

УДК 544.032+54.07

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛИНГА ПЛЁНОК ХРОМОФОР—ПОЛИМЕР В ПОЛЕ КОРОННОГО РАЗРЯДА ПО ИЗМЕРЕНИЮ СИГНАЛА ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ

© В. В. Шелковников^{1,2}, Е. В. Васильев¹, Н. В. Васильева¹,
С. В. Коротаев¹, И. Ю. Каргаполова¹, Н. А. Орлова¹

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

²Новосибирский государственный технический университет,
630073, г. Новосибирск, просп. К. Маркса, 20

E-mail: vice@nioch.nsc.ru

На экспериментальной установке для проведения полинга плёночных образцов с возможностью постоянного мониторинга сигнала генерации второй гармоники были определены условия эффективной ориентации молекул хромофора на основе полифтортриарилпиразолина и дицианозамещённого изофорона в микронных плёнках поликарбоната. Возбуждение второй гармоники проводилось излучением импульсного Nd:YAG-лазера 1064 нм при ориентации молекул хромофора в поле коронного разряда. Измерены зависимости уровня сигнала второй гармоники от потенциала на выравнивающей сетке и потенциала на игольчатом электроде.

Ключевые слова: полинг, полимерная система «гость — хозяин», генерация второй гармоники, электрооптический материал.

DOI: 10.15372/AUT20200411

Введение. В настоящее время тонкоплёночные органические электрооптические (ЭО) материалы хромофор—полимер, подходящие для изготовления высокоскоростных интегрированных электрооптических модуляторов, являются предметом интенсивных исследований в области нелинейной оптики [1–6]. Такие материалы в сравнении с традиционными неорганическими материалами имеют, во-первых, большой электрооптический коэффициент r_{33} более 100 пм/В на телекоммуникационных длинах волн, а, во-вторых, хорошую совместимость с другими материалами при изготовлении интегральных устройств [7–12]. Кроме того, подобные материалы могут успешно применяться и для неинтегральных высокочастотных приложений, таких как генерация терагерцового излучения [13–15].

Однако до сих пор существует необходимость улучшения на молекулярном уровне как макроскопического нелинейного оптического (НЛО) коэффициента второго порядка, так и оптических свойств, высокой временной и температурной стабильности НЛО-свойств полимеров. Значительные успехи в разработке органических ЭО-материалов нового поколения были достигнуты благодаря новому дизайну хромофоров [16–18]. Не менее важными являются и вопросы температурной стабильности композиции хромофор—полимер [19–20]. Однако ЭО полимерные системы «гость — хозяин» широко используются при поисковых исследованиях и в ряде приложений [21–24]. Поскольку ЭО- и НЛО-отклик имеют одну природу, нелинейно-оптический коэффициент d_{33} можно оценивать по эффективности генерации второй гармоники (ВГ) [25].

Полярные молекулы хромофора в НЛО-полимерах могут быть ориентированы в одном направлении путём приложения внешнего электрического поля для обеспечения электрооптических свойств материала второго порядка. Соответствующий процесс, называемый

полингом, — важный этап в приготовлении эффективного ЭО-материала. Известным методом полинга является метод коронного разряда, применявшийся в электрофотографии [26], в электретах [24] и в электростатических фильтрах [25]. Благодаря своей универсальности метод коронного разряда позволяет оптимизировать нелинейный отклик получаемого полингованного материала путём правильного выбора напряжения, полярности и температуры.

Корона — это самостоятельный разряд, возникающий при приложении к асимметричным электродам высокого напряжения, таким как остриё и пластина [26]. В области ионизации вблизи острия в зависимости от полярности короны образуются либо положительные, либо отрицательные ионы. Ионы бомбардируют поверхность образца, и на этой поверхности накапливается заряд. Процесс происходит при атмосферном давлении, поэтому ионы имеют среднюю тепловую энергию и не проникают в объём диэлектрического полимера. В современных устройствах полинга используется триодная схема, когда геометрия от точки к плоскости заменяется коронным триодом с металлической сеткой, введённой между иглой и образцом. Сетка в большинстве случаев применяется для более равномерного распределения заряда по поверхности образца.

Формирование НЛО-полимера методом коронного разряда сопровождается нагревом исследуемого образца до температуры стеклования полимера. Так обеспечивается ориентационная подвижность дипольных молекул хромофора в полимере. В результате нагрева и воздействия коронного разряда происходит принудительное ориентирование дипольных молекул хромофора согласно внешнему электрическому полю. Последующее охлаждение образца при продолжающемся воздействии коронного разряда фиксирует ориентацию дипольных молекул в толще полимера, и таким образом полингованный образец может сохранять свои НЛО-свойства длительное (месяцы) время.

Типичные исследования НЛО-материалов хромофор—полимер проводятся в два этапа. На первом этапе происходит полингование образца, т. е. нагрев образца при воздействии коронного разряда. После полинга на другой установке проводится оценка величины отклика ВГ образца при импульсном воздействии инфракрасного лазерного излучения. Такой подход к исследованию НЛО-полимеров принципиально не позволяет выполнять мониторинг отклика ВГ полимера в процессе полинга, т. е. контроль и мониторинг процесса полинга остаются нереализованными.

В предлагаемой работе представлен метод, позволяющий проводить полинг одновременно с измерением сигнала ВГ полингуемого образца. Такой подход даёт возможность в режиме реального времени оценивать эффективность процесса ориентации хромофоров в полимерной матрице и уровня НЛО-отклика полимера. Кроме того, с помощью данного метода можно выявить наиболее оптимальные условия проведения полинга.

Экспериментальная установка для проведения полинга плёночных образцов. Для проведения процедуры полинга исследуемых образцов была собрана экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 1. Схема установки может быть условно разделена на три части: блок регистрации сигнала ВГ, блок коронного разряда и блок нагрева образца.

Блок регистрации сигнала ВГ. Оптическое возбуждение образца производилось импульсным излучением Nd:YAG-лазера 3 Litron NanoS 130-10 ($\lambda = 1064$ нм, $E = 3\text{--}6$ мДж, $\tau = 3,7$ нс, $f_{\text{повторения}} = 2$ Гц). Энергия импульса отслеживалась с помощью измерителя энергии 1 Newport Model 1918-C с измерительной головкой 2 818E-05-25-F. Импульс ослаблялся неселективным фильтром 4. Стеклойной пластиной 5 часть импульса направлялась на измерительную головку. С помощью линзы 6 и зеркала 7 излучение фокусировалось на образце 12 в пятно диаметром порядка 300 мкм. После прохождения через образец и через отверстие в металлической пластине 11, а также через собирающую линзу 21 излучение первой гармоники и сигнал ВГ попадали на зеркало с фильтром СЗС-22. Фильтр 22

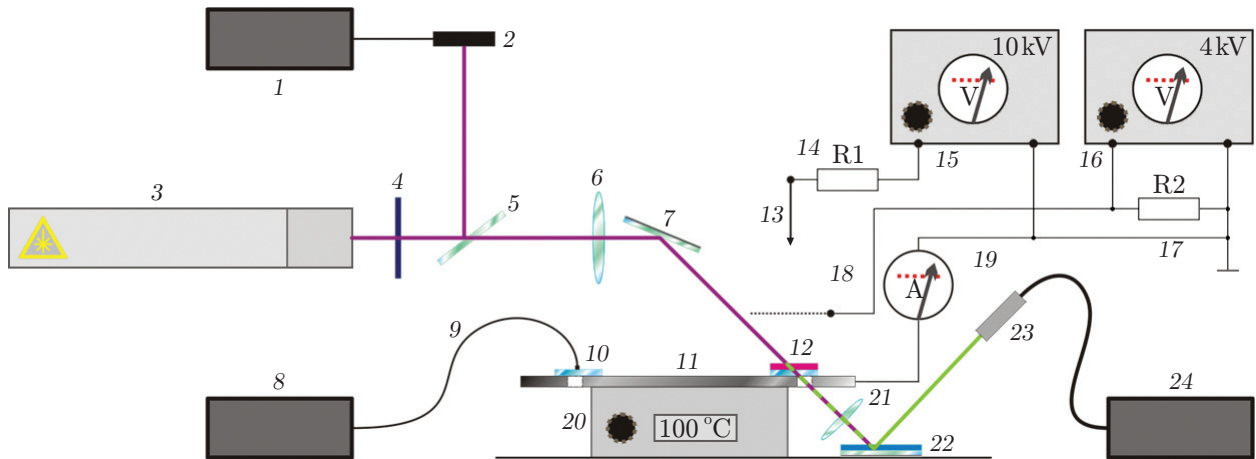


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для проведения полинга плёночных полимерных образцов с возможностью постоянного мониторинга сигнала ВГ

поглощал излучение первой гармоники и пропускал излучение второй гармоники, которое вводилось в волновод через фокусирующую линзу 23, а затем попадало в спектрометр Avantes AvaSpec-2048L 24. Спектрометр позволял регистрировать сигнал ВГ в относительных единицах в виде узкого пика на длине волны 532 нм со временем накопления сигнала 500 мкс. Измерение абсолютной величины нелинейно-оптического коэффициента d_{33} пм/В полимерного образца осуществлялось методом мейкеровских биений в Лаборатории физики лазеров Института автоматики и электрометрии СО РАН (детальное описание параметров установки см. в [25]).

Блок коронного разряда. Ориентирующее электрическое поле формировалось с помощью классической триодной схемы коронного разряда. В эксперименте использовался отрицательный коронный разряд. Схема включала в себя игольчатый электрод 13, на который подавалось высокое напряжение $U_n = 0-8,5$ В от высоковольтного источника напряжения Актаком APS-1915 15 через сопротивление $R1 = 40$ МОм 14. В качестве контрэлектрода использовалась заземлённая металлическая пластина 11. Для более равномерного распределения заряженных частиц по поверхности образца применялась выравнивающая металлическая сетка 18 (размер ячеек $0,5 \times 0,5$ мм). На сетку подавалось напряжение $U_g = 0-4,5$ кВ от высоковольтного источника напряжения Актаком APS-1911 16. Параллельно сетке в цепь было включено шунтирующее сопротивление $R2 = 6,7$ МОм для предотвращения негативных последствий в случае пробоя 17. Расстояние между электродами составляло 40 мм, а от игольчатого электрода до выравнивающей сетки — 20 мм. Возникающий ток утечки контролировался микроамперметром Актаком AM-1118В 19 и обычно не превышал 2 мкА.

Блок нагрева образца. Для нагрева образца использовалась плита нагревательная Daihan Scientific Co. HP-20D 20 с цифровым управлением. На плите закреплена стальная пластина толщиной 3 мм 11, которая имела свесы с правой и левой сторон плиты. В свесах симметрично были сделаны два отверстия диаметром 5 мм. Над одним отверстием располагался исследуемый образец 12, в данном случае отверстие служило для прохождения лазерного луча. Над другим отверстием была закреплена стеклянная подложка 10 с термопарой 9, находившиеся в условиях нагрева, идентичных условиям образца, и служившие для контроля температуры образца. Термопара была подключена к цифровому мультиметру Metex ME-32 8. В целом нагревательный блок позволял нагревать образцы до температур 50–170 °С с шагом 1 °С.

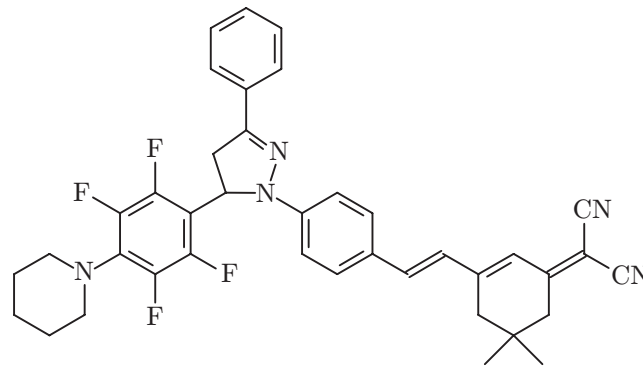


Рис. 2. Структурная формула дипольной молекулы хромофора

Одной из проблем измерения сигнала ВГ при нагревании является учёт светорассеяния в зависимости от температуры образца. Однако в узком рабочем температурном диапазоне (90–140 °С) этим эффектом можно пренебречь. Кроме того, имеются неравномерности нагрева образца и распределения заряда по поверхности образца. Эти проблемы частично решаются за счёт последующего исследования поверхности образца в разных точках. Достоинством экспериментальной установки являются быстрые предварительная оценка эффективности полинга плёночных полимерных образцов, а также оценка уровня НЛО-отклика системы «гость — хозяин» по эффективности генерации сигнала ВГ от температуры. Оперативная оценка экспериментальных образцов становится критически важной при проведении поисковых исследований, сопряжённых с синтезом большого количества новых соединений.

Приготовление плёночных образцов. Исследование НЛО-свойств полимерной системы «гость — хозяин» проводили на тонких (1–2 мкм) плёночных образцах хромофор—полимер. Полимерная композиция хромофор—полимер—растворитель методом центрифугирования наносилась на предметное стекло (20 × 20 мм). Далее для полного удаления растворителя образец выдерживали в вакууме (~0,1 атм.) при температуре 80–90 °С в течение суток. Исследуемый образец представляет собой полимерный слой с хромофором 20 вес. % толщиной 1–2 мкм на стеклянной подложке. В качестве полимера использовали поликарбонат на основе Бисфенола-А фирмы «Мерк». В системе «гость — хозяин» использовали оригинальный синтезированный донорно-акцепторный хромофор на основе полифтортриарилпиразолина в качестве донора и дицианозамещённого изофорона в качестве акцептора [27]. Структура хромофора приведена на рис. 2. Максимум поглощения хромофора $\lambda = 512$ нм.

Определение оптимальных условий полинга. На экспериментальной установке были проведены исследования по выбору режима полинга плёночных образцов хромофор—полимер. Исследована зависимость уровня сигнала ВГ при различных потенциалах на выравнивающей сетке $U_g = 1\text{--}4,5$ кВ. Полученные результаты приведены на рис. 3. По шкале ординат даны значения в отсчётах аналого-цифрового преобразователя спектрометра. Величина в 10000 отсчётов ориентировочно соответствует $d_{33} = 20$ пм/В (образец сравнения — кварцевая пластинка $d_{33} = 0,5$ пм/В). Результаты показаны для образца толщиной $d = 1,45$ мкм при температуре полинга $T = 135$ °С (рис. 3, символы 1, 2 и 3). Температура $T = 135$ °С соответствует температуре стеклования полимера (T_g) в системе «гость — хозяин». Нагревание образцов до температуры стеклования полимера предполагает разблокирование в полимерной матрице вращательной подвижности дипольных молекул хромофора, которая зависит от релаксационных свойств полимерных цепочек. Для сравнения на рис. 3 показана зависимость сигнала ВГ при $U_n = 6$ кВ, для образца

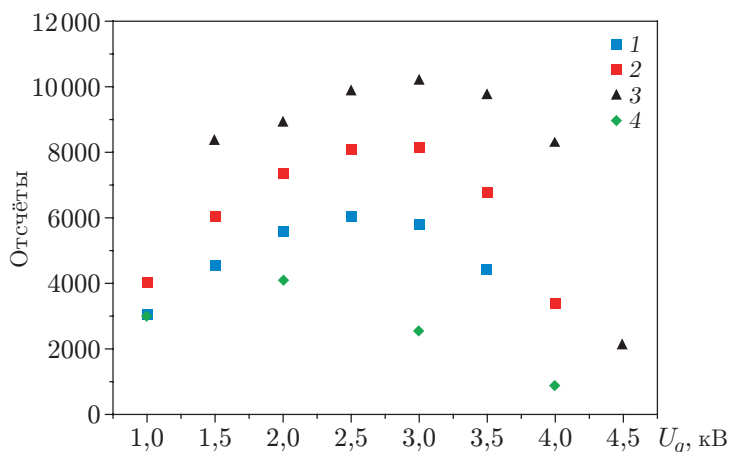


Рис. 3. Зависимость уровня сигнала ВГ от потенциала на выравнивающей сетке для различных потенциалов игольчатого электрода: 1 — $U_n = 6$ кВ, $T = 135$ °С; 2 — $U_n = 7$ кВ, $T = 135$ °С; 3 — $U_n = 8$ кВ, $T = 135$ °С; 4 — $U_n = 6$ кВ, $T = 110$ °С

толщиной $d = 1,45$ мкм и температуре полинга $T = 110$ °С (см. рис. 3, символы 4).

Анализируя символы 1, 2 и 3, можно сделать вывод, что, во-первых, с увеличением потенциала U_n наблюдаются большие величины сигнала ВГ. Это, очевидно, связано с большей величиной заряда, накопленного на поверхности образца. Во-вторых, при увеличении напряжения на игле (U_n) наблюдается смещение максимумов кривых в сторону больших значений U_g . Однако было определено, что максимум величины сигнала ВГ проявляется при одинаковом оптимальном соотношении $U_n/U_g = 2,6$. В случае $2,6U_g < U_n$, по-видимому, происходит «перехватывание» сеткой части ионов, движущихся к полимерному слою. Когда $2,6U_g > U_n$ сетка частично отталкивает одноимённо заряженные ионы назад, начинается процесс так называемого запираения катода. Таким образом, это соотношение указывает на оптимум пропускающей способности выравнивающей сетки. Выявленное соотношение должно зависеть от геометрических параметров элементов блока полинга, но будет сохраняться для данной установки как своего рода формфактор при полинге других образцов. Увеличение напряжения на игле, ограниченное уровнем $U_n = 8,5$ кВ, связано с появлением эффекта пробоя плёнок хромофор—полимер при $U_n > 9$ кВ.

Снижение температуры полинга ниже температуры стеклования до 110 °С приводит к регистрации более слабого сигнала ВГ (см. рис. 3, символы 4). Меньший температурный нагрев приводит к меньшей степени разблокировки вращательной подвижности дипольных молекул хромофора в полимерной матрице и, как следствие, к меньшим значениям параметра d_{33} .

Результаты исследования зависимости уровня сигнала ВГ при различных потенциалах на игольчатом электроде $U_n = 6$ –8,5 кВ приведены на рис. 4. Напряжение на сетке в 2,6 раза меньше, чем соответствующее напряжение на игольчатом электроде. Результаты показаны для образца толщиной $d = 1,45$ мкм при температурах полинга $T = 115, 145, 135$ °С (символы 1, 2 и 3).

Согласно выражению, приведённому в [28], нелинейно-оптический коэффициент d_{33} , пропорциональный интенсивности сигнала ВГ, имеет линейную зависимость от напряжённости электрического поля E , пропорциональной приложенному напряжению U_n :

$$d_{33} \propto \beta \mu N E / k T,$$

где β — молекулярная гиперполяризуемость второго порядка хромофора, μ — дипольный

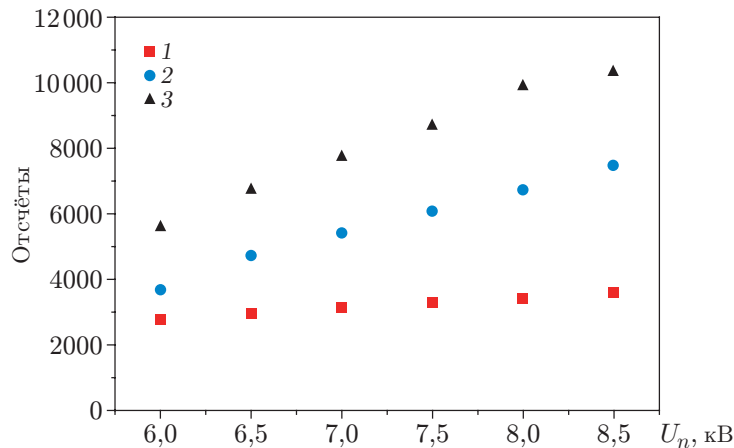


Рис. 4. Зависимость уровня сигнала ВГ от потенциала на игольчатом электроде для различных температур нагрева: 1 — $T = 115$ °C; 2 — $T = 145$ °C; 3 — $T = 135$ °C

момент хромофора, N — плотность молекул хромофора, E — напряжённость электрического поля (пропорциональна U_n), k — постоянная Больцмана, T — температура. Кроме того, приведённая зависимость d_{33} от температуры носит обратный характер. Это справедливо только для температур выше температуры стеклования.

Так, на рис. 4 символы 3 отображают результаты, полученные при температуре стеклования, а символы 2 соответствуют результатам, полученным при $T > T_g$. Однако в условиях неполного разблокирования вращательной подвижности дипольных молекул хромофора в полимерной матрице (при температурах, меньших T_g) величина сигнала ВГ также была меньше (см. рис. 4, символы 1 и 3). Таким образом, приведённые зависимости сигнала ВГ от напряжения полинга демонстрируют наличие оптимального температурного режима полинга вблизи температуры стеклования. В данном случае максимальная ориентация молекул хромофора достигается при температуре порядка 135 °C.

Заключение. Создана экспериментальная установка полинга, которая даёт возможность контролировать сигнал ВГ от образца, что позволяет проводить ориентирование молекул хромофора в полимерной матрице наиболее эффективно, достигая максимальных значений. Возможности установки были продемонстрированы на системе «гость — хозяин», которая состояла из донорно-акцепторного хромофора на основе полифтортриарилпиразолина в качестве донора и дицианозамещённого изофорона в качестве акцептора в матрице поликарбоната. За счёт оперативной характеристики плёночных НЛО-образцов установка может расцениваться как инструмент экспресс-метода для определения нелинейных свойств материалов. Обнаружено, что имеется оптимальное соотношение между напряжениями на игольчатом электроде и сетке, позволяющее ускорить подбор параметров полинга для различных образцов плёнок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атутов С. Н., Микерин С. Л., Плеханов А. И. и др. Планарный фазовый электрооптический модулятор на основе хромофорсодержащих полиимидов // Автометрия. 2018. 54, № 1. С. 46–53. DOI: 10.15372/AUT20180107.
2. Enami Y., Derosé C. T., Mathine D. et al. Erratum: Hybrid polymer/sol-gel waveguide modulations with exceptionally large electro-optic coefficients // Nat. Photon. 2007. 1, N 7. P. 423.

3. Dalton L. R., Lao D., Olbricht B. C. et al. Theory-inspired development of new nonlinear optical materials and their integration into silicon photonic circuits and devices // *Opt. Mater.* 2010. **32**, N 6. P. 658–668.
4. Микерин С. Л., Плеханов А. И., Симанчук А. Э. и др. Компактный амплитудный электрооптический модулятор на основе хромофорсодержащих полиимидов // *Автометрия*. 2018. **54**, № 4. С. 78–83. DOI: 10.15372/AUT20180410.
5. Zhou G., Wong W-Y., Poon S-Y. et al. Symmetric versus unsymmetric platinum(II) bis(aryleneethynylene)s with distinct electronic structures for optical power limiting/optical transparency trade-off optimization // *Adv. Funct. Mater.* 2009. **19**. P. 531–544.
6. Zhou G. J., Wong W. Y., Ye C., Lin Z. Optical power limiters based on colorless di, oligo, and polymetallaynes: Highly transparent materials for eye protection devices // *Adv. Funct. Mater.* 2007. **17**. N 6. P. 963–975.
7. Casalboni M., Caruso U., De Maria A. et al. New polyurethanes and polyesters for second-order nonlinear optical applications // *Journ. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* 2004. **42**, N 12. P. 3013–3022.
8. Inoue S-I., Yokoyama S. Nonlinear optical responses in two-dimensional photonic crystals // *Thin Solid Films*. 2009. **518**, N 2. P. 470–472.
9. Cariati F., Caruso U., Centore R. et al. Optical second order nonlinearities in new chromophores obtained by selective mono-reduction of dinitro precursors // *Opt. Mater.* 2004. **27**, N 1. P. 91–97.
10. Duan Y-A., Geng Y., Li H-B. et al. Theoretical study on charge transport properties of cyanovinyl-substituted oligothiophenes // *Org. Electron.* 2012. **13**, N 7. P. 1213–1222.
11. Borbone F., Caruso U., Diana R. et al. Second order nonlinear optical networks with excellent poling stability from a new trifunctional thiophene based chromophore // *Org. Electron.* 2009. **10**, N 1. P. 53–60.
12. Zhou G-J., Wong W-Y., Lin Z., Ye C. White metallopolyyenes for optical limiting/transparency trade-off optimization // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. **45**, N 37. P. 6189–6193.
13. Sinyukov A. M., Hayden L. M. Efficient electrooptic polymers for THz applications // *Journ. Phys. Chem. B.* 2004. **108**, N 25. P. 8515–8522.
14. McLaughlin C. V., Hayden L. M., Polishak B. et al. Wideband 15 THz response using organic electro-optic polymer emitter-sensor pairs at telecommunication wavelengths // *Appl. Phys. Lett.* 2008. **92**, N 15. P. 151107.
15. Mikerin S. L., Plekhanov A. I., Simanchuk A. E., Yakimanskii A. V. Generation of ultra-short THz pulses in new optical nonlinear materials based on organic polymers // *Quant. Electron.* 2016. **46**, N 7. P. 609–611.
16. Sullivan P. A., Dalton L. R. Theory-inspired development of organic electro-optic materials // *Acc. Chem. Res.* 2010. **43**, N 1. P. 10–18.
17. Luo J. D., Zhou X. H., Jen A. K. Y. Rational molecular design and supramolecular assembly of highly efficient organic electro-optic materials // *Journ. Mater. Chem.* 2009. **19**, N 40. P. 7410–7424.
18. Wu W., Qin J., Li Z. New design strategies for second-order nonlinear optical polymers and dendrimers // *Polymer*. 2013. **54**, N 17. P. 4351–4382.
19. Gorkovenko A. I., Plekhanov A. I., Simanchuk A. E. et al. Temperature dependence and the dispersion of nonlinear optical properties of chromophore-containing polyimide thin films // *Journ. Appl. Phys.* 2014. **116**, N 22. P. 223104.

20. **Vaganova T. A., Plekhanov A. I., Simanchuk A. E. et al.** Synthesis and characterization of novel polyhalogenaromatic polyimide material for electro-optic applications // *Journ. Fluor. Chem.* 2017. **195**. P. 70–78.
21. **Piao X., Zhang X., Inoue S. et al.** Enhancement of electro-optic activity by introduction of a benzyloxy group to conventional donor- π -acceptor molecules // *Org. Electron.* 2011. **12**, N 6. P. 1093–1097.
22. **Zhang X., Aoki I., Piao X. et al.** Effect of modified donor units on molecular hyperpolarizability of thienyl-vinylene nonlinear optical chromophores // *Tetr. Lett.* 2010. **51**, N 45. P. 5873–5876.
23. **Yokoyama S., Nakahama T., Otomo A., Mashiko S.** Intermolecular coupling enhancement of the molecular hyperpolarizability in multichromophoric pipolar dendrons // *Journ. Am. Chem. Soc.* 2000. **122**, N 13. P. 3174–3181.
24. **Mori Y., Nakaya K., Piao X. et al.** Large electro-optic activity and enhanced temporal stability of methacrylate-based crosslinking hyperbranched nonlinear optical polymer // *Journ. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2012. **50**, N 7. P. 1254–1260.
25. **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.
26. **Scharffert R. M.** *Electrophotography.* The Focal Press, 1975. 989 p.
27. **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. Академии наук. Сер. химическая.* 2019. № 1. С. 92–98.
28. **Marinotto D., Proutiere S., Dragonetti C. et al.** Evidence for the applicability of a novel procedure (swelling-poling-deswelling) to produce a stable alignment of second order NLO-chromophores covalently attached to a cross-linked PMMA or polystyrene polymeric network // *Journ. Non-Crystalline Solids.* 2011. **357**, N 10. P. 2075–2080.

Поступила в редакцию 15.05.2020

После доработки 27.07.2020

Принята к публикации 29.07.2020
