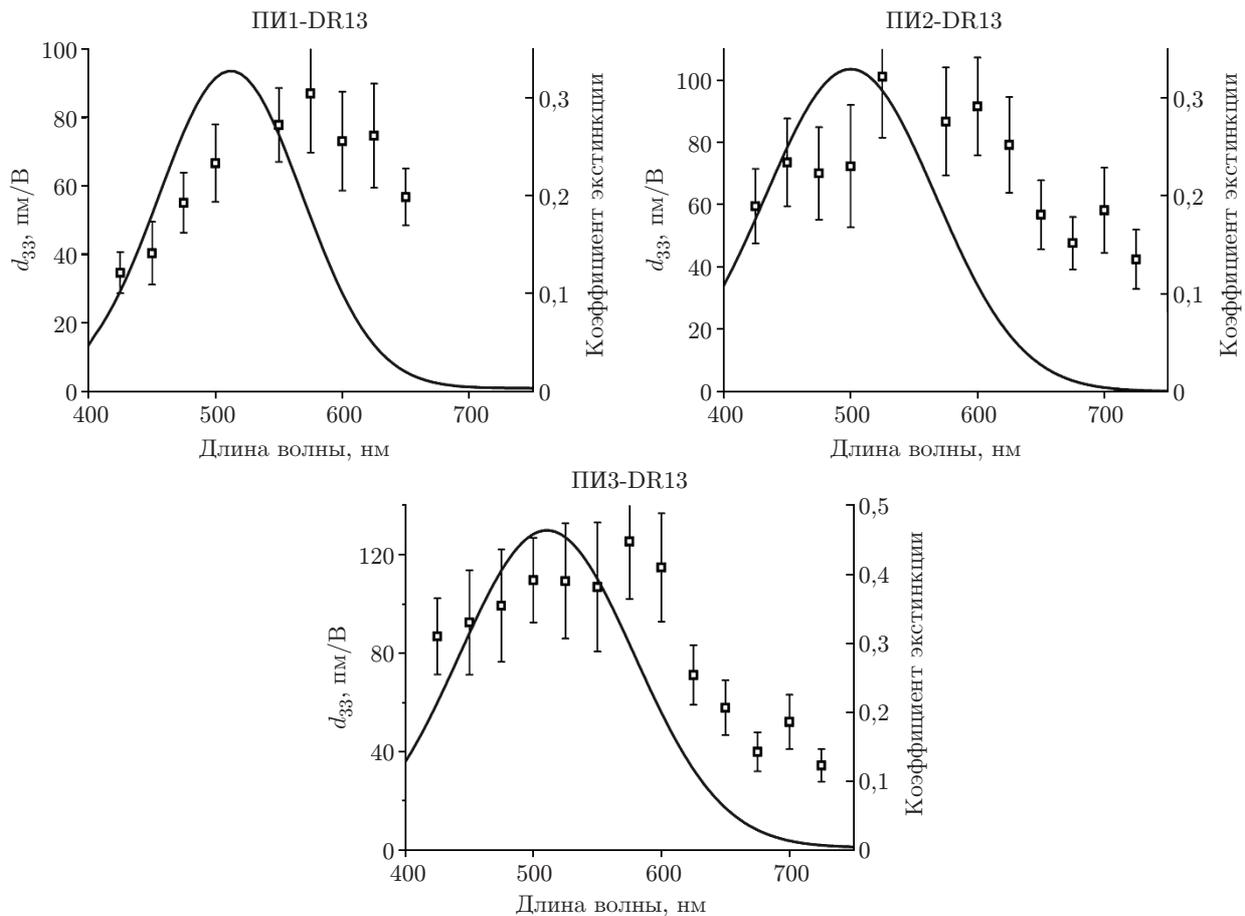


Рис. 4. Дисперсии квадратичных нелинейных коэффициентов d_{33} (квадраты) для образцов ПИ1-DR13, ПИ2-DR13 и ПИ3-DR13. Сплошными линиями показаны соответствующие коэффициенты экстинкции образцов

следствием развитой структуры колебательных подуровней [10]. Исследования в этой области (длинноволновое крыло линии поглощения) позволяют совместить малое поглощение с высокими показателями нелинейного отклика и, следовательно, добиться наиболее оптимального режима работы.

Другая важная особенность полученных результатов — при близких степенях замещения хромофоров в полимерах и одинаковых условиях полинга использование ПИЗ-DR13 приводит к существенному приросту в демонстрируемом нелинейно-оптическом отклике относительно двух других структур. Так, величина нелинейно-оптического коэффициента d_{33} для ПИЗ-DR13 превышает аналогичную для ПИ1-DR13 на 50 % и на 20 % для ПИ2-DR13 (см. рис. 4). Наиболее вероятной причиной такого поведения является более эффективное (в случае ПИЗ-DR13) взаимодействие хромофора с полимером, приводящее к увеличению эффективного дипольного момента. Данное обстоятельство указывает на его большую перспективность для практического применения. Также в сравнении с результатами [11] для ПИ1-DR13 наблюдается двукратное увеличение нелинейного отклика. Более подробное описание природы указанных эффектов требует последующего детального рассмотрения.

Заключение. Таким образом, получены и исследованы спектральные зависимости квадратичных нелинейных коэффициентов новых хромофорсодержащих полиимидов с ковалентно присоединёнными молекулами хромофора DR13 в диапазоне длин волн фундаментального излучения 800–1400 нм. Измеренные величины квадратичных нелинейных коэффициентов в максимумах пиков составляют 80–120 пм/В и являются рекордными для данного вида структур. В сравнении с результатами [11] для ПИ1-DR13 наблюдается двукратное увеличение нелинейного отклика. Сопоставляя результаты измерений, можно видеть, что при близких степенях замещения хромофоров в полимерах и одинаковых условиях полинга использование структуры ПИЗ приводит к существенному увеличению нелинейно-оптического отклика относительно двух других структур, что указывает на её большую перспективность для практического применения. Для всех исследованных структур наблюдается сдвиг максимума величины нелинейного коэффициента в длинноволновую область, что позволяет совместить низкое поглощение и высокий нелинейный оптический отклик.

Также следует отметить, что в данной работе измерены дисперсии показателей преломления и коэффициентов экстинкции рассмотренных структур. Их учёт при измерении нелинейно-оптического отклика увеличивает точность и достоверность полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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**, N 9. P. 1905–1920.
2. Dalton L. R., Sullivan P. A., Bale D. H. Electric field poled organic electro-optic materials: state of the art and future prospects // *Chem. Rev.* 2010. **110**, N 1. P. 25–55.
3. Clays K. J., Hendrickx E., Houbrechts S. et al. Characterization of polymeric nonlinear optical materials by hyper-Rayleigh scattering in solution // *Proc. SPIE.* 1993. **2025**. P. 182–191.
4. Ostroverkhova O., Stickrath A., Singer K. D. Electric field-induced second harmonic generation studies of chromophore orientational dynamics in photorefractive polymers // *Journ. Appl. Phys.* 2002. **91**, N 12. P. 9481–9486.
5. Jerphagnon J., Kurtz S. K. Maker fringes: A detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals // *Journ. Appl. Phys.* 1970. **41**, N 4. P. 1667–1681.

6. **Campo J., Desmet F., Wenseleers W., Goovaerts E.** Highly sensitive setup for tunable wavelength hyper-Rayleigh scattering with parallel detection and calibration data for various solvents // *Opt. Express*. 2009. **17**, N 6. P. 4587–4604.
7. **Mitsunobu O., Yamada Y.** Preparation of esters of carboxylic and phosphoric acid via quaternary phosphonium salts // *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1967. **40**, N 10. P. 2380–2382.
8. **Lee H. S., Kang T. D., Lee H. et al.** Ellipsometric study of the poling effect on nonlinear-optical side-chain polymers containing disperse red 1 // *Journ. Appl. Phys.* 2007. **102**, N 1. 013514.
9. **Herman W. N., Hayden L. M.** Maker fringes revisited: second-harmonic generation from birefringent or absorbing materials // *JOSA B*. 1995. **12**, N 3. P. 416–427.
10. **Campo J., Wenseleers W., Goovaerts E. et al.** Accurate determination and modeling of the dispersion of the first hyperpolarizability of an efficient zwitterionic nonlinear optical chromophore by tunable wavelength hyper-Rayleigh scattering // *Journ. Phys. Chem. C*. 2008. **112**, N 1. P. 287–296.
11. **Yakimansky A. V., Nosova G. I., Solovskaya N. A. et al.** Dispersion of quadratic nonlinearity of polarized films of chromophore-containing polyimides in the range of resonance absorption // *Chem. Phys. Lett.* 2011. **510**, N 4–6. P. 237–241.

Поступила в редакцию 7 мая 2013 г.
