

**В.И. Соколов, И.М. Ашарчук, В.Н. Глебов,
И.О. Горячук, А.В. Любешкин, А.М. Малютин,
С.И. Молчанова, Ю.Е. Погодина, Е.В. Полунин,
К.В. Хайдуков, В.Я. Панченко**
(Москва, Россия)

ИНТЕГРАЛЬНАЯ ОПТИКА НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Дан обзор новых фторсодержащих оптических материалов для создания элементной базы устройств высокоскоростной интегральной оптики. Рассмотрены и исследованы следующие типы материалов.

1. Аморфные перфторированные полимеры, характеризующиеся высокой оптической прозрачностью, низким показателем преломления и материальной дисперсией в видимом и ближнем ИК-диапазонах длин волн. Эти материалы перспективны для создания волноводов и других устройств интегральной оптики, например, высокоскоростных оптоэлектронных печатных плат, в которых электрическая шина

передачи данных на основе металлических проводников дополнена оптической шиной, состоящей из массивов полимерных волноводов, интегрированных в плату.

2. Нелинейные полимеры с фторсодержащими хромофорами в боковой цепи, обладающие высоким электрооптическим коэффициентом r_{33} . Такие материалы имеют сверхмалое время переключения (≈ 10 фс) и применяются для изготовления высокоскоростных интегрально-оптических модуляторов и переключателей.

3. Фторидные нанокристаллы, легированные редкоземельными элементами, обладающие сверхвысоким коэффициентом ап- и даун-конверсии (10–20%) при накачке ИК светом с длиной волны 975–980 нм. Нанокристаллы, внедренные в полимерную матрицу, могут использоваться для создания компактных волноводных усилителей, работающих в «телекоммуникационном» C-диапазоне длин волн 1530–1565 нм, а также одночастотных волноводных лазеров с распределенной обратной связью, генерирующих в видимой и УФ областях спектра.

4. Пленки из простых и сложных фторидов, имеющие сверхнизкий показатель преломления $n = 1.24 - 1.26$. Они могут применяться в качестве подложек для формирования оптических цепей из перфторполимеров.

Рассмотрены лазерные методы формирования элементов интегрально-оптических устройств с использованием фторсодержащих материалов.

Ключевые слова: аморфные перфторированные полимеры, синтез при сверхвысоком давлении, электрооптические хромофоры, фторидные нанокристаллы, редкоземельные элементы, световедущие пленки, оптические волноводы, усилители, модуляторы.

By using ultra-high pressure technique, amorphous perfluorinated copolymers of dioxoles and ethers were synthesized. The polymers possess high optical transparency in the visible and near IR spectral regions, low refractive index $n = 1.307 - 1.324$, and are perspective for fabricating integrated optical waveguides. New electro-optical polymers with fluorinated chromophores in the side chain were synthesized. Optical waveguides and splitters were fabricated in electro-optical films using photo-bleaching method. Nanocrystals $\beta\text{-NaLuF}_4/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ were synthesized. Compact polymer waveguide amplifiers with embedded nanocrystals emitting in the telecom C-band were fabricated. The coefficient of amplification as high as 1.67 at $\lambda = 975$ was achieved in 12 mm long waveguide when pumped by 85 mW diode laser at $\lambda = 975$ nm. Films from simple and complex fluorides were fabricated. The films have very low refractive index $n = 1.248 - 1.264$ and can be used as substrates for fabricating optical waveguides from amorphous perfluorinated polymers.

Keywords: amorphous perfluorinated polymers, synthesis under ultra-high pressure, electro-optical chromophores, fluorinated nanocrystals, rare-earth elements, light-guiding films, optical waveguides, amplifiers, modulators.

Синтез аморфных перфторированных полимеров при сверхвысоком давлении

Создание новых полимерных материалов для видимого и ближнего ИК диапазонов длин волн давно привлекает внимание исследователей

[1; 2]. Считается, что лучшими материалами для интегральной оптики являются аморфные перфторированные полимеры [3–5]. В отличие от своих углеводородных аналогов, они имеют более низкое поглощение во всех трех «телекоммуникационных» диапазонах длин волн вблизи 0,85, 1,3 и 1,5 мкм, более низкий показатель преломления $n = 1,29 - 1,34$ и более низкую материальную дисперсию, которая определяет предельные скорости передачи оптической информации по полимерному волноводу.

В настоящее время аморфные перфторполимеры коммерчески производят лишь несколько фирм, в частности, DuPont (сополимеры типа TeflonAF), Asachi Glass (Cytop), Solvay (Hyflon AD). Для создания аналогичных материалов в России мы использовали метод сверхвысокого давления (10–14 тыс. атм.), позволяющий даже без использования инициаторов синтезировать целевой продукт из мономеров, многие из которых при обычных условиях вообще не вступают в реакцию радикальной полимеризации [6–8]. Этим методом были изготовлены, в частности, гомополимеры гексафторпропилена [6] и перфторизопропилвинилового эфира [7], а также сополимеры различных диоксолов и эфиров [8] (рис. 1).

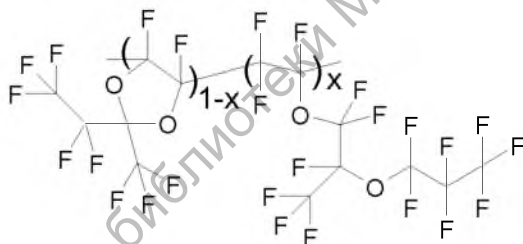


Рис. 1. Фрагмент структуры сополимера $(D_3)_{1-x}(E_3)_x$, синтезированного при сверхвысоком давлении из диоксола D_3 (слева) и эфира E_3 (справа). x – молярная концентрация эфирных звеньев в макромолекуле сополимера

На рис. 2а приведена дифрактограмма пленки, изготовленной из сополимера $(D_3)_{1-x}(E_3)_x$ с $x = 0,5$. Видно, что дифрактограмма не содержит резких пиков, но имеет широкие «галы» вблизи $2\theta \approx 15,7$ и $40,1$ град, что свидетельствует об аморфности данного перфторированного сополимера. Его показатель преломления n немонотонно меняется в зависимости от молярного соотношения диоксола и эфира в макромолекуле и лежит в пределах $n = 1,307 - 1,324$, рис. 2б.

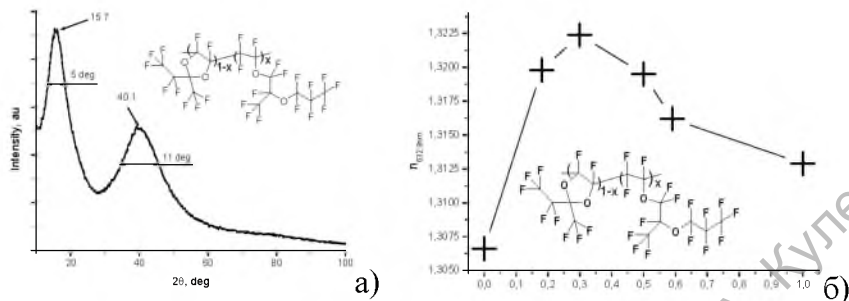


Рис. 2. (а) Дифрактограмма пленки сополимера $(D_3)_{0.5}(E_3)_{0.5}$, полученная на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex600. (б) Зависимость n сополимера на длине волны $\lambda = 632.8$ нм от молярной концентрации x эфира E_3 , измеренная на призмном устройстве связи Metricon2010M

На рис. 3 дан спектр пропускания пленки $(D_3)_{0.5}(E_3)_{0.5}$ в ближней ИК области спектра. Видно, что сополимер не имеет интенсивных полос поглощения выше 3500 см^{-1} , что свидетельствует о его высокой оптической прозрачности в видимом и ближнем ИК диапазонах длин волн.

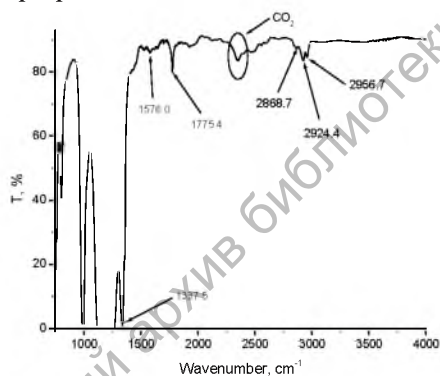


Рис. 3. Спектр пропускания сополимера $(D_3)_{0.5}(E_3)_{0.5}$, измеренный на ФТИР-спектрометре Shimadzu FTIR-8400S

Перфторированные полимеры были использованы нами для создания различных элементов интегрально – оптических устройств [5].

Полимеры с фторсодержащими хромофорами в боковой цепи

Электрооптические (ЭО) полимеры находят широкое применение при создании высокоскоростных интегрально-оптических модуляторов и переключателей [9; 10]. Для создания таких материалов используются хромофоры, способные изменять показатель преломления под действием при-

ложенного электрического поля. ЭО полимер может быть изготовлен либо путем внедрения молекул хромофора в пассивную матрицу, либо путем их ковалентного встраивания в боковую цепь полимерной макромолекулы. Второй подход более перспективен, поскольку препятствует агрегации хромофоров, приводящей к снижению электрооптического коэффициента r_{33} . Важное значение имеет синтез новых фторсодержащих хромофоров, которые, наряду с большим коэффициентом r_{33} , обладают высокой прозрачностью. На схеме, представленной на рис. 4, показана структура ЭО полимера PMMA с фторсодержащим хромофором DO-2 в боковой цепи [10].

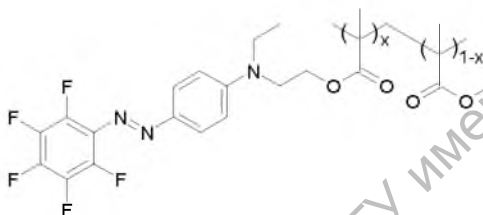


Рис. 4. Структура электрооптического полимера PMMA/DO-2 с фторсодержащим хромофором в боковой цепи

Световедущие пленки формировались методом центрифугирования из раствора PMMA/DO-2 в хлорбензоле на кремниевых подложках с термически выращенным оксидным слоем. Под действием лазерного излучения видимого диапазона происходит осветление полимера PMMA/DO-2, сопровождаемое изменением его показателя преломления n [10]. Это позволяет формировать в пленках каналные волноводы, разветвители, направленные ответвители и другие элементы интегрально-оптических устройств (рис. 5).



Рис. 5. Фотография волноводного разветвителя 1×2 , сформированного в пленке из полимера PMMA/DO-2 методом лазерного фотоосветления

Фторидные нанокристаллы с редкоземельными элементами

Фторидные нанокристаллы, легированные редкоземельными элементами (РЗЭ), могут быть синтезированы несколькими методами: из хлоридов, нитридов или трифторацетатов. Для получения наночастиц β -NaLuF₄/

$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ мы использовали термическое разложение трифторацетатов лютетия, иттербия, эрбия и церия в растворе олеиновой кислоты и октадецена в отсутствие кислорода. С использованием этой методики, при оптимизации температуры и времени синтеза можно получать нанокристаллы в размерном диапазоне 20–80 нм, имеющие кубическую (α) или гексагональную (β) фазу. На рис. 6а приведена ТЕМ фотография синтезированных наночастиц со средним диаметром 50 нм, а на рис. 6б – дифрактограмма порошка из этих наночастиц. Сравнение с табличными данными (JCPDS 28-1192) позволяет сделать вывод, что нанокристаллы находятся в β -фазе.

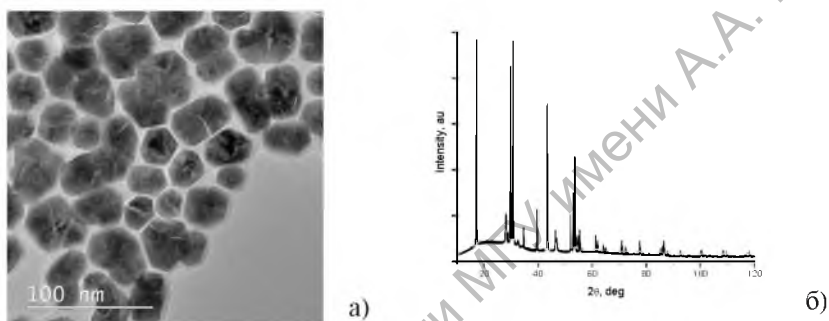


Рис. 6. ТЕМ фотография синтезированных наночастиц $\beta\text{-NaLuF}_4/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ (а) и их дифрактограмма, полученная на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex 600 (б)

На рис. 7 дан спектр фотолюминесценции (ФЛ) наночастиц $\beta\text{-NaLuF}_4/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ в даун-конверсии при накачке светом с $\lambda = 977$ нм. Видно, что наночастицы имеют интенсивную полосу ФЛ с центром вблизи 1532 нм, обусловленную переходами ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ в ионах Er^{3+} . Ширина спектра по полувысоте составляет 73 нм, что позволяет усилить оптические сигналы во всем С-диапазоне длин волн 1530–1565 нм.

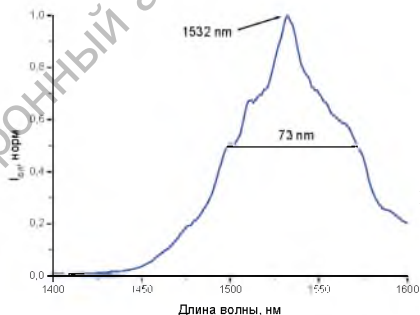
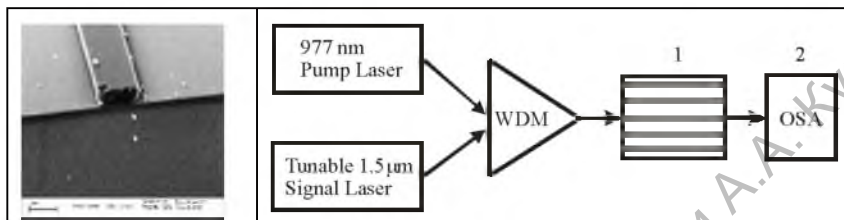


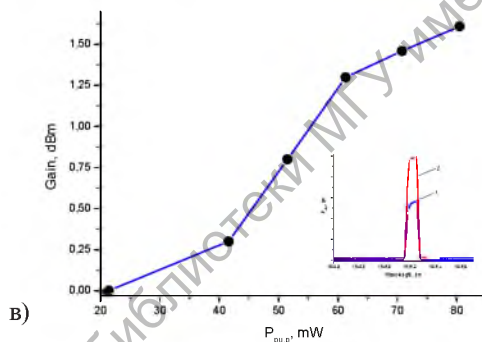
Рис. 7. Спектр ФЛ наночастиц $\beta\text{-NaLuF}_4/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ в телекоммуникационном С-диапазоне спектра при накачке излучением диодного лазера с длиной волны 977 нм

Путем внедрения нанокристаллов β -NaLuF₄/Yb³⁺/Er³⁺/Ce³⁺ в фоторезист SU-8 нами были изготовлены волноводные усилители длиной от 10 до 15 мм. Коэффициент усиления измерялся на длине волны $\lambda = 1535$ нм при накачке излучения диодного лазера с $\lambda = 975$ нм (рис. 8). Достигнуто усиление Gain = 1.67 при мощности накачки 85 мВт.



a)

б)



в)

Рис. 8. (а) SEM фотография волновода на кремниевой подложке. Ширина жилы 8 мкм, высота 4 мкм. (б) Схема измерения усиления. 1 – волноводы на подложке, 2 – оптический спектроанализатор. (в) Коэффициент усиления на длине волны 1535 нм в зависимости от мощности накачки P_{pump} . На вставке приведен спектр сигнала на входе (1) и на выходе (2) усилителя при накачке излучением 975 нм мощностью 85 мВт

Фторидные пленки, обладающие сверхнизким показателем преломления

Аморфные перфторполимеры имеют очень низкий показатель преломления $n \approx 1.29 - 1.34$ [1–5]. Это обусловлено как их химическим составом (фторирование уменьшает показатель преломления материалов), так и тем обстоятельством, что такие полимеры обладают развитой системой пор с размером 2 – 7 Å. Поскольку для обеспечения волноводного режима распространения света по волноводу необходимо использовать подложки с еще более низкими значениями n , важное значение имеет поиск опти-

чески прозрачных материалов, показатель преломления которых меньше 1.29. Одним из возможных путей решения данной задачи является использование подложек с нанесенными на них пленками из простых и сложных фторидов. Методом электронно-лучевого испарения нами были изготовлены образцы таких пленок на кварцевых подложках. На рис. 9 приведены спектры отражения луча He-Ne лазера от пленки SrF₂/SiO₂, измеренные на призмном устройстве связи Metricon2010M. Найденные параметры пленок приведены в таблице.

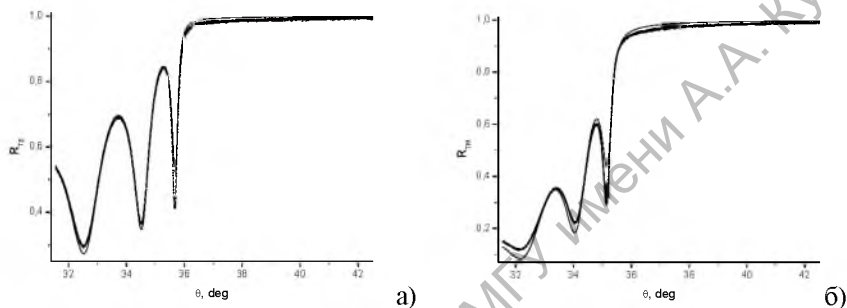


Рис. 9. Угловые спектры отражения $R(\theta)$ луча He-Ne лазера ($\lambda = 632.8$ нм) от пленки SrF₂/SiO₂, измеренные с использованием призмного устройства связи Metricon2010M в случае TE (а) и ТМ (б) поляризации. Кружки – эксперимент, линии – расчет

Параметры пленки SrF₂ на кварцевой подложке, найденные путем численного моделирования. n_f – показатель преломления, H_f – толщина пленки, H_1 – толщина зазора между измерительной призмой и образцом, D_{abs} – параметр, характеризующий «невязку» между измеренным и рассчитанным коэффициентом отражения R для TE и ТМ поляризации зондирующего лазерного луча с $\lambda = 632.8$ нм.

Поляризация	n_f	H_f , мкм	H_1 , мкм	D_{abs}
TE	1.2644	1764,0	78.7	1.19
ТМ	1.2480	1792.5	63.8	1.86

Из таблицы следует, что пленка SrF₂ имеет толщину $H_f \approx 1.8$ мкм, низкий показатель преломления n и является анизотропной. В плоскости подложки $n_f = 1,2644$, а направлении, перпендикулярном этой плоскости, $n_f = 1,2480$. По-видимому, низкие значения n в пленках SrF₂ обусловлены наличием в них большого числа мелких пор. Пленки с таким низким n , могут быть использованы в качестве подложек для формирования интегрально-оптических волноводов из аморфных перфторированных полимеров, показатель преломления которых лежит в пределах $n_{пол} = 1.29 - 1.31$.

Заключение

Методом сверхвысокого давления синтезированы аморфные перфторированные сополимеры из различных диоксидов и эфиров. Полимеры имеют высокую оптическую прозрачность в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра и низкий показатель преломления $n = 1.307 - 1.324$. Они способны к пленкообразованию и могут быть использованы для изготовления интегрально-оптических волноводов. Созданы новые (не описанные ранее) электрооптические полимеры с фторсодержащими хромофорами в боковой цепи. Методом лазерного фотоосветления в пленках сформированы каналные оптические волноводы и разветвители. Синтезированы нанокристаллы $\beta\text{-NaLuF}_4/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ и изготовлены компактные волноводные усилители для «телекоммуникационного» С-диапазона длин волн. Достигнут коэффициент усиления 1.67 на длине волны $\lambda = 1535$ нм в волноводе длиной 12 мм при накачке излучением диодного лазера с $\lambda = 975$ нм мощностью 85 мВт. Изготовлены пленки из простых и сложных фторидов на кварцевых подложках. Пленки имеют низкий показатель преломления $n = 1.248 - 1.264$ и могут быть использованы для формирования на них оптических волноводов из аморфных перфторированных полимеров.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Госзадания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части создания фторидных нанокристаллов и пленок, грантов РФФИ №№ 16-29-05407 и 17-07-01478 в части синтеза перфторированных сополимеров и электрооптических хромофоров.

Литература:

1. Tanio, N. What is the most transparent polymer? / N. Tanio, Y. Koike // Polymer Journal. – 2000. – V.32 – № 1. – P. 43–50.
2. Groh, W. What is the lowest refractive index of an organic polymer? / W. Groh, A. Zimmermann. // Macromolecules. – 1991. – V. 24. – P. 6660–6663.
3. Eldada, L. Advances in polymer integrated optics / L. Eldada, L.W. Shacklette // IEEE Journal of selected topics in quantum electronics. – 2000. – V. 6. – № 1. – P. 54–68.
4. Zhou, M. Low-loss polymeric materials for passive waveguide components in fiber optical telecommunication / M. Zhou // Opt. Eng. – 2002. – V. 41. – № 7. – P. 1631–1643.
5. Соколов, В.И. Разработка элементной базы высокоскоростных интегрально-оптических устройств на основе новых полимерных материалов /

- В.И. Соколов, А.С. Ахманов, С.М. Игумнов, С.И. Молчанова, А.Г. Савельев, А.А. Тютюнов, Е.В. Хайдуков, К.В. Хайдуков, В.Я. Панченко // Вестник РФФИ. – 2014. – № 3 (83). – С. 82.
6. Zharov, A.A. Kinetics and mechanism of thermal polymerization of hexafluoropropylene under high pressures / A.A. Zharov, I.A. Guzyaeva // Russian chemical bulletin. – 2010. – Т. 59. – С. 1225.
 7. Polunin, E.V. Homo- and co-polymerisation of perfluoroisopropylvinyl ether under high pressure / E.V. Polunin, S.I. Molchanova, Yu.E. Pogodina, V.I. Sokolov, I.V. Zavarzin // Fluorine Notes. – 2017. – V. 114. – P. 5–6.
 8. Sokolov, V.I. New copolymers of perfluoro-2-ethyl-2-methyl-1,3-dioxole and perfluorovinyl ether with low non-monotonic refractive index / V.I. Sokolov, I.O. Goriachuk, I.V. Zavarzin, S.I. Molchanova, Yu. E. Pogodina, E. V. Polunin, A. A. Yarosh // Russian Chemical Bulletin. – 2019. – V. 68. – № 3. – P. 559–564.
 9. Dalton, L. Theory-Guided Design of Organic Electro-Optic Materials and Devices / L. Dalton, S. Benight // Polymers. – 2011. – V. 3. – P. 1325.
 10. 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.