

Оптическое формирование стабильных волноведущих структур из фотополимеризующейся композиции с неполимеризующимся компонентом

С.Н.Менсов, Ю.В.Полуштайцев

Рассмотрен процесс создания оптическим излучением стабильных диэлектрических волноведущих структур из фотополимеризующейся композиции, содержащей неполимеризующийся компонент. Методом компьютерного моделирования показано, что использование неполимеризующихся добавок не только не нарушает режимов самоканализирования возмущающего излучения, но и позволяет обеспечить условия согласования синтезируемой волноведущей структуры со стандартными световодами на телекоммуникационных длинах волн. Эффективность применения таких нелинейных волновых процессов для соединения одномодовых световодов марки SMF-28 подтверждена экспериментально.

Ключевые слова: оптическое соединение световодов, стабильные волноведущие структуры, многокомпонентные фотополимеризующиеся композиции, неполимеризующийся компонент, нелинейные волновые процессы.

1. Введение

В последнее время для создания оптических сред с неоднородным распределением показателя преломления всё более широкое применение находят фотополимеризующиеся композиции (ФПК) [1–10]. Современные ФПК – это прозрачные материалы, обладающие высокой светочувствительностью: процесс фотополимеризации эффективно протекает при воздействии видимого излучения с интенсивностью в единицы мВт/мм² [11–13]. Нелинейные оптические волновые процессы в таких средах позволяют формировать нерасширяющиеся волноведущие каналы лазерными пучками с существенной дифракционной расходимостью [1–4], создавать непрямолинейные и разветвлённые волноведущие структуры [14], осуществлять соединения даже несоосных световодов при значительных расстояниях между их торцами [5, 6, 14]. Распределение показателя преломления в таких полимерных структурах обеспечивается продолжительностью экспонирования среды, которая и определяет соотношение концентраций мономера и полимера в ФПК. Однако создать градиент показателя преломления можно и в объёме полимера путём введения в композицию инертного к фотополимеризации диффузанта – неполимеризующегося компонента (НК) с показателем преломления, существенно отличающимся от показателя преломления полимера [8–10]. При предельной конверсии ФПК такая структура не будет содержать реакционноспособный мономер и поэтому будет стабильна. Следовательно, она может быть использована не только в ИК, но и в видимом диапазоне.

В настоящей работе рассмотрены процессы оптического формирования и «фиксации» волноведущих структур из ФПК, содержащей НК. Методом численного моделирования и экспериментально исследована возможность применения нелинейных волновых процессов для формирования стабильных соединительных элементов волоконной оптики.

2. Оптическое формирование волноведущих структур в многокомпонентной ФПК

Начальная стадия полимеризации жидких композиций всегда характеризуется существенной подвижностью молекул формирующегося полимера в объёме мономера [15]. Присутствие в ФПК низкомолекулярных органических растворителей усиливает эти процессы. Поэтому в основу исследования процесса распространения оптического излучения в жидкой фотополимеризующейся среде, содержащей НК, была положена диффузионная модель [10], согласно которой при нарушении состояния равновесия в рассматриваемой системе возникают три диффузионных потока: неполимеризующегося компонента j_N , мономера j_M и полимера j_P , описываемые выражениями

$$\begin{aligned} j_N &= -(\alpha_{NM}M + \xi_{PN}P)\nabla N + \alpha_{NM}N\nabla M + \xi_{PN}N\nabla P, \\ j_M &= \alpha_{NM}M\nabla N - (\alpha_{NM}N + \eta_{MP}P)\nabla M + \eta_{MP}M\nabla P, \\ j_P &= \xi_{PN}P\nabla N + \eta_{MP}P\nabla M - (\xi_{PN}N + \eta_{MP}M)\nabla P, \end{aligned} \quad (1)$$

где M , P и N – массовые доли мономера, полимера и НК; коэффициент α_{NM} характеризует взаимодиффузию мономера и НК, коэффициент $\xi_{PN} = \alpha_{NM}\exp(-P/P^*)$ – взаимодиффузию полимера и НК, а коэффициент $\eta_{MP} = \eta_M \times \exp(-P/P^*)$ – полимера и мономера; η_M – коэффициент самодиффузии мономера; P^* – массовая доля полимера, при которой происходит характерное изменение его вязкости ($P^* = 0.05-0.2$) [10]. В ходе фотополимеризации НК перераспределяется по объёму композиции и не расходится на формирование полимера (суммарное содержание НК

С.Н.Менсов. Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия, 603950 Н.Новгород, просп. Гагарина, 23А; Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН, Россия, 603950 Н.Новгород, ул. Тропинина, 49; e-mail: mensov@rf.unn.ru

Ю.В.Полуштайцев. Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Россия, 603950 Н.Новгород, ул. Тропинина, 49

Поступила в редакцию 5 декабря 2011 г., после доработки – 20 февраля 2012 г.

N_0 постоянно), а мономер участвует не только в процессах взаимодиффузии, но и преобразуется в полимерные молекулы со скоростью $V(M, N)$ [10]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N}{\partial t} + \text{div} \mathbf{j}_N &= 0, \\ M + N + P &= 1, \\ \frac{\partial M}{\partial t} + \text{div} \mathbf{j}_M &= -V(M, N). \end{aligned} \tag{2}$$

С учётом этого анализ процесса оптического формирования волноведущего канала при воздействии монохроматического гауссова пучка с $E(x, 0, H) = E_0 \exp[-x^2 \times (2a_0^2)^{-1}]$, распространяющегося вдоль оси z в изначальном

однородной слабопоглощающей ФПК, был основан на численном решении квазистационарного параболического уравнения для комплексной амплитуды поля [7]:

$$2ik \frac{\partial E(x, z, H)}{\partial z} = \Delta_{\perp} E(x, z, H) + 2k^2 \frac{\Delta n(x, z, H)}{n_M} E(x, z, H), \tag{3}$$

в котором нелинейная добавка к показателю преломления ФПК $\Delta n = n - n_M$ в процессе фотополимеризации вычислялась из системы материальных уравнений [10]

$$\begin{aligned} -\frac{\partial N}{\partial t} &= \text{div} \mathbf{j}_N, \\ -\frac{\partial M}{\partial t} &= V(I, M, N) + \text{div} \mathbf{j}_M, \end{aligned} \tag{4}$$

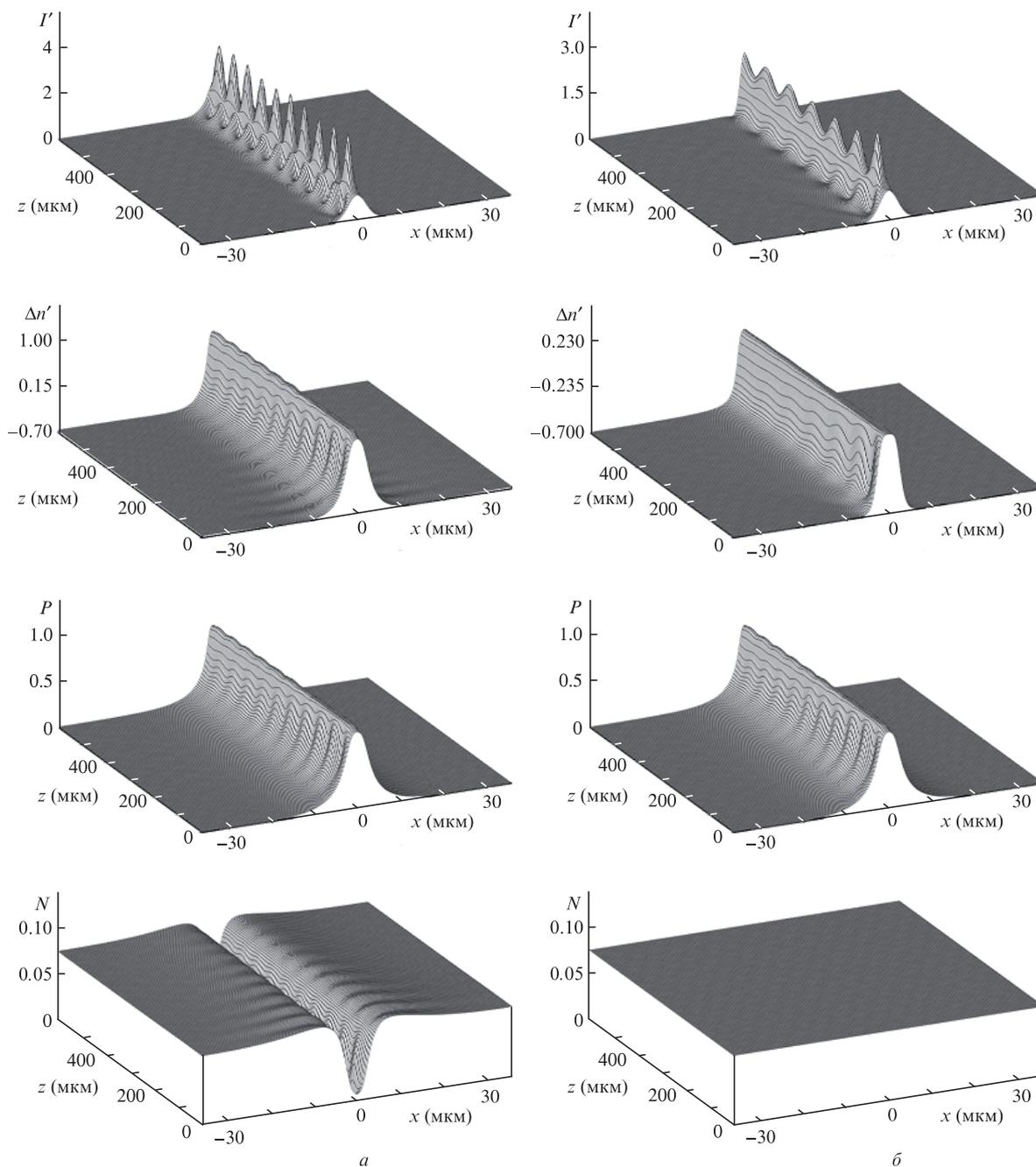


Рис. 1. Распределения интенсивности $I' = II_0$ воздействующего излучения, нелинейной добавки к показателю преломления $\Delta n' = \Delta n / \Delta n_{PM}$, а также массовых долей полимера и НК в волноведущем канале, сформированном в ФПК с учётом (а) и без учёта (б) процесса взаимодиффузии компонентов композиции ($t = t_p$).

$$V(I, M, N) = \gamma \frac{I}{H_0} M \left[-\ln \left(\frac{M}{1-N} \right) \right]^{1-1/\gamma},$$

$$n = n_M M + n_P P + n_N N.$$

Здесь a_0 – полуширина пучка; k – волновое число; $I(x, z, H) \sim |E(x, z, H)|^2$ – интенсивность воздействующего излучения (соответственно $I_0 \sim E_0^2$);

$$H(x, z, t) = \int_0^t I(x, z, \tau) d\tau$$

– экспозиция; γ и H_0 – параметры, характеризующие контраст композиции; n_M, n_P и n_N – показатели преломления мономера, полимера и НК.

Результаты компьютерного моделирования показали, что использование НК в составе ФПК не нарушает режимов самоканалирования оптического излучения [1–4] – воздействие светового пучка приводит к формированию нерасширяющегося протяжённого волноведущего канала. В качестве примера на рис. 1,а представлены результаты модифицирования гауссовым пучком ($a_0 = 3$ мкм, $\lambda = 0.63$ мкм) используемой для оптического синтеза голографических структур многокомпонентной ФПК [10] ($N_0 = 0.07$, $t_p = H_0/I_0 = 1$ с, $t_p/t_d = t_p \eta_M/a_0^2 \approx 0.67$, $\alpha_{NM} = 10\eta_M$, $\gamma = 3$, $P^* = 0.13$, $\Delta n_{PM}/n_M = 0.01$, $\Delta n_{NM}/n_M = -0.1$, $\Delta n_{PM} = n_P - n_M$, $\Delta n_{NM} = n_N - n_M$).

Нетрудно заметить, что к моменту завершения процесса формирования канала его периферия остаётся в жидком состоянии – смесь ещё не модифицированного мономера и НК. Показатель преломления на периферии n_0 пропорционален исходным содержаниям этих компонентов: $n_0 = n_M(1 - N_0) + n_N N_0$. При этом в приосевой области созданного канала показатель преломления равен n_P . Следовательно, амплитуда показателя преломления в нём (разность максимального (в центре канала) и минимального (на его периферии) значений показателя преломления) определяется не только природой олигомера (материала, из которого изготовлена композиция [11–13]), но и показателем преломления и содержанием НК (рис.2):

$$\Delta n_c = \Delta n_{PM} - \Delta n_{NM} N_0. \tag{5}$$

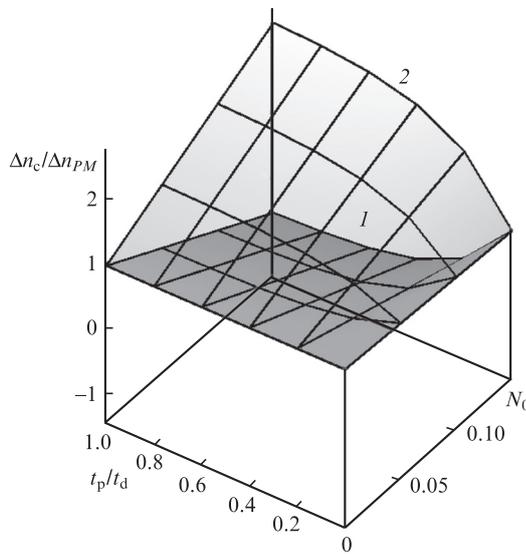


Рис.2. Зависимости амплитуды показателя преломления в канале ($t = t_p$) от отношения t_p/t_d и содержания НК N_0 при $n_N > n_M$ (1) и $n_N < n_M$ (2).

Увеличение исходного содержания НК с большим, чем у мономера, показателем преломления ($n_N > n_M$) приводит к уменьшению амплитуды показателя преломления канала (поверхность 1 на рис.2) и даже к инверсии его профиля (при $\Delta n_{PM} < \Delta n_{NM} N_0$) [8, 9]. Однако в такой дефокусирующей среде невозможно формирование канала за счёт самоканалирования излучения. Наоборот, введение в композицию НК с $n_N < n_M$ позволяет значительно повысить амплитуду профиля показателя преломления в канале: его градиент возрастает с увеличением содержания НК (поверхность 2 на рис.2) [10].

Формирование волноведущего канала в ФПК с НК осуществимо и в отсутствие диффузионного перераспределения компонент ($\eta_M = 0, \alpha_{NM} = 0$, рис. 1,б). Но в этом случае полимер (в приосевой области) будет содержать в своей структуре НК с $n_c = n_P(1 - N_0) + n_N N_0$. Следовательно, $\Delta n_c = \Delta n_{PM}(1 - N_0)$ (линия $t_p/t_d = 0$ на рис.2). Однако для оптического формирования стабильных градиентных структур необходимо обеспечить неоднородное распределение НК в объёме полимеризата [10]. Учёт диффузионных процессов в ФПК позволяет определить условия проведения полимеризации, при которых возможно вытеснение НК из приосевой области канала в ходе его формирования (рис.1,а): время полимеризации $t_p = H_0/I_0$ должно быть больше характерного времени диффузии $t_d = a_0^2/\eta_M$ (рис.2).

3. Фиксация градиентов показателя преломления

Созданная световым пучком градиентная структура остаётся чувствительной к воздействию оптического излучения из-за сохранения полимеризационной активности не полностью модифицированного мономера. Тем не менее амплитуда профиля показателя преломления в канале достаточна для передачи ИК излучения, не вызывающего инициирование реакции (например излучения с $\lambda \sim 1.55$ мкм, которое является рабочим в оптоволоконных системах) [5, 6]. Распространение же видимого излучения вызывает полимеризацию на периферии канала, что приводит к увеличению его ширины (кривая 1 на рис.3) и изменению волноводного параметра. Кроме того, волноведущий полимерный канал, окружённый жидкой оболочкой, со временем может деградировать вследствие диффузионного размытия (кривая 2 на рис.3) – часть подвижного полимера и оболочка из НК распределяются по пе-

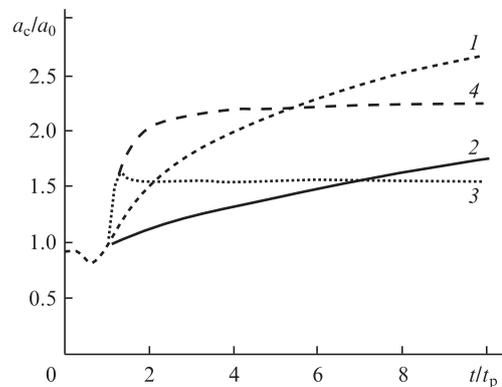


Рис.3. Изменение ширины сформированного оптически волноведущего канала a_c в начальном сечении ($z = 0$) при воздействии гауссова светового пучка (1), диффузионном размытии незакреплённого канала (2), закреплении канала «однородным» излучением (3) и неполной дополимеризации (4).

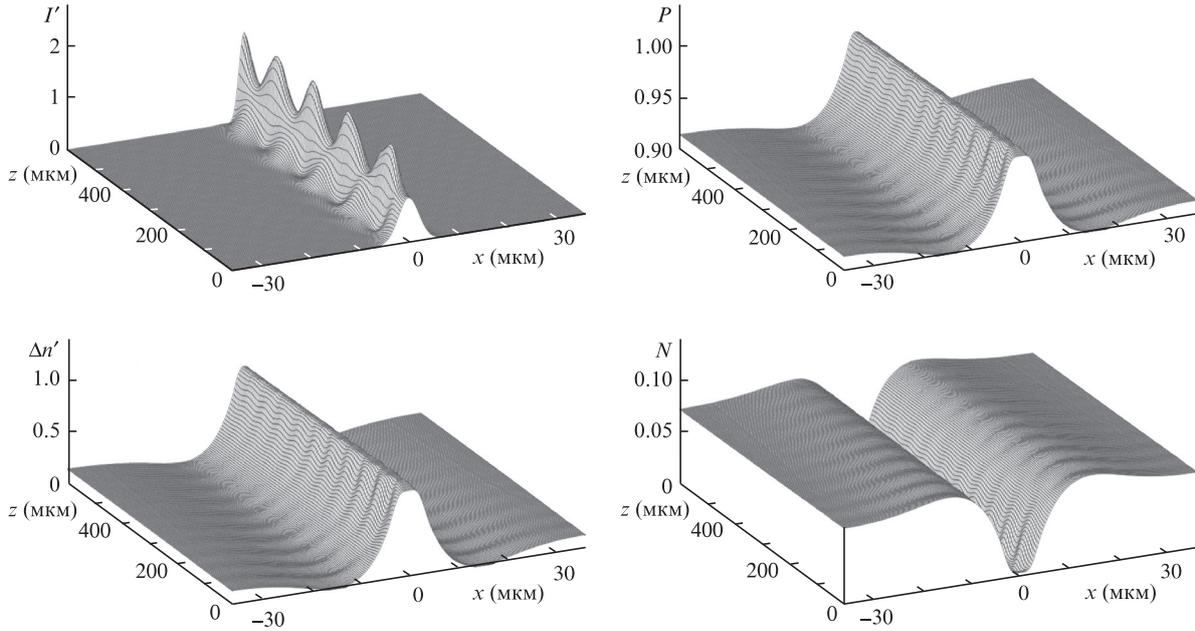


Рис.4. Распределения интенсивности I' излучения с $\lambda = 0.63$ мкм, нелинейной добавки к показателю преломления $\Delta n'$, массовых долей полимера и НК после окончания процесса закрепления полимерной структуры ($t = 10t_p$).

риферии, стремясь обеспечить концентрационное равновесие.

Стабилизировать сформированный волноведущий канал можно дополимеризацией мономера излучением, однородно экспонирующим весь объём ФПК. В этом случае жидкий мономер на периферии канала преобразуется в твёрдый полимер. Естественно, при полной конверсии мономера в ФПК, не содержащей НК ($N_0 = 0$), наведённые во время экспонирования неоднородным световым полем градиенты показателя преломления «стираются», и образуется однородный полимерный объём. К этому же результату приведёт использование НК с $n_N = n_P$ несмотря на то, что при предельной конверсии ФПК в канале образуется неоднородное распределение концентраций полимера и НК ($N_0 \neq 0$). Для создания таким способом стабильной волноведущей структуры необходимо, чтобы НК обладал меньшим, чем у полимера, показателем преломления (рис.4).

Другим параметром, влияющим на результирующий профиль показателя преломления, является момент вклю-

чения фиксирующей фоновой засветки t_b (рис.5). Так, при одновременном ($t_b = 0$) инициировании полимеризации гауссовым световым пучком и излучением, однородно экспонирующим весь объём ФПК, амплитуда показателя преломления даже первичной фокусирующей неоднородности во входной плоскости настолько мала, что не может обеспечить фокусировку воздействующего излучения. Условия самоканалирования излучения в этом случае нарушаются, поскольку создание протяжённого волноведущего канала в ФПК возможно лишь при условии, что дифракционная расходимость узких световых пучков скомпенсирована за счёт нелинейной рефракции среды. А для этого необходимы значительные градиенты показателя преломления (область $t^* > t_p$ и $t_b \geq t^*$ на рис.5 – правее и выше нанесённых линий $t^* = t_p$ и $t_b = t^*$).

С увеличением временного интервала между временем окончания процесса формирования канала t^* и моментом начала закрепления t_b (рис.5) ширина результирующего распределения может возрастать (хотя и незначительно). Поэтому закрепление созданных градиентов

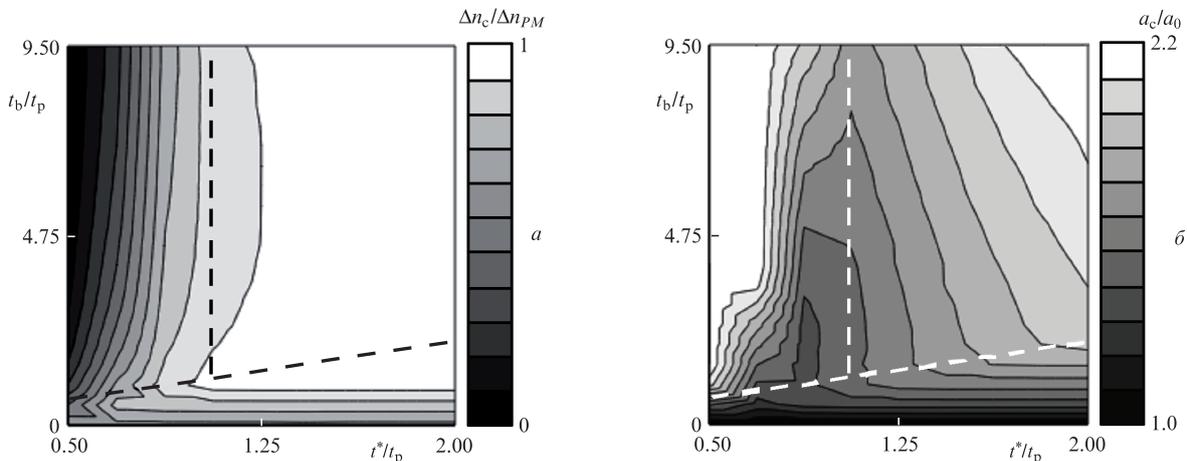


Рис.5. Зависимости амплитуды показателя преломления в канале Δn_c (а) и его ширины a_c (б) от времени воздействия гауссова светового пучка t^* и момента начала закрепления канала t_b .

показателя преломления целесообразно начинать сразу, как только процесс формирования структуры будет завершён (кривая 3 на рис.3, линия $t_b = t^*$ на рис.5), предотвращая её деградацию. Во избежание увеличения ширины канала (кривая 4 на рис.3, где дополимеризация «однородным» излучением прекращена при 50%-ной конверсии ФПК) закрепление необходимо осуществлять быстро ($t_p < t_d$) и продолжать до предельной выработки мономера. При таком способе закрепления результирующая амплитуда профиля показателя преломления в канале будет определяться разностью показателей преломления полимера и НК с учётом количества последнего (отметим, что при отрицательном значении $\Delta n_{PN} = n_P - n_N$ профиль показателя преломления в сформированном канале инвертируется в процессе закрепления):

$$\Delta n_c = (n_P - n_N) N_0. \tag{6}$$

Другими словами, становится возможным задавать амплитуду показателя преломления в канале подбором показателя преломления НК либо изменением его количества в ФПК. Важно отметить, что формирование гомогенного полимера (не рассеивающего оптическое излучение) возможно лишь при ограниченной концентрации НК, введённого в ФПК (не более 10%–15%) [16]. Поэтому для получения необходимой амплитуды показателя преломления в канале НК по сравнению с полимером должен иметь как можно меньший показатель преломления ($n_N < n_P$).

4. Оптическое соединение световодов в многокомпонентных ФПК

В соответствии с результатами анализа процесса формирования стабильной волноведущей структуры при самоканализации световых пучков в ФПК с НК была рассмотрена возможность оптического соединения в такой среде стандартных телекоммуникационных световодов марки SMF-28 с диаметром сердцевинки 8.2 мкм. Иссле-

довался процесс создания полимерного канала в промежутке между световодами воздействующими излучениями, выходящим навстречу друг другу из их торцов, и его фиксации «однородным» излучением с интенсивностью $10I_0$. При численном моделировании входные участки световодов были достаточно протяжёнными (~650 мкм) для установления собственных модовых режимов распространения излучения [5, 6].

Согласно выражению (6) для создания канала с амплитудой показателя преломления $\Delta n_c = 5.5 \times 10^{-3}$ (это значение соответствует разности показателей преломления сердцевины световода SMF-28 и рабочей оболочки) в ФПК с $\Delta n_{PM}/n_M = 0.01$ необходимо ввести ~3.4% НК ($\Delta n_{NM}/n_M = -0.1$). Компьютерное моделирование показало, что при указанных параметрах сформированный между торцами световодов полимерный соединительный элемент способен передавать во «встречное» волокно не только воздействующее, но и более длинноволновое ИК излучение (рис.6,а). Следует отметить, что увеличение концентрации НК в ФПК (рис.6,б) не приводит к увеличению эффективности передачи излучения.

Экспериментальные исследования по созданию стабильных полимерных соединителей проводились в ФПК на основе олигокарбонатметакрилата (ОКМ-2), для которой характерно существенное увеличение показателя преломления (примерно на 1%) при конверсии мономера в полимер [11–13]. Отдельные компоненты ФПК (диметакриловый олигомер, фотоиницирующая система) и конечный полимер имеют высокую прозрачность в оптическом и ИК диапазонах [11, 13]. Это позволяет создавать на основе ФПК соединительные элементы волоконной оптики для рабочих телекоммуникационных длин волн (например, в областях 0.9, 1.1, 1.3 и 1.55 мкм) [6]. Для данной композиции в качестве НК, образующего с мономером истинный раствор, могут быть использованы различные спирты и органические растворители с низкой вязкостью и малым по сравнению с полимером показателем преломления. Среди них был выбран ацетонитрил, который прозрачен даже в ИК диапазоне.

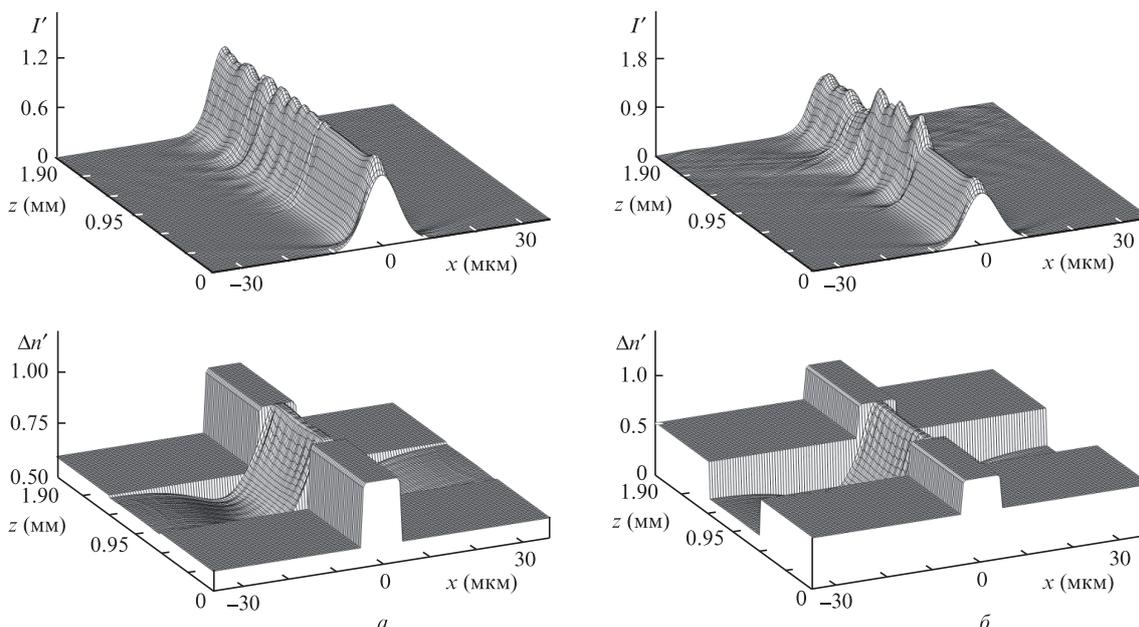


Рис.6. Распределения интенсивности I' ИК излучения с $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$ и нелинейной добавки к показателю преломления $\Delta n'$ для полимерной структуры между торцами световодов при $N_0 = 0.034$ (а) и 0.07 (б).

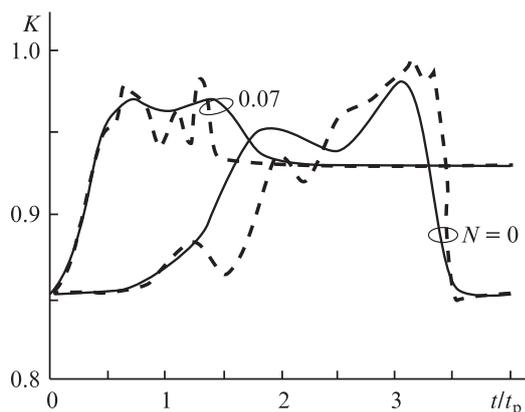


Рис.7. Динамика коэффициента передачи излучения K полимерного соединителя, созданного в ФПК с разным содержанием НК N_0 . Сплошные кривые – результаты эксперимента, штриховые – результаты численного моделирования.

Параметры экспозиционной характеристики используемой композиции в интервале интенсивностей 5–50 мВт/мм² таковы: $\gamma = 3$, $H_0 = 30$ мВт·с·мм⁻². Красная граница фоточувствительности композиции составляет 0.65 мкм. Поэтому создание полимерного канала осуществлялось излучением стандартных полупроводниковых лазерных модулей с длиной волны $\lambda = 0.63$ мкм и выходной мощностью 5 мВт. Лазеры работали в импульсном режиме, что позволило проводить измерение мощности видимого излучения, прошедшего через полимерное соединение, в течение всего процесса формирования соединителя и его закрепления. Для этого между торцом световода и лазерным источником была помещена полупрозрачная пластинка. С помощью такого делителя выходящее из световода излучение отражалось на поверхность фотоприёмника PD-1180. Экспериментальная установка позволяет проводить измерение эффективности соединения световодов и в ИК диапазоне (1.55 мкм) по схеме, аналогичной описанной в [5].

Результаты измерений согласуются с результатами проведённого компьютерного моделирования (рис.7): в процессе формирования соединителя эффективность передачи излучения возрастает. Интенсивная дополимеризация приводит к стабилизации коэффициента передачи излучения, в отличие от варианта, когда ФПК не содержит НК, и поэтому вследствие исчезновения градиентов показателя преломления происходит снижение эффективности соединителя, которое является существенным при значительных расстояниях между торцами световодов [5,6].

В качестве примера на рис.8 приведена фотография закреплённой полимерной структуры. Отметим, что возможность оптического закрепления сформированной градиентной полимерной структуры помимо стабилизации коэффициента передачи излучения попутно решает ещё одну немаловажную задачу – механическую фиксацию торцов световодов.

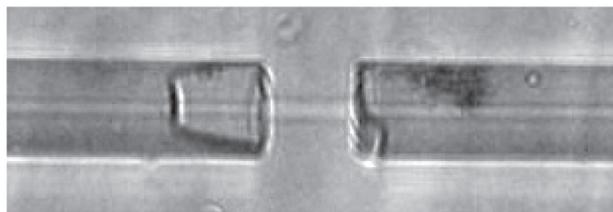


Рис.8. Полимерный соединитель для световодов марки SMF-28.

5. Заключение

Таким образом, введение неполимеризующихся добавок в ФПК позволяет не только реализовывать нелинейные волновые процессы самоканализирования световых пучков, но и создавать оптическим излучением стабильные градиенты концентраций полимера и НК при предельной конверсии ФПК. При этом подбор оптических параметров НК даёт возможность синтезировать структуры с неоднородным распределением показателя преломления. В итоге становится возможным оптическое формирование стабильных волноведущих структур для волоконной оптики, в которых требуемые градиенты показателя преломления могут быть получены заданием количества НК в ФПК.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 09-03-00668-а, 11-03-12184-офи-м-2011 и 11-03-97040-р_поволжье_а).

1. Вдовин В.А., Лонин А.Л., Менсов С.Н. *ЖТФ*, **71** (7), 67 (2001).
2. Dorkenoo K., Crregut O., Mager L., et al. *Opt. Lett.*, **27** (20), 1782 (2002).
3. Лонин А.Л., Менсов С.Н. *Письма в ЖТФ*, **28** (13), 15 (2002).
4. Yamashita T., Kagami M., Ito H. *J. Lightwave Technol.*, **20** (8), 1556 (2002).
5. Менсов С.Н., Полуштайцев Ю.В. *Квантовая электроника*, **37** (9), 881 (2007).
6. Менсов С.Н., Полуштайцев Ю.В., Дианов Е.М. и др. *Квантовая электроника*, **38** (12), 1142 (2008).
7. Менсов С.Н., Полуштайцев Ю.В. *Оптика и спектроскопия*, **107** (5), 826 (2009).
8. Карпов Г.М., Обуховский В.В., Смирнова Т.Н. *Оптика и спектроскопия*, **82** (1), 145 (1997).
9. Могильный В.В., Грицай Ю.В. *Оптика и спектроскопия*, **83** (5), 832 (1997).
10. Батенькин М.А., Менсов С.Н., Романов А.В. *Оптика и спектроскопия*, **104** (1), 149 (2008).
11. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. *Акриловые олигомеры и материалы на их основе* (М.: Химия, 1983).
12. Абакумов Г.А., Мамышева О.Н., Мураев В.А. и др. Патент РФ 2138070 (1999).
13. Чесноков С.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А. и др. *Изв. РАН. Сер. химич.*, **12**, 2258 (2001).
14. Mensov S.N., Polushtaytsev Yu.V. *Laser Phys.*, **18** (4), 1 (2008).
15. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ениколопан Н.С. *Кинетика полимеризационных процессов* (М.: Химия, 1978).
16. Батенькин М.А., Конев А.Н., Менсов С.Н., Чесноков С.А. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **53** (7), 1033 (2011).