

УДК 547.97:535.8+541.147

Лазерное формирование световодов в электрооптических полимерах с фторсодержащими хромофорами в боковой цепи

В.И. Соколов^{1,2}, А.С. Ахманов^{1,2}, И.М. Ашарчук¹, И.О. Горячук¹, И.В. Заварзин³,
Ю.Е. Погодина³, Е.В. Полуни³

1 – Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Ленинский проспект, д. 59, г. Москва, Россия

2 – Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований РАН, 117218, Нахимовский проспект, д. 36, к. 1, г. Москва, Россия

3 - Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Ленинский проспект, д. 47, г. Москва, Россия

Ключевые слова: фторсодержащие хромофоры, электрооптические полимеры, фотоосвещение, полимерные волноводы.

Аннотация

Синтезированы новые электрооптические (ЭО) полимеры с фторсодержащими хромофорами в боковой цепи. Показано, что под действием лазерного излучения видимого диапазона происходит фотоосвещение ЭО полимеров, что обусловлено необратимой деструкцией хромофоров. Установлено, что в процессе фотодеструкции показатель преломления n полимерных материалов уменьшается. Методом фотоосвещения в световедущих пленках из ЭО полимеров сформированы оптические волноводы, разветвители, направленные ответвители, интерферометры Маха - Цендера и другие элементы интегрально – оптических устройств.

Введение

Электрооптические (ЭО) полимерные материалы находят широкое применение при создании высокоскоростных интегрально – оптических модуляторов, переключателей, маршрутизаторов, работающих в телекоммуникационном С – диапазоне длин волн 1530 – 1565 нм [1 - 8]. Для создания таких материалов используются хромофоры, способные изменять показатель преломления под действием приложенного электрического поля. Электрооптический полимер может быть изготовлен либо путем внедрения молекул хромофора в пассивную матрицу (система *guest – host*) [4 - 6], либо путем их ковалентного встраивания в боковые цепи полимерных макромолекул (система *side – chain*) [7 - 9]. Последний подход более перспективен, поскольку препятствует агрегации хромофоров, приводящей к снижению электрооптического коэффициента r_{33} . Важное значение имеет синтез новых электрооптических хромофоров, которые, наряду с большим электрооптическим коэффициентом r_{33} , обладают высокой оптической прозрачностью в С диапазоне. Повышение прозрачности может быть достигнуто путем использования фторсодержащих хромофоров, поскольку замена легких атомов водорода на более тяжелые атомы фтора приводит к смещению колебательных полос поглощения в сторону больших длин волн [10]. В результате открываются окна прозрачности ЭО полимерного

материала в С – области спектра. Кроме того, замена атомов водорода на атомы фтора повышает электроотрицательность акцепторной части молекулы хромофора, увеличивая его дипольный момент.

В литературе ранее уже сообщалось о создании ряда фторсодержащих хромофоров (см., например, [9, 11]). В настоящей статье сообщается о синтезе новых хромофоров вида «дисперсный красный» DR-3F (Disperse Red 3F) и «дисперсный оранжевый» DO-2 (Disperse Orange 2), а также о создании на их основе электрооптических полимерных материалов типа «side-chain». Эти материалы представляют собой полиметилметакрилат с ковалентно присоединенными хромофорами DO-2 и DR-3F в боковой цепи. Изготовлены световедущие пленки толщиной 0.5 – 4 мкм из ЭО полимеров. Показано, что под действием лазерного излучения видимого диапазона (440 нм) происходит просветление ЭО полимеров, обусловленное, по-видимому, необратимой фотодеструкцией хромофоров DR-3F и DO-2. Установлено, что в этом процессе показатель преломления n полимерного материала уменьшается, причем изменение n может достигать $\Delta n = 0.011$. Это позволяет путем селективного лазерного фотоосветления изготавливать в световедущих пленках каналные волноводы и другие элементы интегрально – оптических устройств.

1. Синтез ПММА с ковалентно присоединенными фторсодержащими хромофорами

Синтез ПММА с фторсодержащими ЭО хромофорами DR-3F и в DO-2 боковой цепи проводился в три стадии. На первом этапе синтезировался собственно хромофор. На втором этапе, данный хромофор ковалентно подсоединялся к молекуле метакрилоилхлорида. На третьем этапе осуществлялась радикальная термическая сополимеризация полученного эфира и метилметакрилата с образованием линейного ЭО полимера. На схеме, представленной на Рис. 1, показаны этапы синтеза полимера ПММА/DR-3F.

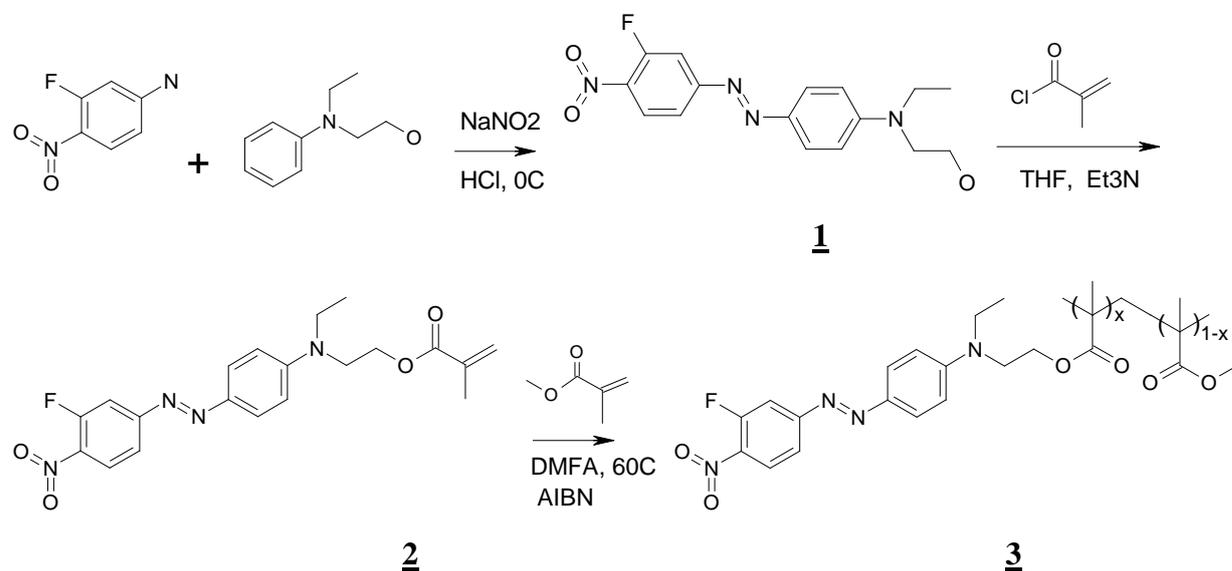


Рис. 1. Схема синтеза полимера ПММА с фторсодержащим хромофором DR-3F в боковой цепи. **1** – хромофор DR-3F, **2** – метакриловый эфир с ковалентно присоединенным хромофором DR-3F, **3** – полимер ПММА/DR-3F. x - молярная концентрация звеньев с DR-3F в макромолекуле полимера ПММА/DR-3F.

3-фтор-4-нитро-4'(N-этил-N-оксиэтиламино)азобензол (**1**)

4-нитро-3фторанилин (2,3 г) растворили в смеси 7,67 мл соляной кислоты и 4,5 мл воды. Охладили до 0°C. Прибавили по каплям 1,04 г нитрита натрия в 10 мл воды за 20 мин. Раствор перемешивали 30 минут при 0°C. N-этил-N-гидроксиэтиланилин растворили в 2,4

мл 10% соляной кислоты и за 1,5 часа прибавили к раствору соли диазония. Перемешивали в течение часа. Добавили 10% раствор гидроксида натрия до образования осадка, который отфильтровали, промыли в 2x20 мл воды и высушили на воздухе до постоянного веса. Получено 4,31 г вещества **1** в виде темно-красных кристаллов, т.пл. 135-137°C, выход 86,4%.

Спектр ^1H ЯМР (DMSO-d_6): 1,22(t, 3H), 3,5-3,7(m, 6H), 4,9(t, 1H), 6,9(d, 2H), 7,75(m, 2H), 7.85(d, 2H), 8,3(t, 1H).

4-(3-фтор-4-нитрофенилазо)-N-этил-N-(2-метакрилоксиэтил)анилин (**2**)

Растворили соединение **1** (2,84 г) в 5 мл ТГФ, добавили 1,3 мл триэтиламина. Охладили до 0°C. Прибавили по каплям раствор свежеперегнанного метакрилоилхлорида (1 мл) в 3 мл ТГФ и перемешивали 24 часа при комнатной температуре. Затем осадок отфильтровали, промыли в ТГФ и упарили фильтрат в вакууме до постоянного веса. Остаток растворили в CHCl_3 , промыли раствор водой (3x20 мл) и упарили до постоянного веса при 40°C. Получено 1,54 г продукта **2** в виде темно-красных кристаллов, т.пл. 73-75°C. Выход 57%.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3): 1.28(t, 3H), 3.55(q, 2H), 3.75(t, 2H), 4.4(t, 2H), 5.6(s, 1H), 6.13(s, 1H), 6.8 (d, 2H), 7,73(d, 2H), 7.95 (m, 4H).

Сополимер эфира **2** с метилметакрилатом (**3**)

Соединение **2** (0,75 г, 1,85 мМ) растворили в 4 мл ДМФА, добавили 1,77 мл (16,7 мМ) метилметакрилата и 75 мг AIBN. После перемешивания при 60°C 24 часа реакционную смесь вылили в охлажденный до 0°C метанол, выпавший осадок отфильтровали, промыли метанолом и высушили на воздухе до постоянного веса. Получено 2,05 г продукта **3** ($x = 0.08$) в виде темно-красного порошка. Выход 85%.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3): 1.28(t, 3H), 1,75 (m, CH_3 цепи), 7H($2\text{CH}_2\text{N}+3\text{CH}_3\text{O}$ цепи), 4,2(m, 2H), 6.8(d, 2H),), 7,73(d, 2H), 7.95(m, 4H).

На схеме, представленной на Рис. 2, показаны этапы синтеза ЭО полимера ПММА/DO-2.

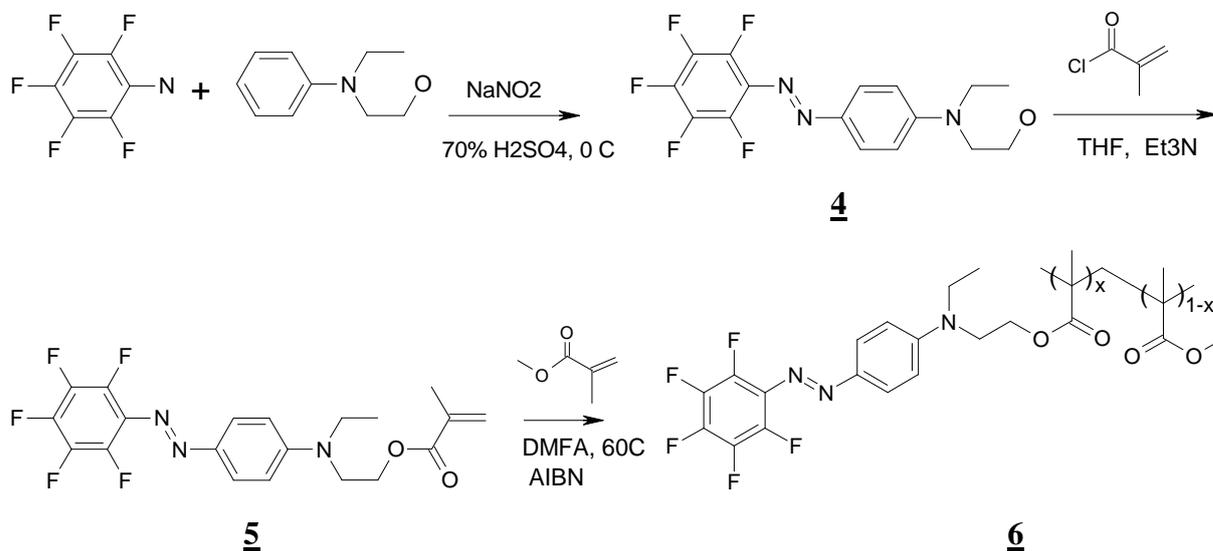


Рис. 2. Схема синтеза полимера ПММА с фторсодержащим хромофором DO-2 в боковой цепи. **4** – хромофор DO-2, **5** – метакриловый эфир с ковалентно присоединенным хромофором DO-2, **6** – полимер ПММА/DO-2. x – молярная концентрация звеньев с DO-2 в макромолекуле полимера ПММА/DO-2.

4-пентафторфенилазо-N-этил-N-(2-гидроксиэтил)анилин (**4**)

Пентафторанилин (5 г) растворили в 70% H₂SO₄ (10,3 мл). Охладили в ледяной бане до 0°C. В течение 2 часов маленькими порциями прибавили NaNO₂ (2,26 г). Растворили 4,31 мл N-этил-N-гидроксиэтиланилина в 70% серной кислоте (8,3 мл) и за 20 мин прибавили этот раствор к реакционной смеси при температуре 4°C. Перемешивали 50 мин. Добавили 50 мл воды и NaHCO₃ до pH реакционной смеси 8. Экстрагировали CHCl₃ 3x40 мл, сушили над Na₂SO₄ сутки, затем провели разделение на хроматографической колонке с SiO₂ (40-100 мкм, D 30 мм, H 400 мм), элюэнт – этилацетат-петролейный эфир 1:1. Фракции, содержащие продукт Rf 0.27 (SiO₂, этилацетат-петролейный эфир 1:1) объединили и упарили в вакууме. Получили 0,84 г вещества **4** в виде темно-коричневого вязкого масла, содержащего, по данным ЯМР, 40% исходного N-этил-N-гидроксиэтиланилина. Выход 8,6%.

Спектр ¹H ЯМР **4**: (CDCl₃): 1.25(t, 3H), 3.5-3.7(m, 4H), 3.90(t, 2H), 6.65(d, 2H), 8.1(d, 2H). Спектр ¹⁹F ЯМР (CDCl₃): -152.7(2F), -157.5(1F), -163.9(2F).

4-пентафторфенилазо-N-этил-N-(2-метакрилоксиэтил)анилин (**5**)

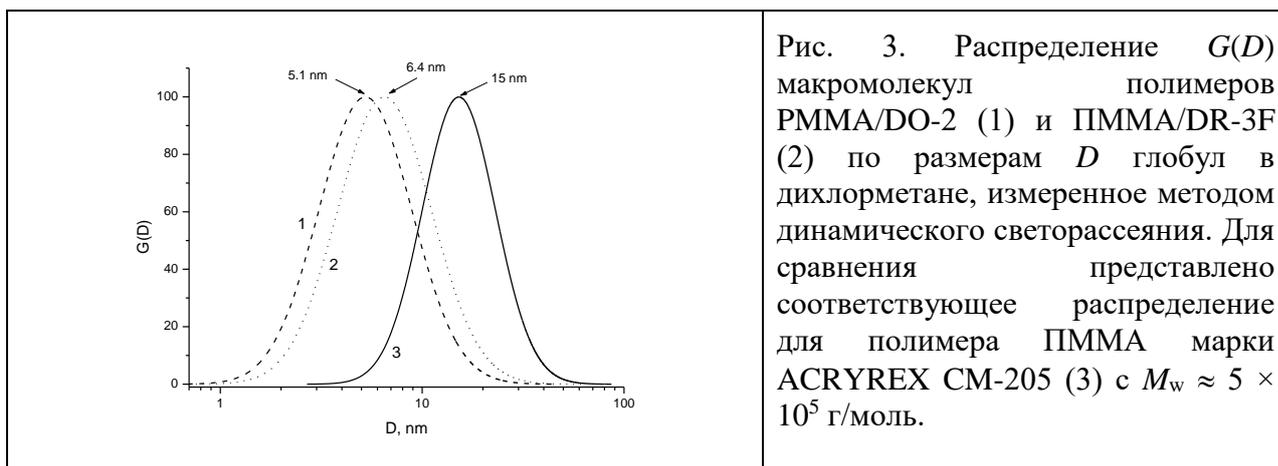
Растворили соединение **4** (0,84 г) в 5 мл ТГФ, добавили 0,9 мл триэтиламина. Охладили до 0°C. Прибавили по каплям раствор свежеперегнанного метакрилоилхлорида (0,68 мл) в 3 мл ТГФ и перемешивали 24 часа при комнатной температуре. Осадок отфильтровали, промыли в ТГФ и упарили фильтрат в вакууме до постоянного веса. Остаток растворили в CHCl₃, промыли раствор водой (3x20 мл) и упарили в вакууме до постоянного веса при 40°C. Получено 0,99 г продукта **5** в виде темно-красного масла, Rf 0,60 (SiO₂, этилацетат-петролейный эфир 1:2). Выход 95%.

Спектр ¹H ЯМР **5**: (CDCl₃): 1.25(t, 3H), 1.93(s, CH₃), 3.5-3.7(m, 4H), 3.90(t, 2H), 5.68(s, 1H), 6.18(s, 1H), 6.65(d, 2H), 8.1(d, 2H).

Сополимер эфира (**5**) с метилметакрилатом (**6**)

Соединение **5** (0,95 г, 2,34 мМ) растворили в 4 мл ДМФА, добавили 2,23 мл (21,1 мМ) метилметакрилата и 75 мг AIBN. После перемешивания при 60°C в течение 24 часов реакционную смесь вылили в охлажденный до 0°C метанол, выпавший осадок отфильтровали, промыли метанолом и высушили на воздухе до постоянного веса. Получено 1,19 г продукта **6** в виде оранжевого порошка. Выход 54%. Продукт содержит 2 мол% хромофора ($x = 0,02$), что установлено по соотношению интегральных интенсивностей сигналов ароматических протонов хромофорного фрагмента и протонов ОСН₃-группы метакриловых звеньев цепи полимера.

Для оценки среднего молекулярного веса M_w синтезированных ЭО полимеров ПММА/DR-3F и ПММА/DO-2 были измерены гидродинамические диаметры D макромолекул этих полимеров в дихлорметане (диаметры глобул) с использованием анализатора размеров наночастиц/белков 90Plus_Zeta (Brookhaven Instruments Corp., США). Дихлорметан был выбран в качестве растворителя потому, что ПММА в нем хорошо растворяется, при этом показатель преломления дихлорметана $n_D = 1.4244$ при 20 °C заметно отличается от показателя преломления полимеров ПММА/DR-3F, ПММА/DO-2 и ПММА. На Рис. 3 показано распределение макромолекул этих полимеров в зависимости от D . Для сравнения на этом же рисунке дано соответствующее распределение для полимера ПММА марки ACRYREX CM-205. Как видно из Рис. 3, средний гидродинамический диаметр молекул ПММА/DO2 составляет $D_{avr} = 5.1$ нм, ПММА/DR-3F - 6.4 нм, что несколько меньше, чем $D_{avr} = 15$ нм для ACRYREX CM-205. Принимая во внимание, что для последнего $M_w \approx 5 \times 10^5$ г/моль [10], можно оценить молекулярный вес полимера ПММА/DR-3F как $M_w \approx 1.2 \times 10^5$ г/моль, а ПММА/DO2 как $M_w \approx 6 \times 10^4$ г/моль.



Дифракционные спектры электрооптических полимеров **3** и **6**, измеренные на рентгеновском дифрактометре Rigaku miniflex 600, представлены на Рис. 4. Видно, что в спектре ПММА/DR-3F отсутствуют резкие дифракционные пики, при этом наблюдаются широкие гало с центрами вблизи $2\theta \approx 17, 22$ и 43 град. В спектре PMMA/DO-2 помимо гало, расположенных вблизи $13, 30$ и 43 град, наблюдаются резкие пики (при $2\theta \approx 27.8, 29.3, 31.7$ град и др.). Из анализа данных дифрактограмм можно заключить, что полимер ПММА/DR-3F является аморфным, а PMMA/DO-2 представляет собой смесь аморфной и поликристаллической фаз.

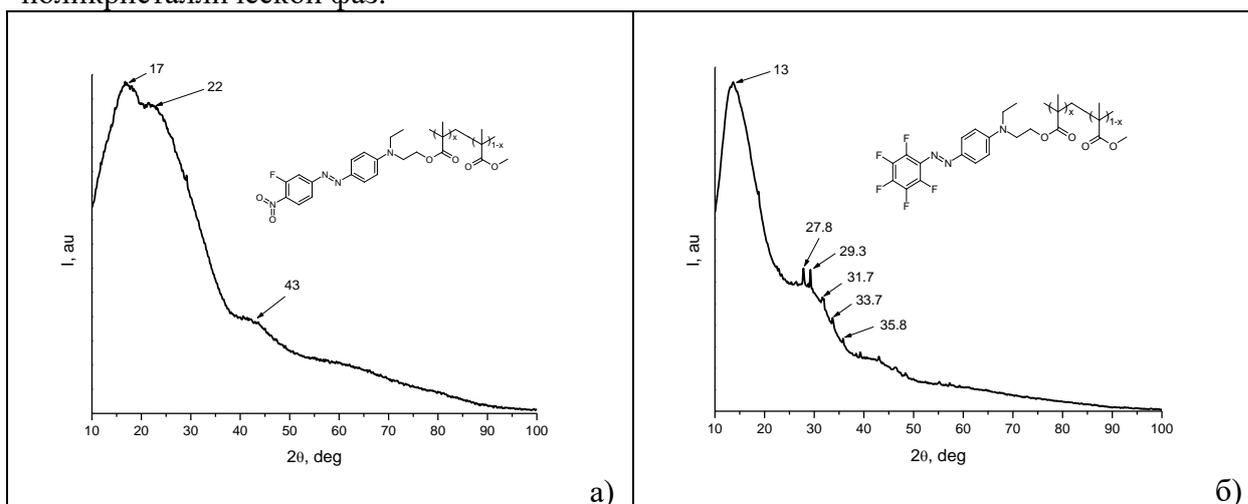


Рис. 4. Дифрактограммы полимеров ПММА/DR-3F с $x = 0.08$ (а) и PMMA/DO-2 с $x = 0.02$ (б), полученные на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex600 ($\lambda = 1.54178$ А).

2. Лазерное освещение ЭО полимеров с ковалентно присоединенными хромофорами

Световедущие пленки из синтезированных ЭО полимеров толщиной H_f от 0.5 до 4 мкм формировались методом центрифугирования из растворов PMMA/DR-3F и PMMA/DO-2 в хлорбензоле на кварцевых подложках, а также на кремниевых подложках с термически выращенным оксидным слоем. Спектры поглощения свеженанесенных на подложку SiO₂ пленок PMMA/DR-3F и PMMA/DO-2 иллюстрируются кривыми 1 на Рис. 5а и Рис. 5б соответственно. Видно, что ЭО полимеры имеют интенсивные полосы поглощения с центрами вблизи 482 и 287 нм (PMMA/DR-3F), 427 и 262 нм (PMMA/DO-2), обусловленные собственным поглощением света молекулами хромофоров DR-3F и DO-2.

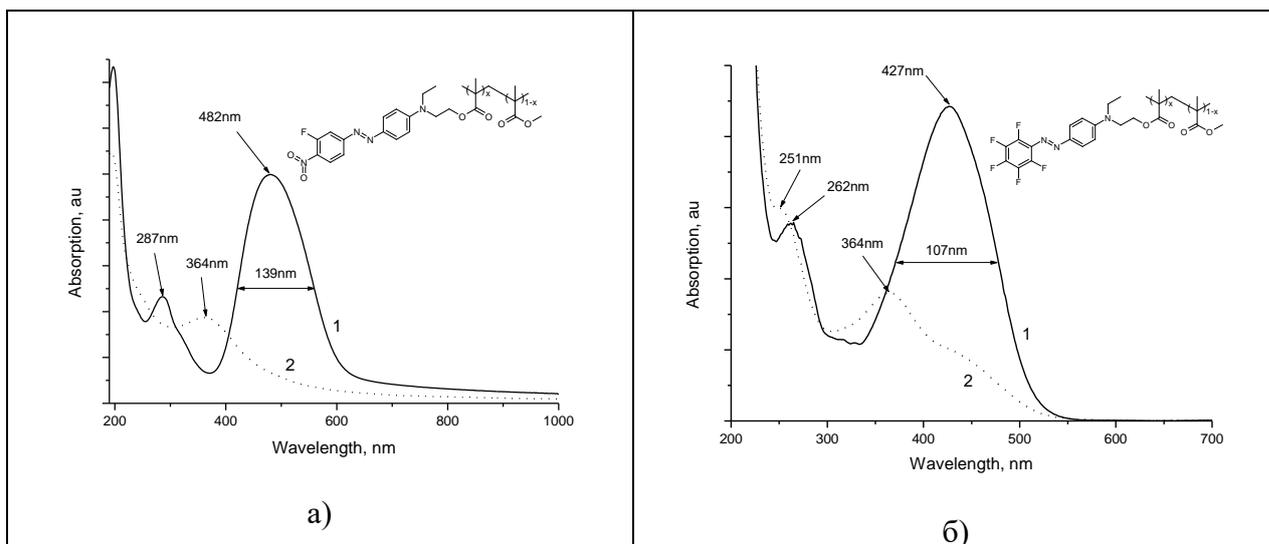


Рис. 5. (а) Спектры поглощения пленки ПММА/DR-3F с $x = 0.08$ до (1) и после экспонирования (2) лазерным излучением с длиной волны 440 нм. (б) То же для пленки ПММА/DO-2 с $x = 0.02$. На вставках показаны молекулярные структуры ЭО полимеров.

На Рис. 5 приведены также спектры поглощения этих пленок после экспонирования излучением диодного лазера с длиной волны 440 нм (кривые 2). Из сравнения кривых 1 и 2 на Рис. 5а следует, что в процессе экспонирования интенсивность полос поглощения с центрами вблизи 482 и 287 нм уменьшается, при этом возникает новая полоса вблизи 364 нм. Это изменение спектра поглощения с потерей окраски материала, по-видимому, обусловлено необратимой фотодеструкцией хромофора DR-3F с потерей окраски (эффект фотоосветления [6, 11]). Аналогичные изменения наблюдаются и в процессе фотоосветления полимера ПММА/DO-2, см. Рис. 5б.

Фотоосветление полимеров, содержащих хромофоры DR-3F и DO-2 сопровождается изменением их показателя преломления n , причем величина этого изменения зависит от молярной концентрации x хромофора в макромолекуле полимера и может достигать $\Delta n = 0.011$ (для ПММА/DR-3F с $x = 0.08$). Такое изменение является достаточным для формирования в пленках из ЭО полимеров канальных оптических волноводов с числовой апертурой 0.16 и более, а также других элементов интегрально – оптических устройств (волноводных разветвителей, направленных ответвителей и т.д.). Процесс их формирования проходит следующим образом: под действием пространственно-селективного фотоосветления в полимерной пленке создаются области с пониженным показателем преломления, служащие оболочкой волновода, а неэкспонированный материал является световедущей жилой, в которой может распространяться оптическое излучение. На Рис. 6 приведена фотография массива канальных оптических волноводов, сформированного в пленке из ПММА/DR-3F под действием лазерного излучения с длиной волны 440 нм.

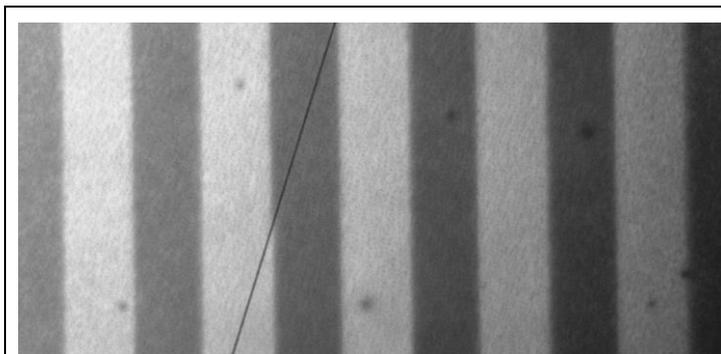


Рис. 6. Фотография массива канальных волноводов, сформированных в пленке из полимера PMMA/DR-3F под действием лазерного излучения с длиной волны 440 нм. Темные полосы с шириной 100 мкм (неосветленные участки) являются световедущими жилами волноводов.

Таким образом, путем лазерного фото осветления полимерных пленок PMMA/DR-3F и PMMA/DO-2 можно изготавливать различные элементы интегрально – оптических устройств, в частности, волноводные интерферометры Маха – Цендера, которые необходимы для создания высокоскоростных интегрально – оптических модуляторов.

Заключение

Синтезированы фторсодержащие электрооптические хромофоры DR-3F и DO-2. Разработана методика создания ЭО полимеров на основе ПММА с ковалентно присоединенными хромофорами DR-3F и DO-2 в боковой цепи. Изготовлены световедущие пленки из ЭО полимеров. Показано, что под действием лазерного излучения с длиной волны 440 нм происходит фото осветление полимеров, что позволяет формировать различные волноводные элементы интегрально-оптических устройств под действием лазерного излучения видимого диапазона.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части исследования свойств электрооптических хромофоров, РФФИ (проект № 17-07-01478) в части синтеза хромофоров, РФФИ (проект № 18-32-00948) в части разработки методов лазерного рисования в ЭО полимерных материалах.

Литература

1. Dalton. L., Benight S. Theory-Guided Design of Organic Electro-Optic Materials and Devices // *Polymers*. 2011. V. 3. P. 1325. 10.3390/polym3031325.
2. Liu J., Xu G., Liu F., Kityk I., Liu X., Zhen Z. Recent advances in polymer electro-optic modulators // *RSC Advances*. 2015. V. 5, P. 1578. 10.1039/C4RA13250E.
3. Zhang H., Oh M.C., Szep A., Steier W.H., Zhang C., Dalton L.R., Erlig H., Chang Y., Chang D.H., Fetterman H.R. Push-pull electro-optic polymer modulators with low half-wave voltage and low loss at both 1310 and 1550 nm // *Applied Physics Letters*. 2001. V. 78. № 20. P. 3136. 10.1063/1.1372203.
4. Zheng C.T., Zhang L.J., Qv L.C., Liang L., Ma C.S., Zhang D.M., Cui Z.C. Nanosecond polymer Mach-Zehnder interferometer electro-optic modulator using optimized micro-strip line electrode // *Opt. Quant. Electron*. 2013. V. 45. № 3. P. 279. 10.1007/s11082-012-9629-1.

5. Nazmieva G.N., Vakhonina T.A., Ivanova N.V., Mukhtarov A.Sh., Smirnov N.N., Yakimansky A.V., Balakina M.Yu., Sinyashin O.G. Testing of the ways for synthesis of new nonlinear optical epoxy-based polymers with azochromophores in the side chain // *European Polymer Journal*. 2015. V. 63. P. 207-216.
6. Соколов В.И., Ахманов А.С., Ашарчук И.М., Горячук И.О., Хайдуков К.В., Назаров М.М. Формирование канальных оптических волноводов в полиметилметакрилате с внедренным электрооптическим хромофором DR13 методом фото осветления // *Оптика и спектроскопия*. 2017. Т. 122. № 3. С. 128–134.
7. Michel S., Zyss J., Ledoux-Rak I., Nguyen C.T. High-performance electro-optic modulators realized with a commercial side-chain DR1-PMMA electro-optic copolymer // *Proceedings of SPIE. Organic Photonic Materials and Devices XII*. 2010. V. 7599. P. 75990I. 10.1117/12.841339.
8. Денисюк И.Ю., Бурункова Ю.Э., Позднякова С.А., Баля В.К., Жук Д.И., Фокина М.И. Полимерный электрооптический модулятор для радиофотоники // *Опт. и спектр*. 2015. Т. 119. № 4. С. 691. 10.7868/S0030403415100104.
9. В.И. Соколов, А.С. Ахманов, Е.С. Василенко, И.О. Горячук, С.И. Молчанова, Ю.Е. Погодина, Е.В. Полуин. Синтез и исследование оптических свойств фторсодержащего хромофора дисперсный оранжевый DO1 // *Fluorine Notes*. 2018. № 5(120). P. 1.
10. W. Groh. Overtone absorption in macromolecules for polymer optical fibers // *Makromol. Chem*. 1988. V. 189. P. 2861 – 2874. 10.1002/macp.1988.021891213.
11. J. Liu, G. Xu, F. Liu, I. Kityk, X. Liu, Z. Zhen. Recent advances in polymer electro-optic modulators // *RSC Advances*. 2015. V. 5. P. 15784-15794. 10.1039/C4RA13250E.
12. Nakanishi M., Sugihara O., Okamoto N., Hirota K. Ultraviolet photobleaching process of azo dyedoped polymer and silica films for fabrication of nonlinear optical waveguides // *Applied Optics*. 1998. V. 37. № 6, P. 1068. 10.1364/AO.37.001068.
13. K.S. Levchenko, K.A. Chudov, E.V. Zinoviev, K.A. Lyssenko, D.U.Demin, N.O. Poroshin, P. Grebennikov. Synthesis of unsymmetrical 4-oxo-2-vinyl-4H-chromene-3-carbonitrile dyes via Knoevenagel reaction // *Tetrahedron Letters*. 2018. V. 59, p. 2788-2792. 10.1016/j.tetlet.2018.06.012.