

УДК 539.2

ПЛАНАРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ МОДУЛЯТОР НА ОСНОВЕ ХРОМОФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИИМИДОВ*

С. Н. Атутов¹, С. Л. Микерин^{1,2}, А. И. Плеханов¹, А. Э. Симанчук^{1,2},
В. А. Сорокин¹, А. В. Якиманский³, Н. Н. Смирнов³, Н. А. Валишева⁴

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

²Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 9

³Институт высокомолекулярных соединений РАН,
199004, Санкт-Петербург, В.О., Большой проспект, 31

⁴Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13

E-mail: fractal@iae.nsk.su

Представлены экспериментальные исследования нелинейно-оптических и электрооптических свойств оригинальных синтезированных хромофорсодержащих полиимидов с ковалентно присоединённым красителем DR-13. Проведено сравнение результатов измерений методом генерации второй гармоники и прямых измерений электрооптического отклика методом Teng — Man. Обнаружена высокая температурная стабильность исследованных полиимидов. Рассмотрены и экспериментально реализованы методы создания фазового электрооптического модулятора в планарном исполнении с использованием синтезированных хромофорсодержащих полиимидов. Приведены оптические и электрооптические характеристики созданного модулятора.

Ключевые слова: электрооптические полимеры, радиофотоника, электрооптический модулятор, генерация второй гармоники, метод Teng — Man.

DOI: 10.15372/AUT20180107

Введение. Появление и современное развитие радиофотоники основывается на последних достижениях в областях волоконно-оптических и микроволновых технологий и их взаимной интеграции в целях создания сверхширокополосных каналов передачи данных в оптическом диапазоне. Ключевыми компонентами элементной базы радиофотоники являются чувствительные компактные высокоскоростные электрооптические модуляторы, обладающие существенно меньшей инерционностью по сравнению с полупроводниковыми управляемыми источниками излучения. Дальнейшее повышение рабочих частот модуляторов обнаруживает принципиальную невозможность использования неорганических кристаллов, связанную в первую очередь с их высокой диэлектрической проницаемостью. Таким образом, для создания сверхширокополосных модуляторов необходимы материалы, сочетающие в себе высокий электрооптический отклик и низкую диэлектрическую проницаемость в рабочем диапазоне частот. К числу наиболее перспективных относятся высокотемпературные хромофорсодержащие полимеры. Нелинейные оптические компоненты в таких средах представляют собой хромофоры — органические соединения с большой молекулярной гиперполяризуемостью. Полимеры в свою очередь служат несущей матрицей, обеспечивающей необходимую стабильную пространственную ориентацию хромофоров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10156) и частичной финансовой поддержке комплексной программы фундаментальных научных исследований (№ государственной регистрации АААА-А17-117060810014-9).

Хромофорсодержащие полимерные материалы, упорядоченные во внешнем поле, демонстрируют квадратичные оптические нелинейности, на 1–2 порядка превышающие нелинейность неорганических кристаллических структур. Такая высокая нелинейность позволяет снизить на порядок полуволновое напряжение модуляторов и существенно уменьшить их габариты [1, 2]. Более того, частотная дисперсия показателя преломления полимерных структур намного меньше, чем кристаллических аналогов, что даёт возможность оптическим и радиоволнам распространяться в фазе на большие расстояния, обеспечивая высокую эффективность преобразования при модулировании СВЧ-частотами. Наконец, диэлектрическая проницаемость полимеров на порядок ниже диэлектрической проницаемости неорганических соединений и представляет собой один из важнейших факторов, определяющих предельные рабочие частоты модуляции.

Безусловно, ключевым компонентом хромофорсодержащего материала является хромофор, обеспечивающий электрооптический отклик среды за счёт огромной резонансной гиперполяризуемости [1]:

$$r_{33} \sim 2N\beta\langle\cos^3\theta\rangle/n_0^4, \quad (1)$$

где r_{33} — компонент электрооптического тензора; N — концентрация хромофоров в полимере; β — гиперполяризуемость первого порядка; $\langle\cos^3\theta\rangle \sim \mu E_{\text{pol}}$ характеризует степень ориентации хромофоров (μ — дипольный момент в основном состоянии, E_{pol} — напряжённость поля наведения поляризации); n_0 — показатель преломления на оптической частоте (1,6–1,75 для хромофорсодержащих полиимидов).

Несущая матрица в свою очередь играет не менее важную роль, поскольку определяет предельные концентрации хромофора, адгезию к сопрягаемым поверхностям, предельные поля E_{pol} наведения поляризации и, что очень важно, термическую стабильность композиции. Использование термо- и терmostойких полиимидов в качестве полимерного остова для оптически активных хромофоров открывает новые возможности для электрооптических материалов с высокой температурной и временной устойчивостью нелинейного отклика.

Цель представленной работы — синтез новых оригинальных терmostойких полиимидов и детальное исследование их оптических и нелинейно-оптических свойств, разработка и реализация технологии изготовления планарных электрооптических модуляторов на основе синтезированных полиимидов с ковалентно присоединённым коммерческим красителем DR-13 (Disperse Red), а также изучение модуляционных характеристик созданных макетов модуляторов.

Синтез полиимидов, приготовление тонкоплёночных слоёв, наведение поляризации. Выбор полиимидов в качестве несущей матрицы был обусловлен в первую очередь их высокой температурой стеклования и, как следствие, ожидаемой высокой стабильностью результирующей композиции полиимид—хромофор. В ходе синтеза был получен ряд оригинальных полиимидов, позволяющих осуществлять ковалентное присоединение коммерческих красителей дисперсного типа DR, что обуславливает высокие допустимые концентрации вводимых хромофоров, предотвращая процессы их миграции, агрегации и кристаллизации. Хромофоры DR присоединялись к ОН-группам полиимидов с помощью реакции Мицунобу [3]. Процедура синтеза полиимидов детально описана в [4]. Степень замещения ОН-групп хромофорными фрагментами составила 50–60 %.

Во всех последующих экспериментах из растворов синтезированных полиимидов методом центрифугирования на подложках различного типа наносились тонкие плёнки. Далее для получения устойчивой нецентросимметричной ориентации среды полученные плёнки подвергались процедуре наведения поляризации (полинга). Образцы нагревались до температуры, близкой к температуре стеклования полимеров (около 180–190 °С). 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 двумя различными способами в зависимости от

типа приготавливаемого образца: либо в поле коронного разряда [5–7] с характерным напряжением 6–10 кВ при разрядном промежутке порядка 1–5 см, либо прямым контактным образом с характерными величинами напряжённости в диапазоне 50–100 В/мкм.

Исследование нелинейно-оптических и электрооптических свойств. Детальное изучение оптических и нелинейно-оптических свойств, а также вопросов температурной стабильности синтезированных полиимидов представлено в [5–7]. Исследования, описанные в данной работе, проводились с полиимидом на основе 3,3'-дигидрокси-4,4'-диаминодифенилметана и 4,4'-(фенилен-1,3-диокси)дифталевого ангидрида с ковалентно присоединённым хромофором DR-13 (в [5] полиимид обозначен «а», в [6, 7] — «PI1-DR-13»). Структурная формула указанного полиимида с присоединённым хромофором показана на рис. 1.

Для прямых измерений электрооптического отклика на различных длинах волн использовался метод Teng — Man [8]. Суть выбранного метода заключается в измерении изменения состояния поляризации излучения, прошедшего через экспериментальный образец при приложении к нему управляющего напряжения. Измеряемые плёнки имели толщины 0,5–2 мкм.

Результаты сравнительных измерений методами Teng — Man и мейкеровских биений одного и того же образца на стеклянной подложке толщиной 100 мкм с поляризацией, сформированной в поле коронного разряда, показали хорошее согласие в пределах ошибки измерений. Так, методом Teng — Man на длине волны 632 нм было достигнуто значение коэффициента $r_{33} = 39 \pm 10$ пм/В, что соответствует величине нелинейно-оптического коэффициента $d_{33} = 99 \pm 25$ пм/В [9]:

$$r_{33} \sim 4(d_{33}/n^4). \quad (2)$$

Значение, напрямую полученное методом генерации второй гармоники, составило $d_{33} = 70 \pm 15$ пм/В [6].

Далее изучался вопрос о величине электрооптического отклика в ИК-области при контактном полинге хромофорсодержащих полиимидов. В результате измерений были определены величины электрооптического коэффициента $r_{33} = 17 \pm 2$ пм/В на длине волны 780 нм и $r_{33} = 4,7 \pm 0,5$ пм/В на $\lambda = 1310$ нм. Значение электрооптического коэффициента

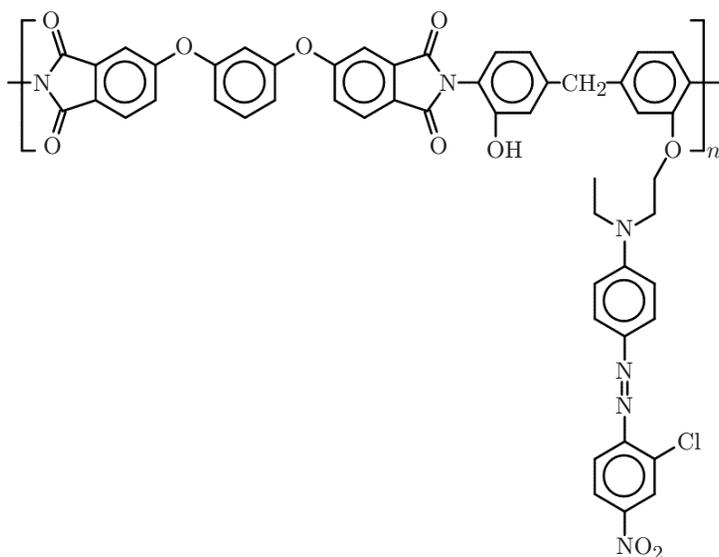


Рис. 1. Структурная формула полиимида с ковалентно присоединённым хромофором DR-13 (горизонтальная цепь — полиимид, вертикальная — хромофор)

полиимида, измеренное на длине волны 1310 нм, находится в хорошем соответствии с данными работы [10], где $r_{33} = 3,7$ пм/В вычислено из измерений нелинейного коэффициента d_{33} методом мейкеровских биений.

Создание гибридного фазового модулятора. Последовательность операций, применяемых для получения волноводных каналов, а также электронные фотографии каналов представлены на рис. 2. В качестве нижней обкладки волновода использовался диоксид кремния, обладающий невысоким показателем преломления (менее 1,45) и способный обеспечить значительный контраст пары ядро—обкладка.

На кремниевой подложке с предварительно напылённым нижним золотым электродом формировался слой SiO_2 толщиной 4 мкм методом осаждения из газовой фазы моносилана (см. рис. 2). Далее производилось плазмохимическое травление в среде CF_4 по хромовой маске с предварительным травлением в кислороде для устранения возможных остаточных следов органических соединений фоторезиста, формирующего хромовую маску. Шаблон представлял собой семь полос длиной 20 мм, расположенных на расстоянии 50 мкм и имеющих ширину от 2 до 5 мкм с шагом 0,5 мкм. Размеры каналов рассчитывались с учётом показателей преломления слоёв и условия одномодового режима каналирования излучения внутри структуры [11, 12].

Установлено, что в результате травления сформированного слоя SiO_2 поверхность получаемых каналов образовывала пористую структуру, что, по всей видимости, связано с пористостью исходного материала (рис. 3, *a*). Для устранения дефектов после травления образцы подвергались обработке плавиковой кислотой, что приводило к значительному улучшению качества поверхности (рис. 3, *b, c*).

Созданные каналы заполнялись хромофорсодержащим полиимидом (центрифугирование 600 об/мин, толщина слоя 1,5–2 мкм) и закрывались верхней полимерной обкладкой, в качестве которой использовался цианоакрилат (толщина слоя 5 мкм). После указанных процедур наносился верхний металлический (золото с подслоем хрома) электрод. Далее торцы структуры скалывались, образец закреплялся на жёсткой стеклянной основе, к напылённым электродам присоединялись проводники и фиксировались электропроводным клеем. Полинг осуществлялся через управляющие электроды с приложением напряжения из расчёта 50 В на 1 мкм общей толщины структуры.

В результате проделанных операций получался компактный планарный фазовый модулятор (рис. 4). Измерения всех рабочих характеристик модулятора производились на длине волны несущего излучения 1,31 мкм (одномодовый, одночастотный лазер LaserMax LAS 300-1300-6, мощность 5 мВт, линейная поляризация). Для определения оптических потерь, полуволнового напряжения и распределения выходного излучения макет модулято-

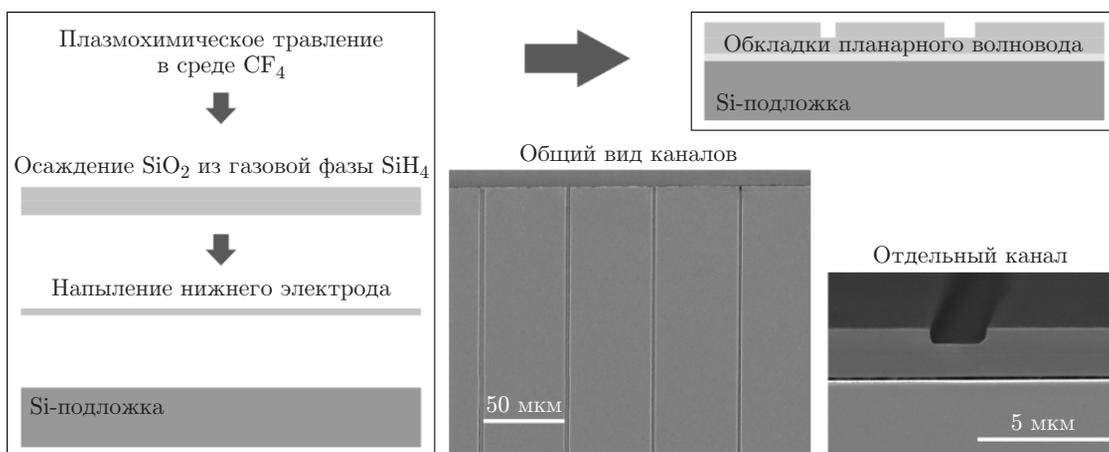


Рис. 2. Создание основы SiO_2 волноводных каналов модулятора

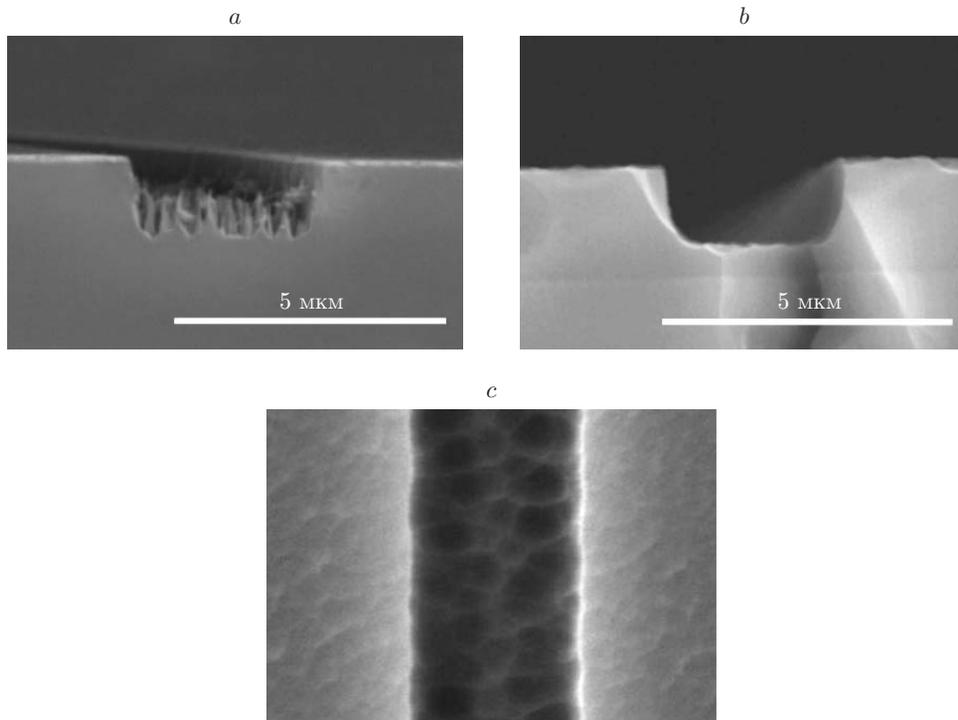


Рис. 3. Электронные фотографии каналов: *a* — торец канала после плазмохимического травления; *b* — торец канала после обработки буферным раствором плавиковой кислоты; *c* — канал после обработки раствором плавиковой кислоты (вид сверху)

ра помещался на трёхкоординатную трансляционную платформу, расположенную между парой объективов, обеспечивающих ввод и вывод излучения. В качестве входного микрообъектива использовалась асферическая ПММА-линза с апертурой 5 мм и фокусным расстоянием 14 мм. На выходе структуры помещался микрообъектив ЛОМО 20×. Выходной микрообъектив переносил увеличенное изображение торца сколотого планарного волновода в промежуточную плоскость. Выходящее излучение не испытывало виньетирования, формировало в этой плоскости искомое распределение, которое преобразовывалось электронно-оптическим визуализатором ABRIS-1700-2× в видимое излучение и фиксировалось фотоаппаратом. Наблюдаемые картины распределения (рис. 5) показывают существование одной выраженной моды излучения, что свидетельствует о правильности выбора геометрических размеров структуры при заданных материалах. Суммарные оптические потери на ввод—вывод и распространение в волноводе для модулятора составили 19 дБ.

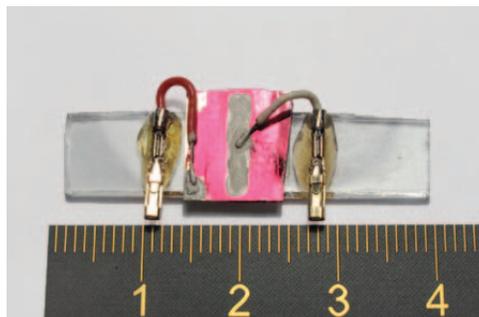


Рис. 4. Рабочий макет гибридного фазового модулятора

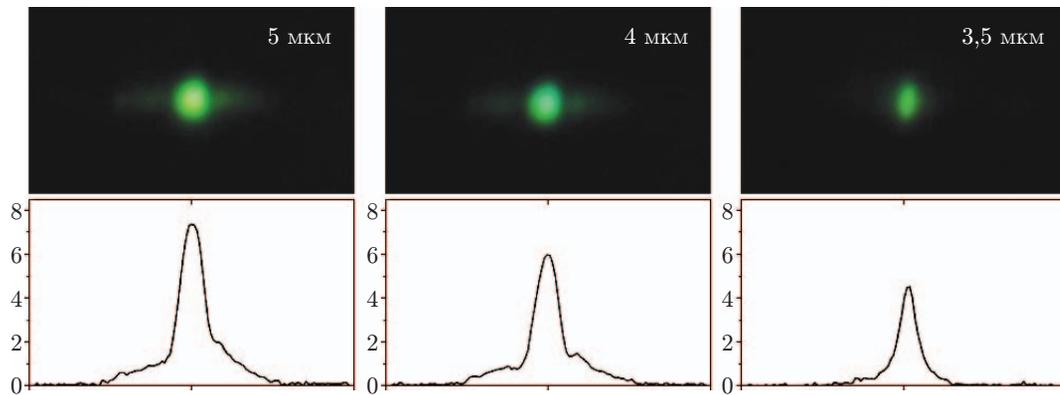


Рис. 5. Распределение интенсивности излучения на выходе гибридного планарного модулятора для различных ширин волноводного канала

Изучение рабочих параметров планарных модуляторов. Среди наиболее доступных подходов для определения полуволнового напряжения устройства можно выделить спектральный метод с высокой частотой модуляции, детально рассмотренный в [13], а также прямые измерения полуволнового напряжения на нулевых частотах. В представленной работе применялись прямые измерения. Для управления модулятором использовались генератор сигналов специальной формы Г6-34 (амплитуда до 13 В на высокоомной нагрузке порядка 10 МГц), усилитель напряжения (амплитуда до 300 В, полоса 5 кГц), источник постоянного напряжения смещения НУ30001Е (0–300 В), RC -смеситель переменного и постоянного напряжений. Линейно-поляризованное излучение лазера было ориентировано под углом 45° к плоскости планарной структуры. Модуляция интенсивности излучения наблюдалась на осциллографе Tektronix TDS-2022 в режиме синхронного усреднения при запуске от переменного управляющего напряжения.

В созданном гибридном модуляторе совместной вариацией параметров управляющего напряжения и напряжения смещения рабочей точки было определено полуволновое напряжение, которое составило $V_\pi = 400$ при длине активной части модулятора $L = 1$ см. Типичная картина модуляции с характерными точками излома (переход через точки полного перекрытия прошедшего излучения) показана на рис. 6. Оценка электрооптического коэффициента по величине полуволнового напряжения [14] даёт значение $r_{33} \approx 5$ пм/В, что хорошо согласуется с результатами измерений методом Teng — Man.

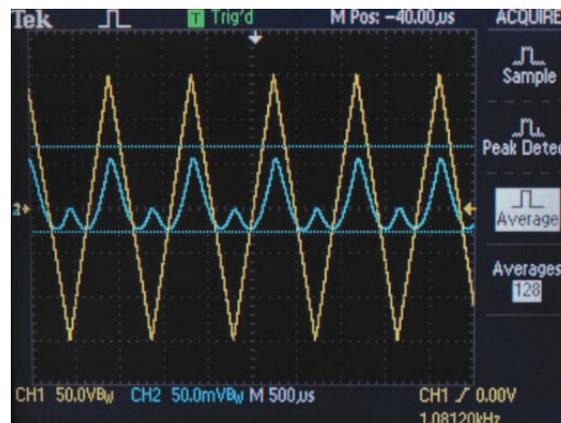


Рис. 6. Характерная наблюдаемая картина модуляции несущего излучения 1,3 мкм в гибридном планарном модуляторе при амплитуде управляющего напряжения 150 В с нулевым смещением

Заключение. Безусловно, величины полуволнового напряжения, достигнутые в предлагаемой работе, далеки от рекордных значений (единицы вольт) [1, 2]. Однако отметим, что возможность замены активного хромофора DR-13 с нелинейностью около 4 пм/В более эффективными с нелинейностью порядка 100 пм/В (согласно литературным данным, например, [1, 2]) позволит пропорционально снизить полуволновое напряжение в 25 раз. Немаловажной является необходимость замены материала верхней обкладки, поскольку цианоакрилат, использованный в работе, обладает недостаточными плёнкообразующими свойствами и адгезией к полиимиду, не давая возможности реализовывать тонкие верхние слои, что приводит к дополнительному увеличению полуволнового напряжения.

Результаты предлагаемой работы можно сравнить с [15], в которой описывался модулятор на основе хромофора, аналогичного DR-13, и использовались волноводная структура и материалы, схожие с применёнными нами. Полученное в данной работе значение фактора качества $FOM = V_{\pi}L \approx 400 \text{ В} \cdot \text{см}$ (произведение полуволнового напряжения на длину активной части волновода) более чем вдвое лучше, чем в [15] ($\approx 900 \text{ В} \cdot \text{см}$), и близко к оценке минимального значения ($\sim 360 \text{ В} \cdot \text{см}$), которое, по мнению авторов [15], можно получить в результате оптимизации межэлектродного пространства. Отметим, что нами специальных оптимизаций не проводилось, а снижение FOM вызвано возможным более удачным выбором материалов волноводной структуры. Таким образом, значение FOM почти в 2 раза превосходит результат зарубежных коллег для аналогичных хромофоров. При этом в качестве несущей матрицы использован полиимид, обеспечивающий превосходную временную и термическую стабильность модулятора.

Таким образом, были синтезированы оригинальные хромофорсодержащие полиимиды, исследованы их электрооптические свойства, отработана технология создания волноводных SiO₂-каналов на кремниевой подложке, методы нанесения электрооптического слоя, верхней обкладки и верхнего управляющего электрода. Отработаны методы наведения поляризации (полинга) указанных структур для достижения модуляции несущего излучения и методы его ввода—вывода и регистрации.

Суммарные оптические потери на ввод—вывод и распространение для планарного модулятора на основе хромофорсодержащих полиимидов с красителем DR-13 составили 19 дБ, полуволновое напряжение модулятора — 400 В.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Высокоразрешающая спектроскопия газов и конденсированных сред» в Институте автоматизации и электротехники СО РАН.

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. 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.
4. Nosova G. I., Abramov I. G., Solovskaya N. A. et al. Synthesis and photophysical properties of soluble polyimides and polyquinazolones containing side-chain chalcones or azo chromophores // Polym. Sci. Ser. B3. 2011. **53**, N 1–2. P. 73.
5. 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.

6. **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.
7. **Gorkovenko A. I., Plekhanov A. I., Simanchuk A. E.** Temperature dependence and the dispersion of nonlinear optical properties of chromophore-containing polyimide thin films // Journ. Appl. Phys. 2014. **116**, N 22. 223104.
8. **Teng C. C., Man H. T.** Simple reflection technique for measuring the electro-optic coefficient of poled polymers // Appl. Phys. Lett. 1990. **56**, N 18. P. 1734–1736.
9. **Shuto Y., Amano M.** Reflection measurement technique of electrooptic coefficients in lithium niobate crystals and poled polymer films // Journ. Appl. Phys. 1995. **77**, N 9. P. 4632–4638.
10. **Hoffman R. C., Pritchett T. M., Orlicki J. A. et al.** High-voltage poling of bulk guest-host polymers // Organic thin Films for Photonic Applications /Eds. W. N. Herman, S. R. Flom, S. H. Foulger. Washington: American Chemical Society, 2010. ACS Symposium Ser. P. 97–111.
11. **Pogossian S. P., Vescan L., Vonsovici A.** The single-mode condition for semiconductor rib waveguides with large cross section // Journ. Lightwave Technol. 1998. **16**, N 10. P. 1851–1853.
12. **Moosburger R., Petermann K.** 4×4 digital optical matrix switch using polymeric oversized rib waveguides // IEEE Photon. Technol. Lett. 1998. **10**, N 5. P. 684–686.
13. **Атутов С. Н., Микерин С. Л., Симанчук А. Э. и др.** Измерение характеристик сверхвысокочастотных модуляторов излучения с помощью сканирующего интерферометра // Автометрия. 2016. **52**, № 6. С. 67–75.
14. **Eng D. L. K., Kozacik S., Olbricht B. C. et al.** All-polymer modulator for high frequency low drive voltage applications // Proc. SPIE. 2013. **8622**. 86220T.
15. **Baudzus L., Krummrich P. M.** Low loss electro-optic polymer based fast adaptive phase shifters realized in silicon nitride and oxynitride waveguide technology // Photonics. 2016. **3**, N 3. 49.

Поступила в редакцию 3 июля 2017 г.
