

Поиск и исследование органических электрооптических материалов с высокой резонансной нелинейностью второго порядка

А.Э. Симанчук¹, С.Л. Микерин^{1,*}, А.А. Калинин², М.Ю. Балакина²

¹Институт автоматики и электрометрии СО РАН

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ «Казанский научный центр РАН»

* E-mail: mikerin@iae.nsk.su

DOI:10.31868/RFL.2024.124-125

Существует ряд подходов для решения задач сверхбыстрой модуляции излучения в системах скоростной передачи данных, детектирования сигналов радиодиапазона, обработки их оптическими методами. В их основе лежит использование нелинейно-оптических сред, как правило с квадратичным откликом. При этом практическое повышение эффективности создаваемых устройств стимулируют поиск новых материалов, который не может рассматриваться отдельно от сопутствующих технологических вопросов, поскольку в силу требований миниатюризации все походы тесно связаны с волноводным исполнением устройств. Акцент в докладе будет сделан на полимерных материалах, поскольку в этой области заложены свои перспективы и огромный пласт фундаментальной работы.

Хромофорсодержащие полимеры – это полимеры, функционализированные нелинейно-оптическими компонентами – органическими молекулярными комплексами с большой электронной гиперполяризуемостью на заданной длине волны [1-3]. Полимерные цепи выполняют роль матрицы, обеспечивающей структурную стабильность системы, основные оптические, теплофизические, электрические, радиочастотные, адгезионные и другие свойства материала. Для придания макроскопического отклика второго порядка необходимо реализовать нецентросимметричное состояние системы, при котором дипольные моменты хромофоров будут ориентированы преимущественно в одном направлении. Широко используют так называемую процедуру полинга – внесение во внешнее электрическое поле при температуре стеклования полимера, когда у полярных молекул хромофора появляется ориентационная свобода и они выстраиваются внешним полем.

Композитные хромофорсодержащие полимеры дают возможность варьировать основные характеристики в широких пределах путем подбора соединений, чем и задается высокий и нарастающий интерес к поиску и исследованию новых хромофоров и полимерных матриц. Синтез новых хромофоров важен для того, чтобы получать материалы с высоким нелинейно-оптическим откликом в необходимом спектральном диапазоне. Разработка полимеров не менее важна для достижения высокого квадратичного отклика и повышения его стабильности, а также для развития технологической платформы фотонных интегральных схем. Так, могут быть синтезированы соединения, у которых при отклике ~ 100 пм/В на целевой длине волны будут подходящие значения показателя преломления в оптическом диапазоне, диэлектрической проницаемости в СВЧ диапазоне, электропроводности. Как следствие – возможность снижения управляющих напряжений, повышения рабочих частот при технологичности используемых процессов.

За рубежом на протяжении трех последних десятилетий ведутся активные исследования по проблеме синтеза новых «несущих» полимеров и «сильных» хромофоров [4]. Определены несколько принципиально разных подходов к допированию полимера хромофорами (система «гость-хозяин», ковалентное присоединение, встраивание в полимерные цепи), которые задают свои особенности при приготовлении нецентросимметричного состояния (полинг готового композита, образование композита в процессе полинга). Рядом зарубежных авторов продемонстрирована возможность создания хромофоров с электрооптической активностью, превышающей 500 пм/В [2, 5], однако методики изготовления являются авторскими и в настоящее время недоступны сторонним исследователям. Найдено несколько типов перспективных полимерных матриц, однако каждая из них имеет свои преимущества или выделяется особенностями полинга, и полимер-лидер пока не определен. Продолжается поиск полимеров по оптическому качеству формируемых слоев, технологичности при многослойных техпроцессах, по стоимости и доступности.

В Российской Федерации исследованием оригинальных полимеров в связке с хромофорами до недавнего времени занимались единичные научные группы. В ИВС РАН был проведен синтез ряда теплостойких полиимидов и ковалентное присоединение коммерческих хромофоров типа Disperse Red и исследованы в ИАиЭ СО РАН. Материалы показали высокую температурно-временную стабильность нелинейно-оптических свойств вплоть до 120-140 °С, а также отличные пленкообразующие свойства. Над синтезом отечественных хромофоров работают несколько научных групп (например, НИОХ СО РАН, ИОФХ им. Арбузова КазНЦ РАН, РТУ МИРЭА). Эти исследования очень важны с точки зрения создания ключевых активных компонентов для фотонных интегральных схем. Сегодня они находятся на этапе поиска и исследования основных нелинейно-оптических характеристик.

В докладе будут обсуждаться результаты совместных с ИОФХ им. Арбузова исследований нового класса нелинейно-оптических хромофоров на основе бензоазинов, проведенных в последние годы. В частности, было показано повышение нелинейно-оптической активности (для некоторых соединений до 3 раз) в ряду соединений с понижающейся степенью ароматичности гетероциклов в донорно-акцепторном мостике [6]. Показано повышение в 3-5 раз дипольного момента хромофора и увеличение нелинейно-оптической активности в ряду модификаций оригинальных азиновых акцепторов от азина до азинметиленмалонитрила [7]. В докладе также будут обсуждаться перспективы нового типа органических электрооптических материалов, состоящих только из красителя (без полимера), которые усилиями химиков-синтетиков выявлены в последние годы и представляют отдельный интерес.

В работе использовалось оборудование ЦКП «Спектроскопия и оптика» ИАиЭ СО РАН, Выделенного спектрально-аналитического центра (ЦКП-САЦ) ФИЦ КазНЦ РАН.

Литература

- [1] Dalton L.R., et al, *J. Mater. Chem.* **9**(9), 1905 (1999)
- [2] Dalton L.R., et al, *Molecules, polymers and crystals*. Cambridge: University Press; 2015.
- [3] Liu J, Ouyang C, Huo F, He W, Cao A., *Dyes and Pigments* **181**:108509 (2020)
- [4] Dalton L. and Benight S. *Polymers* **3**, 1325 (2011).
- [5] Li M., et al, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 4111 (2017).
- [6] Islamova L.N., et al. *Dyes and Pigments*. **216**, 111316 (2023).
- [7] Kalinin A.A., et al. *Dyes and Pigments*. **227**, 112184 (2024).