

**И.О. Горячук, И.М. Ашарчук,  
И.В. Крылов, В.И. Соколов,  
Ю.Е. Погодина, Е.В. Полунин**  
(Москва, Россия)

**ФОРМИРОВАНИЕ ВОЛНОВОДОВ  
В ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ  
С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ХРОМОФОРАМИ В БОКОВОЙ  
ЦЕПИ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ФОТООСВЕТЛЕНИЯ**

*Синтезированы фторсодержащие электрооптические (ЭО) хромофоры со структурой азобензола. Созданы полимеры на основе ПММА с ковалентно присоединенными хромофорами в боковой цепи, из них изготовлены световедущие пленки. Исследовано изменение показателя преломления ЭО полимеров в процессе фотоосветления под действием излучения видимого диапазона. Предложен метод*

изготовления волноводных элементов интегрально-оптических схем в ЭО полимерных пленках.

**Ключевые слова:** электрооптические полимерные материалы, фторсодержащие хромофоры, световедущие пленки, лазерное фотоосветление, оптические волноводы, оптические модуляторы.

*Fluorine containing electro-optical chromophores with azobenzene structure were synthesized. Electro-optical (EO) polymers on the base of PMMA with the covalently attached chromophores in the side-chain were created. Uniform and homogenous light-guiding films were fabricated. The change of the refractive index of EO polymers in the process of photobleaching under visible laser light was investigated. The method permits to fabricate waveguide components of integrated optical circuits in thin EO polymer films.*

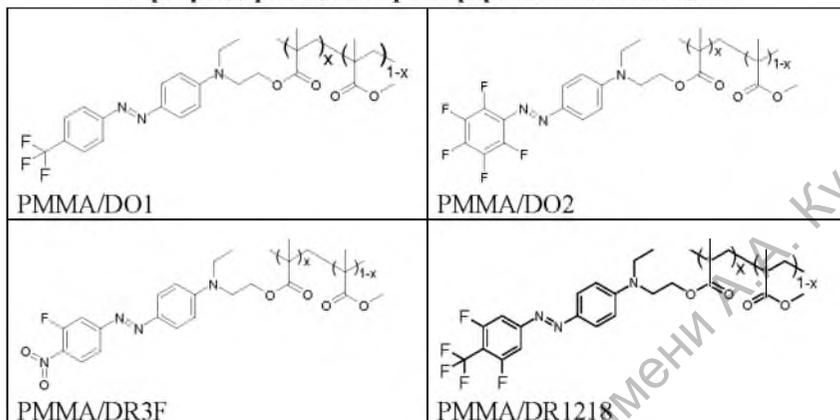
**Keywords:** electro-optical polymer materials, fluorinated chromophores, light-guiding films, laser photo-bleaching, optical waveguides, optical modulators.

### Синтез электрооптических полимеров

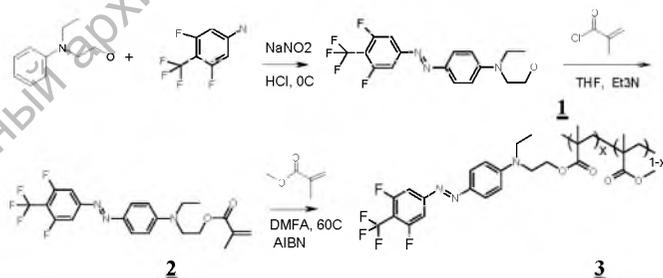
Электрооптические (ЭО) полимерные материалы могут быть использованы для создания высокоскоростных интегрально-оптических модуляторов и переключателей для телекоммуникационного С-диапазона длин волн 1530–1565 нм [1–3]. Эти вещества способны изменять свой показатель преломления  $n$  под действием внешнего электрического поля за счет большой концентрации в них ЭО красителя-хромофора. Под действием приложенного поля происходит перестройка электронной конфигурации хромофора и изменяется его дипольный момент. Поскольку данные изменения не связаны с разворотом молекул или перестройкой кристаллической решетки, переключение может происходить на частотах в сотни ГГц, обеспечивая высокую скорость передачи данных [3]. Введение ЭО хромофора в полимерную матрицу может производиться либо путем механического растворения (система «guest-host») [4], либо путем ковалентного присоединения к звеньям полимерной цепи (система «side-chain») [5–6]. Последний подход является более привлекательным, поскольку в этом случае снижена подвижность и агломерация дипольных молекул хромофора.

Нами синтезированы новые (ранее не описанные) электрооптические хромофоры, имеющие структуру азобензола (см. табл.), молекулы которых обладают большим дипольным моментом за счет наличия атомов фтора в акцепторной части. Изготовлены ЭО полимерные материалы системы «side-chain» на основе ПММА, в которых молярная концентрация звеньев с хромофором достигает 15%.

## Структура электрооптических полимеров на основе ПММА с фторсодержащими хромофорами в боковой цепи



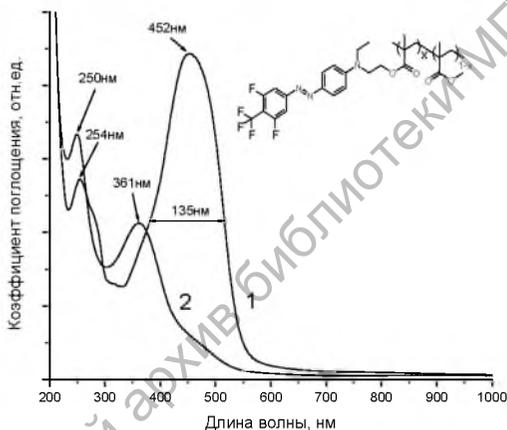
Синтез ЭО полимеров проводился в три стадии [5; 6]. В качестве примера, на рис. 1 дана схема получения полимера PMMA/DR1218. На первой стадии синтезировался собственно хромофор DR1218 (вещество **1**). На втором этапе данный хромофор ковалентно присоединялся к молекуле метакрилоилхлорида с образованием метакрилового эфира **2**. На третьем этапе проводилась радикальная термическая сополимеризация эфира **2** с метилметакрилатом, приводящая к получению целевого продукта PMMA/DR1218. Полученные вещества растворимы в хлорбензоле, хлороформе и других растворителях. Методом центрифугирования из растворов были изготовлены ровные однородные световедущие пленки толщиной от 0,5 до 12 мкм из синтезированных ЭО полимеров.



**Рис. 1.** Схема синтеза электрооптического сополимера PMMA/DR1218. Вещество **1** – хромофор DR1218, **2** – метакриловый эфир с ковалентно присоединенным хромофором DR1218, **3** – полимер PMMA/DR1218

## Лазерное фотоосветление ЭО полимеров

Нами показано, что ЭО полимеры с ковалентно присоединенными хромофорами под действием интенсивного лазерного излучения (около  $2 \text{ Вт/см}^2$ ) видимого диапазона теряют окраску. На рис. 2 приведен спектр поглощения полимера PMMA/DR1218 до и после воздействия излучением. Интенсивная полоса поглощения с центром вблизи  $452 \text{ нм}$ , обусловленная собственным поглощением хромофора DR1218, которая наблюдается для свеженанесенной пленки, в процессе экспонирования постепенно исчезает, при этом в спектре появляется новый пик поглощения вблизи  $361 \text{ нм}$ . Такое изменение спектра с потерей окраски материала обусловлено необратимой фотодеструкцией хромофора DR1218 (эффект фотоосветления). Аналогичные изменения наблюдались для всех ЭО материалов системы «side-chain», представленных в таблице [5; 6]. В качестве источника осветляющего излучения оптимально использовать лазер, длина волны которого попадает в полосу поглощения ЭО полимера ( $432\text{--}472 \text{ нм}$  на рис. 2). Следует заметить, что на длинах волн более  $600 \text{ нм}$  полимерная пленка остается прозрачной.

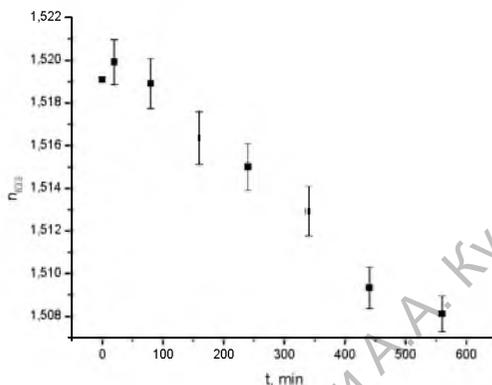


**Рис. 2.** Спектры поглощения пленки PMMA/DR1218 до (1) и после (2) экспонирования актиническим излучением видимого диапазона. На вставке показана молекулярная структура ЭО полимера

## Создание канальных волноводов в пленках из ЭО полимеров

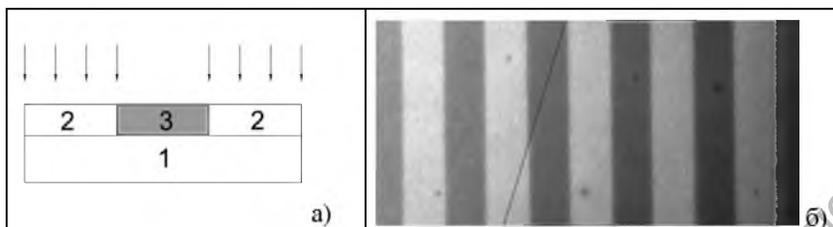
Процесс фотоосветления сопровождается уменьшением показателя преломления  $n$  электрооптического полимера. Уменьшение  $n$  происходит не только вблизи полосы поглощения, но и в ближней ИК-области спектра. На рис. 3 представлена зависимость  $n$  полимерной пленки (на длине волны  $\lambda = 632.8 \text{ нм}$ ) от времени экспонирования. Видно, что в ходе фотоосветления показатель преломления полимера уменьшается, причем скорость уменьшения составляет  $\Delta n \approx 0,001$  в час.

**Рис. 3.** Зависимость показателя преломления  $n$  пленки PMMA/DR-3F с  $x = 0,08$  на длине волны 632,8 нм от времени  $t$  экспонирования светом Хелампы через фильтр цветного стекла ЖС10



Из рис. 3 видно, что уменьшение показателя преломления для PMMA/DR-3F с  $x = 0,08$  может достигать  $\Delta n = 0,011$  [6]. Такое изменение является достаточным для формирования в пленках из ЭО полимеров канальных оптических волноводов с числовой апертурой 0,16 и более. Процесс их изготовления состоит в следующем: свеженанесенная и высушенная пленка из хромофорсодержащего материала освещается интенсивным излучением видимого диапазона длин волн через фотошаблон, рис. 4а. Уменьшение  $n$  в процессе экспонирования происходит только в тех областях пленки, куда попадает осветляющее излучение. Закрытые фотошаблоном участки не меняют свой показатель преломления при экспонировании. Они формируют световедущие жилы оптических волноводов. На рис. 4б представлена фотография массива волноводов, сформированного в пленке PMMA/DR-3F таким методом. Заметим, что световедущая жила содержит неразрушенные молекулы хромофора и обладает электрооптическим эффектом.

Методом фотоосветления можно изготавливать массивы канальных волноводов, разветвители, направленные ответвители и интерферометры Маха-Цендера в тонких пленках электрооптических полимеров. Такие элементы необходимы для создания высокоскоростных интегрально-оптических модуляторов и переключателей.



**Рис. 4.** (а) Схема формирования канальных волноводов в ЭО пленке методом фотоосветления. 1 – подложка, 2 – осветленные участки пленки с более низким показателем преломления (оболочка волновода), 3 – неосветленная область пленки (световедущая жила).

Стрелками показан ход актинического излучения. (б) Фотография массива волноводов, сформированных в пленке из полимера РММА/DR-3F под действием лазерного излучения с длиной волны 440 нм. Темные полосы (неосветленные участки) являются световедущими жилами волноводов

### Заключение

Синтезированы новые фторсодержащие электрооптические (ЭО) хромофоры, изготовлены полимеры, содержащие данные хромофоры в боковой цепи. Такие материалы способны образовывать ровные световедущие пленки. Показано, что под действием лазерного излучения видимого диапазона происходит осветление ЭО полимеров, которое сопровождается уменьшением их показателя преломления. Этот эффект позволяет формировать световедущие структуры в тонких пленках ЭО полимера: волноводы, разветвители, интерферометры Маха-Цендера.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части синтеза фторсодержащих хромофоров и гранта РФФИ № 18-32-00948 в части разработки методов лазерного формирования волноводов в ЭО полимерах. Авторы благодарят М.А. Серякову за помощь в проведении экспериментов.

### Литература:

1. Dalton, L. Theory-Guided Design of Organic Electro-Optic Materials and Devices / L. Dalton, S. Benight // *Polymers*. – 2011. – V. 3. – P. 1325.
2. Liu, J. Recent advances in polymer electro-optic modulators / J. Liu, G. Xu, F. Liu, I. Kityk, X. Liu, Z. Zhen // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – P. 1578.
3. Zheng, C.T. Nanosecond polymer Mach-Zehnder interferometer electro-optic modulator using optimized micro-strip line electrode / C.T. Zheng, L.J. Zhang, L.C. Qv, L. Liang, C.S. Ma, D.M. Zhang, Z.C. Cui // *Opt. Quant. Electron.* – 2013. – V. 45. – № 3. – P. 279.

4. Соколов, В.И. Формирование канальных оптических волноводов в полиметилметакрилате с внедренным электрооптическим хромофором DR13 методом фотоосветления / В.И. Соколов, А.С. Ахманов, И.М. Ашарчук, И.О. Горячук, К.В. Хайдуков, М.М. Назаров // Оптика и спектроскопия. – 2017. – Т. 122, № 3. – С. 128–134.
5. Sokolov, V.I. Synthesis and investigation of optical properties of fluorine containing chromophore Disperse Orange DO1 / V.I. Sokolov, A.S. Ahmanov, E.S. Vasilenko, I.O. Goriachuk, S.I. Molchanova, J.E. Pogodina, E.V. Polunin // Fluorine Notes. – 2018. – V. 120. – P. 1–2.
6. Sokolov, V.I. Laser formation of light guides in electro optical polymers with fluorine containing chromophores in a side chain / V.I. Sokolov, A.S. Ahmanov, I.M. Asharchuk, I.O. Goriachuk, I.V. Zavarzin, J.E. Pogodina, E.V. Polunin // Fluorine Notes. – 2018. – V. 121. – P. 5–6.