

Федеральное государственное учреждение
«Федеральный научно – исследовательский центр
«Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»

На правах рукописи

Соколов Виктор Иванович

**Интегральная оптика на основе фторсодержащих
полимерных материалов**

Специальность 1.3.6. – Оптика

Диссертация

на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Научный консультант:

академик РАН В.Я. Панченко

Москва - 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
Актуальность темы	10
Цели и конкретные задачи диссертационной работы	11
Степень разработанности темы	12
Научная новизна	13
Положения, выносимые на защиту	14
Научная значимость	16
Практическая значимость	16
Методы исследований. Достоверность полученных результатов	17
Публикации	18
Апробация работы	18
Личный вклад автора	19
Объем и структура работы	20
Краткое содержание диссертации	20
ГЛАВА 1. Интегральная оптика на основе фторсодержащих полимерных материалов: исторический экскурс и современное состояние	23
1.1. Свойства фторсодержащих полимерных материалов	24
1.1.1. Высокая оптическая прозрачность фторполимеров в телекоммуникационных диапазонах длин волн	25
1.1.2. Низкий показатель преломления и малая материальная дисперсия фторполимеров	31
1.1.3. Высокая химическая и термическая стабильность фторсодержащих полимеров	32
1.2. Типы фторсодержащих полимерных материалов, используемых для создания устройств интегральной оптики	32
1.2.1. Частично фторированные акриловые мономеры и полимеры	33
1.2.2. Частично фторированные полимеры других типов	37
1.2.3. Полностью фторированные полимеры	38

1.3. Технологии создания полимерных волноводов для интегральной оптики	39
1.3.1. Резистивная УФ фотолитография	40
1.3.2. Безрезистивная фотолитография	41
1.3.3. Двухфотонная фотолитография	42
1.3.4. Изготовление полимерных волноводов методом штамповки	43
1.3.5. Изготовление полимерных волноводов методом лазерной абляции	44
1.3.6. Формирование полимерных волноводов методом 3D печати	46
1.3.7. Формирование полимерных волноводов с градиентным профилем показателя преломления методом инъекции	47
1.4. Разработка и создание полимерных интегрально – оптических устройств	48
1.5. Оптические шины передачи данных на печатных платах на основе массивов полимерных волноводов	49
1.6. Мировые промышленные компании и университеты, проводящие исследования в области фторполимерной интегральной оптики	55
Заключение к Главе 1	57
ГЛАВА 2. Новые оптические материалы для фотоники на основе аморфных перфторированных полимеров, полученных при сверхвысоком давлении. Синтез и исследование оптических свойств	59
2.1. Синтез аморфных перфторированных гомо- и сополимеров диоксоланов и виниловых эфиров при сверхвысоком давлении без использования инициаторов	60
2.1.1. Синтез аморфных сополимеров перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксолана и перфтор-н-пропилвинилового эфира	62
2.1.2. Синтез аморфных сополимеров перфтор-2-метил-2-этил-1,3-диоксолана и перфтор-5-метил-3,6-диоксанон-1-ена	71
2.1.3. Синтез аморфных сополимеров перфтор-2-метил-2-этил-1,3-диоксолана и перфтор-н-пропилвинилового эфира	78
2.1.4. Синтез аморфных гомо- и сополимеров перфторизопропилвинилового эфира и перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксолана	81
2.1.5. Синтез аморфных сополимеров перфтор-(2-циклопентил)-этилвинилового	83

эфира и перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксолана	
2.1.6. Сополимеры перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксолана и перфторнонилвинилового эфира	87
2.2. Увеличение оптической прозрачности аморфных перфторполимеров, полученных при сверхвысоком давлении, путем фтордекарбоксилирования с использованием дифторида ксенона	93
Заключение к Главе 2	96
ГЛАВА 3. Лазерные методы создания волноводных элементов интегрально – оптических устройств с использованием фторсодержащих полимерных материалов ..	98
3.1. Формирование полимерных волноводов из фторсодержащих акриловых мономеров с использованием контактной УФ фотолитографии	98
3.1.1. Формирование массивов многомодовых полимерных волноводов на печатной плате с использованием контактной УФ фотолитографии	102
3.1.2. Создание базовых полимерных элементов интегрально-оптических устройств методом УФ фотолитографии	103
3.1.3. Формирование массивов полимерных волноводов с высокой степенью интеграции под действием актинического излучения с длиной волны 250 - 280 нм	105
3.2. Формирование фторполимерных волноводов методом прямого лазерного рисования	105
3.3. Формирование оптических волноводов из α -фторакриловых мономеров под действием жесткого УФ излучения без использования фотоинициаторов	107
3.3.1. Свойства α -фторакрилатов, обладающих высокой степенью фторирования	108
3.3.2. Изготовление фторполимеров из α -фторакрилатов и их характеристика	109
3.3.3. Иницирование реакции радикальной полимеризации α -фторакрилатов под действием жесткого УФ излучения с длиной волны 250 - 260 нм	111
3.3.4. Формирование полимерных волноводов из фторсодержащих α -фторакрилатов методом УФ фотолитографии без использования инициаторов	113
3.4. Формирование волноводов в электрооптических полимерах с внедренными фторсодержащими хромофорами методом лазерного фотоосветления	115
3.4.1. Изменение оптических свойств полимерных электрооптических композитов в	116

процессе освещения излучением видимого диапазона	
3.4.2. Лазерное формирование канальных волноводов в световедущих пленках из полимеров с внедренными хромофорами (система «guest-host»)	120
3.4.3. Лазерное формирование канальных волноводов в световедущих пленках из электрооптических полимеров с ковалентно присоединенными хромофорами в боковой цепи (система «side-chain»)	122
3.5. Лазерное рисование субмикронных брэгговских решеток в одномодовых полимерных волноводах	126
Заключение к Главе 3	133
ГЛАВА 4. Разработка и создание интегрально-оптических устройств с использованием фторсодержащих полимерных материалов	136
4.1. Плавно перестраиваемый аттенюатор для диапазона длин волн вблизи 1550 нм на основе одномодового кварцевого волокна с боковой полировкой и фторполимерного покровного слоя	136
4.2. Волноводные частотно-селективные фильтры и мультиплексоры – демультимплексоры для волоконно - оптических линий связи с многоволновым уплотнением каналов	139
4.2.1. Узкополосные оптические фильтры с близкой к прямоугольной формой полосы пропускания и линейной фазовой характеристикой на основе бигармонических брэгговских решеток с фазовыми сдвигами	141
4.2.2. Оптические мультиплексоры – демультимплексоры на основе бигармонических брэгговских решеток	143
4.2.3. Прохождение пикосекундных оптических импульсов через бигармоническую решетку. Оптические линии задержки	145
4.3. Высокоскоростные оптические шины передачи данных на печатных платах для микропроцессорных вычислительных систем	150
4.3.1. Мировые разработки по созданию полимерных оптических межсоединений на печатных платах	151
4.3.2. Создание высокоскоростной оптической шины на печатной плате с использованием фторсодержащих акрилатов	153
4.3.3. Формирование оптических волноводов в нескольких слоях печатной платы ...	156

4.3.4. Формирование массивов полимерных волноводов на гибких пластиковых подложках	157
Заключение к Главе 4	158
ГЛАВА 5. Исследование оптических свойств объемных и тонкопленочных фторполимеров методами спектроскопической рефрактометрии и призмного возбуждения волноводных мод	160
5.1. Спектроскопический рефрактометр для измерения показателя преломления и дисперсии объемных полимерных материалов в телекоммуникационных диапазонах спектра вблизи 850, 1300 и 1550 нм	161
5.1.1. Создание спектроскопического рефрактометра для УФ, видимого и ближнего ИК диапазонов длин волн на основе рефрактометра Аббе ИРФ-454Б2М	162
5.1.2. Измерение показателя преломления фторсодержащих акриловых мономеров в видимом и дата-коммуникационном диапазоне длин волн вблизи 850 нм	166
5.1.3. Измерение показателя преломления фторсодержащих акриловых мономеров в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 1300 и 1550 нм	168
5.2. Измерение показателя преломления, коэффициента экстинкции и толщины световедущих пленок с использованием призмного устройства связи	171
5.2.1. Возбуждение волноводных мод в тонкопленочной световедущей структуре ТЕ поляризованным Гауссовым световым пучком с помощью призмы связи. Теоретическое рассмотрение	173
5.2.2. Измерение коэффициента экстинкции световедущих диэлектрических пленок методом призмы в геометрии нарушенного полного внутреннего отражения с учетом толщины зазора между призмой и пленкой	182
5.2.3. Исследование оптических свойств неоднородных по толщине световедущих пленок	187
5.2.4. Анализ оптических свойств многослойных тонкопленочных структур с использованием призмного устройства связи	195
5.2.5. Создание спектроскопического призмного устройства связи	199
Заключение к Главе 5	203
Приложение к Главе 5	205

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	206
БЛАГОДАРНОСТИ	209
Литература.....	211
Список использованных сокращений	245
Список использованных терминов	246
Список использованных обозначений	248

ВВЕДЕНИЕ

Термин «интегральная оптика» впервые появился в конце 1960-х – начале 1970-х годов двадцатого века [1 – 6]. Примерно тогда же родились такие понятия как «оптические интегральные процессоры» и «оптические интегральные схемы» [7 – 14]. Первоначально они относились к тонкопленочным планарным и канальным диэлектрическим волноводам из стекла, полупроводников и других неорганических материалов, предназначенным для высокоскоростной передачи оптических сигналов на короткие расстояния (до нескольких десятков сантиметров). В дальнейшем область науки, обозначаемая термином «интегральная оптика», существенно расширилась, включив в себя проблемы генерации, усиления, модуляции, оптической фильтрации и преобразования оптических сигналов в линейных и нелинейных волноводных системах. Задачи, решаемые учеными, работающими в области интегральной оптики в настоящее время, предполагают создание новых оптических материалов, разработку лазерных методов формирования интегрально – оптических устройств, а также создание гибридных оптоэлектронных устройств, способных управлять световыми и электрическими сигналами с большим быстродействием [15 – 26]. Подобно кремниевой микроэлектронике, развитие интегральной оптики сопровождается миниатюризацией оптических межсоединений и устройств, увеличением плотности упаковки на подложке и, как следствие, уменьшением их массогабаритных характеристик при одновременном увеличении быстродействия, что предъявляет повышенные требования к используемым материалам и технологиям.

В течение длительного времени органические полимерные материалы (такие как полиметилметакрилат, полистирол, поликарбонат, и др. [27 – 32]) хотя и использовались в фотонике, но считались не слишком пригодными для создания интегрально-оптических устройств в силу их относительно невысокой оптической прозрачности в видимой и ближней ИК областях спектра, а также малой термостабильности. Ситуация стала меняться в 1990-х годах, когда были синтезированы новые аморфные полимеры, обладающие высокой степенью фторирования и комплексом улучшенных полезных свойств. К этим свойствам, прежде всего, относятся высокая оптическая прозрачность во всех трех «телекоммуникационных» диапазонах длин волн вблизи 850, 1300 и 1550 нм, сверхнизкий показатель преломления (даже менее 1.3) и малая материальная дисперсия, высокая термическая стабильность и устойчивость к воздействию окружающей среды [33 - 38]. Данные особенности сделали фторполимеры весьма перспективными материалами

для создания различных интегрально – оптических устройств [39 - 43], которые в настоящее время находят применение во многих областях науки и техники.

Настоящая диссертация охватывает следующие разделы фторполимерной интегральной оптики:

- создание новых оптических материалов на основе аморфных перфторированных полимеров, обладающих улучшенным комплексом полезных свойств, способных к пленкообразованию и пригодных для формирования элементов интегрально – оптических устройств;

- разработку лазерных методов формирования таких элементов с использованием фторсодержащих полимеров: многомодовых и одномодовых оптических волноводов, массивов волноводов, волноводных разветвителей и направленных ответвителей, волноводных интерферометров Маха – Цендера и др., включая фотолитографию глубокого УФ диапазона (250 – 280 нм) и прямое лазерное рисование;

- разработку субмикронных лазерных технологий формирования брэгговских решеток показателя преломления в одномодовых фторполимерных волноводах;

- численное моделирование взаимодействия пикосекундных световых импульсов с негармоническими брэгговскими решетками, обладающими пространственно – модулированной амплитудой и фазовыми сдвигами;

- создание интегрально – оптических устройств для управления параметрами оптического излучения (в частности, плавно перестраиваемых аттенуаторов для телекоммуникационного С – диапазона длин волн 1530 – 1565 нм);

- разработку и создание узкополосных частотно-селективных волноводных фильтров из фторсодержащих полимеров для мультиплексирования и демультимплексирования световых сигналов в высокоскоростных волоконно – оптических линиях связи с многоволновым уплотнением каналов;

- создание высокоскоростных оптических шин передачи данных на печатной плате для микропроцессорных вычислительных систем (высокопроизводительных ЭВМ), включающих массивы фторполимерных волноводов, интегрированных в плату;

- разработку новых методов и алгоритмов для исследования оптических свойств фторсодержащих мономеров, композиций, полимеров, полимерных пленок и многослойных световедущих тонкопленочных структур из фторполимерных материалов;

создание для этого новых научных приборов: спектроскопического рефрактометра и спектроскопического призмного устройства связи.

Актуальность темы

Развитие интегральной оптики является важным и активно развивающимся современным направлением научно-технического прогресса, которое нацелено на создание высокоскоростных оптических дата- и телекоммуникаций и на широкое внедрение информационных технологий в жизнь общества. Фторсодержащие полимеры обладают улучшенным комплексом полезных свойств и поэтому перспективны для создания оптических волокон, световодов (диэлектрических волноводов), мультиплексоров - демультиплексоров, волноводных усилителей и лазеров с распределенной обратной связью, оптических модуляторов и переключателей, оптоэлектронных печатных плат (см. Главу 4 диссертации), других интегрально-оптических и фотонных устройств. В то же время многие важные теоретические и практические вопросы в данной области науки остаются нерешенными. Так, в работе [44] теоретически предсказано, что аморфные перфторированные полимеры могут иметь очень низкий коэффициент поглощения света в телекоммуникационном С – диапазоне длин волн 1530 – 1565 нм, на уровне 0.15 дБ/км, что сравнимо с коэффициентом затухания в лучших современных кварцевых волокнах. В то же время, реально полученный коэффициент поглощения во фторполимерных оптических волокнах составляет $\approx 50 \div 60$ дБ/км даже вблизи 1300 нм [45, 46], что существенно хуже предсказанного значения. Аналогично, в статье [47] было предсказано, что минимально возможный показатель преломления в таких полимерах составляет $n \approx 1.29$, что может обеспечить сверхнизкие потери, обусловленные светорассеянием. Однако, среди всех известных в настоящее время полимеров, рекордно низким показателем преломления $n = 1.293$ обладает только аморфный перфторированный полимер TeflonAF 2400 разработки фирмы DuPont [48]. Полимеры с меньшим показателем преломления в настоящее время не синтезированы. В силу этого актуальной является задача создания новых фторсодержащих полимерных материалов для интегральной оптики и фотоники, обладающих сверхвысокой оптической прозрачностью, сверхнизким показателем преломления и материальной дисперсией, химической и термической стабильностью, а также повышенной температурой деструкции. Кроме того, большое внимание в настоящее время уделяется развитию новых лазерных технологий формирования фторполимерных элементов интегрально – оптических устройств, обладающих повышенным пространственным разрешением, простотой в использовании и универсальностью.

Представленная диссертация посвящена решению ряда актуальных научных задач в области фторполимерной интегральной оптики, включая синтез новых (не описанных ранее) фторсодержащих полимерных материалов, разработку новых методов исследования их оптических свойств, создание лазерных технологий формирования фторполимерных волноводов и изготовление высокоскоростных интегрально – оптических устройств с использованием таких материалов.

Цели и конкретные задачи диссертационной работы

Для развития научного направления «Фторполимерная интегральная оптика» в Российской Федерации, автором были сформулированы следующие цели диссертационной работы:

1. Синтезировать новые аморфные полностью фторированные полимеры, обладающие улучшенным комплексом полезных свойств, для использования в интегральной оптике и фотонике. Исследовать оптические и физические свойства этих фторполимеров.

2. Разработать лазерные методы формирования многомодовых и одномодовых волноводов, других элементов интегрально – оптических устройств из фторсодержащих полимерных материалов. Разработать методы записи субмикронных брэгговских решеток во фторполимерных волноводах.

3. Экспериментально продемонстрировать возможность создания оптоэлектронных печатных плат для микропроцессорных вычислительных устройств (ЭВМ) с внедренной в плату высокоскоростной оптической шиной передачи данных на основе массивов волноводов из фторсодержащих полимерных материалов.

4. Разработать точные и надежные методы исследования оптических свойств (показателя преломления, коэффициента экстинкции, толщины) световедущих пленок и многослойных тонкопленочных волноводных структур из фторсодержащих полимерных материалов.

Для достижения этих целей автором были поставлены следующие конкретные задачи:

1. С использованием метода сверхвысокого давления (10 – 16 тыс. атм.) синтезировать новые органические оптические материалы на основе аморфных перфторированных сополимеров диоксоланов и виниловых эфиров. Исследовать оптические характеристики полученных сополимеров.

2. Разработать метод контактной УФ фотолитографии для формирования волноводов из акриловых мономеров, имеющих высокую степень фторирования (90% и более). Метод должен обладать высоким пространственным разрешением и позволять формировать массивы фторполимерных волноводов, обладающих повышенной степенью интеграции (500 – 1000 шт./см).

3. Разработать метод прямого лазерного рисования оптических волноводов в световедущих пленках из полимеров с внедренными фторсодержащими хромофорами.

4. Разработать лазерный метод записи субмикронных аподизированных брэгговских решеток показателя преломления в одномодовых фторполимерных волноводах.

5. Изготовить частотно-селективные волноводные фильтры на основе брэгговских решеток показателя преломления для мультиплексирования/демультиплексирования световых сигналов в волоконно – оптических линиях связи (ВОЛС) с многоволновым уплотнением каналов. Фильтры должны обладать близкой к прямоугольной формой полосы отражения/пропускания шириной 0.4 нм.

6. Создать действующий макетный образец оптоэлектронной печатной платы с внедренной в нее 12-канальной оптической шиной на основе массива фторполимерных волноводов, для высокоскоростной передачи данных между СБИС (кремниевыми микропроцессорами) в «датакоммуникационном» диапазоне длин волн вблизи 850 нм.

7. Разработать спектроскопические методы измерения показателя преломления и материальной дисперсии фторсодержащих мономеров, композиций и полимеров в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах длин волн, в том числе в телекоммуникационных областях спектра.

8. Разработать спектроскопические методы измерения показателя преломления, коэффициента экстинкции и толщины полимерных пленок и многослойных световедущих структур в телекоммуникационных диапазонах длин волн.

Степень разработанности темы

Представленная диссертационная работа является законченным научным исследованием, направленным на решение вышеописанных актуальных задач фторполимерной интегральной оптики. В ходе исследований были синтезированы новые (не описанные ранее) аморфные перфторированные сополимеры диоксоланов и виниловых эфиров. Исследованы оптические свойства этих сополимеров и показана их перспективность для создания различных элементов высокоскоростных интегрально –

оптических устройств. Разработаны оптические и лазерные методы формирования многомодовых и одномодовых волноводов, волноводных разветвителей, направленных ответвителей, интерферометров Маха – Цендера их фторсодержащих полимерных материалов. Разработан метод записи субмикронных аподизированных брэгговских решеток показателя преломления в одномодовых волноводах из фторсодержащих акрилатов. Созданы частотно-селективные волноводные фильтры на основе таких решеток, обладающие близкой к прямоугольной формой полосы отражения шириной 0.4 нм. Изготовлен макетный образец оптической шины передачи данных на печатной плате, включающий массив фторполимерных волноводов. Шина имеет 12 оптических каналов передачи данных со скоростями более 3 Гбит/сек на канал и суммарной пропускной способностью более 36 Гбит/сек. Предложены новые методы измерения оптических свойств фторполимеров в «телекоммуникационных» областях длин волн вблизи 850, 1300 и 1550 нм. Разработаны и изготовлены научные приборы для исследования этих свойств: спектроскопический рефрактометр и спектроскопическое призмное устройство связи, которые по ряду характеристик превосходят мировой уровень. Конструкции этих приборов защищены патентами Российской Федерации.

На основании выполненных исследований получены результаты, совокупность которых можно квалифицировать как создание в РФ нового научного направления «Фторполимерная интегральная оптика».

Научная новизна

Полученные в диссертационной работе научные результаты являются новыми и имеют приоритетный характер. К ним, прежде всего, относятся следующие результаты:

1. Создан ряд оптических материалов на основе новых (не описанных ранее) аморфных перфторированных гомо- и сополимеров диоксоланов и виниловых эфиров. Впервые получен аморфный гомополимер перфторизопропилвинилового эфира. Созданные материалы обладают высокой оптической прозрачностью в видимой и ближней ИК областях спектра, низким показателем преломления и материальной дисперсией, способны к пленкообразованию и могут быть использованы для формирования различных волноводных элементов интегрально-оптических устройств.

2. Впервые продемонстрировано, что обработка дифторидом ксенона приводит к фтордекарбоксилированию нестабильных концевых групп -COOH в аморфных сополимерах диоксоланов и виниловых эфиров и к увеличению их оптической прозрачности в ближнем ИК диапазоне.

3. Впервые показано, что радикальная фотополимеризация α -фторакриловых мономеров может быть инициирована под действием актинического УФ излучения с длиной волны $\lambda \leq 260$ нм без использования инициаторов. При этом в процессе раскрытия двойных C=C связей и превращения мономера в полимер коэффициент поглощения композиции уменьшается. Это приводит к увеличению глубины проникновения УФ света в композицию, что позволяет формировать волноводы с более высоким аспектным отношением.

4. Предложен новый лазерный метод формирования канальных волноводов в световедущих пленках из акриловых полимеров с ковалентно присоединенными фторсодержащими электрооптическими хромофорами в боковой цепи. Метод основан на уменьшении показателя преломления n полимерного материала под действием излучения видимого диапазона с длиной волны, близкой к пику поглощения соответствующего хромофора.

5. Предложен метод одновременного измерения показателя преломления, коэффициента экстинкции, толщины световедущих пленок и многослойных тонкопленочных структур с использованием призмы связи в геометрии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), принимающий во внимание толщину зазора между измерительной призмой и пленкой, а также угловую расходимость зондирующего лазерного пучка.

6. Предложен новый метод измерения распределения показателя преломления $n_f(z)$ по толщине световедущей пленки, который справедлив для произвольной формы модуляции $n_f(z)$ в пределе слабого градиента $\Delta n_f(z)/n_f \ll 1$, где n_f – среднее значение показателя преломления пленки, $\Delta n_f(z)$ – амплитуда его модуляции (координата z направлена перпендикулярно плоскости пленки).

7. Впервые экспериментально показано, что с использованием призмного устройства связи можно определять оптические параметры многослойных световедущих структур, когда число слоев в структуре больше десяти.

Положения, выносимые на защиту

1. Оптические органические материалы на основе аморфных перфторированных сополимеров диоксоланов и виниловых эфиров прозрачны в «телекоммуникационных» диапазонах длин волн вблизи 850, 1300 и 1550 нм (коэффициент поглощения менее 0.1 дБ/см вблизи 1550 нм), обладают показателем преломления $n = 1.295 - 1.330$, малой материальной дисперсией $dn/d\lambda \approx -1 \times 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$ и могут использоваться для формирования

интегрально – оптических волнопроводов. Сополимеры образуются путем радикальной полимеризации при давлении 10 – 16 тыс. атм. и температуре 100 – 170 °С без использования инициаторов.

2. Интегрально – оптические волнопроводы формируются в ходе радикальной полимеризации α -фторакриловых мономеров под действием УФ излучения с длиной волны $\lambda \leq 260$ нм в отсутствие фотоинициаторов. В процессе превращения мономера в полимер коэффициент поглощения композиции уменьшается, что позволяет формировать волнопроводы с более высоким аспектным отношением.

3. Освещение световедущих полимерных пленок с фторсодержащими хромофорами лазерным излучением сопровождается уменьшением показателя преломления n материала. Изменение n достигает $\Delta n = 0.028$, что достаточно для формирования волнопроводов с числовой апертурой до 0.29. Максимальная скорость фотоосветления достигается при воздействии видимым светом с длиной волны, близкой к центру полосы поглощения хромофора.

4. Одномодовые волнопроводы из фторакрилатов с аподизированными брэгговскими решетками показателя преломления с периодом $d \approx 0.53$ мкм и амплитудой $\Delta n \approx 3.7 \times 10^{-4}$, записанными под действием излучения He-Cd лазера ($\lambda = 325$ нм), имеют близкую к прямоугольной форму полосы отражения, коэффициент отражения $R > 98\%$ и ширину полосы $\Delta\lambda = 0.4$ нм в телекоммуникационном С - диапазоне длин волн 1530 - 1565 нм.

5. Спектрально – ограниченный гауссов импульс, имеющий спектральную ширину $\Delta\lambda_{\text{pulse}} < \Delta\lambda_{\text{passband}}$, где $\Delta\lambda_{\text{passband}}$ - ширина полосы пропускания бигармонической решетки, обладающей синусоидально – модулированной амплитудой и фазовыми сдвигами, проходит через решетку без искажения формы и испытывает задержку во времени. Время задержки возрастает при увеличении длины решетки и ее амплитуды.

6. Оптическая шина передачи данных на печатной плате, включающая 12 волнопроводов из фторакрилатов, поддерживает скорость передачи данных по каждому волнопроводу более 3 Гбит/с и суммарную скорость более 36 Гбит/сек.

7. Спектроскопическая рефрактометрия позволяет измерять показатель преломления и материальную дисперсию вещества на любой длине волны в диапазоне 400 - 1600 нм с точностью $\pm 1 \times 10^{-4}$. Такая точность обеспечивается путем освещения образца монохроматическим светом со спектральной шириной $\Delta\lambda < 2$ нм от монохроматора посредством многожильного волоконно-оптического кабеля.

8. Метод призмного возбуждения волноводных мод, принимающий во внимание толщину зазора между измерительной призмой и пленкой и угловую расходимость зондирующего лазерного луча, позволяет определять показатель преломления, материальную дисперсию, коэффициент экстинкции и толщину неоднородных по толщине световедущих пленок и тонкопленочных световедущих структур с количеством слоев более десяти.

Научная значимость

1. С использованием теории связанных волн впервые предсказано, что спектрально – ограниченный световой импульс, имеющий спектральную ширину $\Delta\lambda_{\text{pulse}} < \Delta\lambda_{\text{passband}}$, где $\Delta\lambda_{\text{passband}}$ - ширина полосы пропускания бигармонической брэгговской решетки, обладающей синусоидально – модулированной амплитудой и фазовыми сдвигами, проходит через решетку без искажения формы, но испытывает задержку во времени. Время задержки возрастает при увеличении длины решетки и ее амплитуды. Этот эффект может быть использован для создания волноводных линий задержки оптических сигналов.

2. Впервые предложен количественный критерий «слабой» и «сильной» связи при резонансном возбуждении ТЕ и ТМ волноводных мод в световедущей пленке методом призмы в геометрии НПВО. Показано, что в случае «слабой» связи, когда затухание волноводной моды определяется, в основном, поглощением в пленке, наибольшую глубину m – линий имеют моды высокого порядка, которые наименее локализованы в пленке. В случае сильной связи, когда затухание волноводной моды определяется, в основном, излучением в призму, наибольшую глубину имеют m – линии мод низкого порядка. В общем случае, когда для низших мод реализуется случай слабой связи, а для мод высокого порядка случай сильной связи, глубина m – линий сначала возрастает, а затем убывает с ростом номера моды.

Практическая значимость

Практическая значимость полученных в диссертации результатов состоит в следующем.

1. Создан плавно перестраиваемый аттенюатор для телекоммуникационной области длин волн вблизи 1550 нм на основе одномодового кварцевого волокна с боковой полировкой и покровного слоя из фторсодержащего полимера. Аттенюатор нечувствителен к поляризации света, имеет глубину ослабления сигнала 27 дБ и легко интегрируется в волоконно-оптические цепи.

2. Предложена конструкция полностью оптических мультиплексоров - демультиплексоров (М/Д) для объединения и разделения оптических сигналов в высокоскоростных волоконно-оптических линиях связи с многоволновым уплотнением каналов. М/Д включают несколько каскадных волноводных интерферометров Маха-Цендера с бигармоническими брэгговскими решетками, обладающими пространственно-модулированной амплитудой и фазовыми сдвигами. Разработка защищена патентом Российской Федерации.

3. Впервые в России изготовлен макетный образец оптоэлектронной печатной платы с высокоскоростной оптической шиной передачи данных для микропроцессорных вычислительных систем. Шина имеет 12 каналов передачи оптических сигналов (двенадцать фторполимерных волноводов) со скоростью передачи данных более 3 Гбит/сек на канал и суммарной скоростью более 36 Гбит/сек. Данная разработка может быть использована при создании перспективных ЭВМ повышенной производительности.

4. Созданы два новых научных прибора для исследования оптических свойств объемных и тонкопленочных полимерных материалов: спектроскопический рефрактометр и спектроскопическое призмное устройство связи. Данные устройства по ряду характеристик превосходят зарубежные аналоги, что может способствовать решению задачи импортозамещения научных приборов в РФ. Разработки защищены патентами Российской Федерации.

Методы исследований. Достоверность полученных результатов

Для создания новых органических оптических материалов на основе аморфных перфторированных сополимеров диоксоланов и виниловых эфиров использовался метод синтеза при сверхвысоком давлении (12 – 16 тыс. атм.). Для формирования полимерных волноводов из фторсодержащих акрилатов и других волноводных элементов интегрально – оптических устройств применялись методы УФ фотолитографии и прямого лазерного рисования (длина волны актинического излучения 250 – 365 нм). Запись субмикронных решеток показателя преломления во фторполимерных волноводах проводилась методом освещения лучом гелий-кадмиевого лазера (длина волны 325 нм) через фазовую маску.

Исследование прохождения пикосекундных световых импульсов через аподизированные брэгговские решетки и бигармонические решетки, обладающие синусоидально – модулированной амплитудой и фазовыми сдвигами, проводилось с использованием спектрального подхода и теории связанных волн. Анализ отражения ТЕ- и ТМ- поляризованных гауссовых пучков от многослойных световедущих структур в условиях нарушенного полного внутреннего отражения осуществлялся на основе

аналитического решения уравнений Максвелла с учетом угловой расходимости зондирующего лазерного луча. Достоверность полученных результатов подтверждается использованием в диссертационной работе научных приборов мирового уровня, согласием результатов численных расчетов с полученными экспериментальными данными.

Публикации

Диссертация базируется на 70 оригинальных научных публикациях автора, в том числе трех главах в коллективных монографиях, 47 статьях в рецензируемых российских и зарубежных журналах, 17 публикациях в трудах конференций, 3-х патентах Российской Федерации. 45 статей опубликованы в ведущих научных журналах, входящих в перечень журналов и изданий, рекомендованных ВАК.

Апробация работы

Представленные в диссертации результаты апробированы на 25 российских и международных научных конференциях. Список основных конференций, на которых доложены представленные в диссертации результаты, приведен ниже:

- 30-я Международная конференция Advanced Laser Technologies (ALT'23), г. Самара, 18-21 сентября 2023 (приглашенный доклад).
- 32-nd European Modeling & Simulation Symposium, 17-th International Multidisciplinary Modeling & Simulation Multiconference (EMSS-2020). Online, 16-18 September 2020.
- Национальный Суперкомпьютерный Форум (НСКФ 2019), Россия, Переславль – Залесский, 26-29 ноября 2019.
- Международная научная конференция «ОПТИКА НЕОДНОРОДНЫХ СТРУКТУР 2019», 28-29 мая 2019, г. Могилев, Белоруссия.
- V Международная научная конференция «Проблемы взаимодействия излучения с веществом», 14-16 ноября 2018, г. Гомель, Беларусь.
- Первый Российский кристаллографический конгресс. Россия, г. Москва, 21-26 ноября 2016.
- VII Бакеевская конференция «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты», г. Москва, Россия, 7-12 октября 2018.
- 29-th European Modeling and Simulation Symposium (EMSS 2017). Spain, Barcelona, 18-20 September 2017.

- Международная научно-практическая конференция «Оптика неоднородных структур 2015». 29-30 октября 2015, Белоруссия, г. Могилев (приглашенный доклад).
- 6-я международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы радиофизики». Россия, г. Томск, 5-10 октября 2015 г.
- XI конференция «Лазеры и лазерно-информационные технологии: фундаментальные проблемы и применения» (ILLA-2014). Россия, г. Шатура Московской области, 29 сентября – 03 октября 2014.
- XXIII Международная научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», г. Звенигород Московской области, 5-9 октября 2009.
- XXII Международная научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул и в лазерных, плазменных и нанотехнологиях», г. Звенигород Московской области, 31 марта - 4 апреля 2008.
- XII Conference on Laser Optics, St. Petersburg, Russia, 26 – 30 June 2006.
- Международная конференция «Оптика лазеров», Россия, С.-Петербург, 30 июня – 4 июля 2003 г. (приглашенный доклад).
- International conference «Industrial Lasers and Laser Application» (ILLA/LAT'2003). Bulgaria, Plovdiv-Smolyan, Oct. 2003.
- Конференция IQEC/LAT'2002, 22-27 June 2002, Moscow (приглашенный доклад).
- Лазерные и лазерно-информационные технологии. Россия, г. Суздаль, 22 – 26 июня 2001 (приглашенный доклад).
- Photonics West 1997, 1999, 2001 (г. Сан Хосе, США).
- XVI конференция по когерентной и нелинейной оптике. Россия, г. Москва, 1998 (приглашенный доклад).

Личный вклад автора

Автором самостоятельно определена тема диссертации, сформулированы цели и задачи работы, проведен анализ литературных данных, осуществлен выбор методов исследования. Диссертантом лично проведены как теоретические расчеты, так и эксперименты, описанные в диссертации. В частности, самостоятельно выполнен расчет отражения ТЕ и ТМ поляризованных гауссовых световых пучков от тонкопленочных волноводных структур в условиях нарушенного полного внутреннего отражения, дан анализ прохождения световых импульсов через бигармоническую решетку. Автором

самостоятельно собрана установка для записи брэгговских решеток показателя преломления в одномодовых полимерных волноводах, проведено их изготовление и тестирование. Разработка количественного критерия «сильной» и «слабой» связи, методов решения обратной задачи (определение оптических параметров световедущих тонкопленочных структур из угловой зависимости коэффициентов отражения ТЕ- и ТМ-поляризованных лазерных пучков в геометрии НПВО) осуществлена непосредственно автором.

Синтез аморфных перфторированных сополимеров диоксоланов и виниловых эфиров проводился в кооперации с ИОХ РАН, а также лично автором. Результаты по созданию макетного образца оптоэлектронной печатной платы с оптической шиной передачи данных получены совместно с НИИСИ РАН. При этом НИИСИ РАН разрабатывал электронную часть платы, а коллектив ИФТ РАН под руководством автора диссертации – ее оптическую часть. Диссертант принимал непосредственное участие в изготовлении макетного образца оптоэлектронной печатной платы и его тестировании.

Автором разработан метод фотоотверждения α -фторакрилатов под действием УФ излучения с длиной волны < 260 нм без использования инициаторов радикальной полимеризации, предложен метод лазерного формирования волнопроводов в электрооптических полимерах с внедренными фторсодержащими хромофорами. Идея создания спектроскопического рефрактометра и спектроскопического призмного устройства связи принадлежит автору, который принимал непосредственное участие в изготовлении и тестировании этих приборов.

Формулирование выводов и научных положений, выносимых на защиту, выполнено непосредственно диссертантом.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Список цитируемой литературы содержит 388 наименований. Диссертация изложена на 249 страницах, содержит 133 рисунка и 17 таблиц.

Краткое содержание диссертации

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, определены цели и конкретные задачи, указана научная новизна, научная и практическая значимость представленных в диссертации результатов, обоснована их достоверность, сформулированы защищаемые положения, описан личный вклад автора.

В **Главе 1** дан исторический экскурс и проанализировано современное состояние исследований в области фторполимерной интегральной оптики. Раскрыты достоинства фторсодержащих (в том числе перфторированных) мономеров и изготовленных из них полимеров. Приведены сведения по номенклатуре аморфных фторсодержащих полимерных материалов, разработанных в мире. Дан обзор лазерных технологий, используемых для формирования полимерных волноводов.

В **Главе 2** на примерах гомо- и сополимеризации диоксоланов и виниловых эфиров продемонстрированы возможности метода сверхвысокого давления по синтезу новых органических оптических материалов на основе аморфных перфторированных сополимеров, обладающих улучшенным комплексом полезных свойств: высокой оптической прозрачностью (коэффициент поглощения менее 0.1 дБ/см вблизи 1550 нм), сверхнизким показателем преломления $n = 1.295 - 1.330$ и малой материальной дисперсией $dn/d\lambda \approx -1 \times 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$, высокой температурой деструкции ($T_d > 350 \text{ }^\circ\text{C}$), способностью к пленкообразованию и пригодных для создания полимерных интегрально-оптических устройств. Описан метод устранения нестабильных концевых групп в аморфных перфторполимерах с использованием дифторида ксенона, приводящий к увеличению их оптической прозрачности в ближней ИК области спектра.

В **Главе 3** дано описание оригинальных лазерных методов формирования различных элементов интегрально – оптических устройств из фторсодержащих полимерных материалов, которые были разработаны автором. К таким элементам относятся многомодовые и одномодовые волноводы, массивы волноводов, оптические разветвители и направленные ответвители, волноводные интерферометры Маха – Цендера, а также узкополосные частотно-селективные фильтры на основе одномодовых полимерных волноводов с субмикронными брэгговскими решетками показателя преломления. Методы, которые использовались для создания этих элементов непосредственно из жидких способных к фотополимеризации композиций, включают контактную УФ фотолитографию (длина волны актинического излучения $\lambda = 365 \text{ нм}$), формирование волноводов из α -фторакриловых мономеров без использования инициаторов радикальной полимеризации под действием «жесткого» УФ излучения с длиной волны 250 – 260 нм, а также лазерное фотоосветление световедущих пленок из электрооптических полимеров с фторсодержащими хромофорами в боковой цепи. Формирование субмикронных брэгговских решеток в одномодовых полимерных волноводах проводилось методом УФ интерферометрии через фазовую маску под действием излучения гелий-кадмиевого лазера с длиной волны 325 нм.

В **Главе 4** приводятся результаты исследований в области разработки и создания ряда интегрально – оптических устройств с использованием фторсодержащих акриловых полимеров: плавно перестраиваемых аттенюаторов для «телекоммуникационного» С - диапазона длин волн вблизи 1550 нм, узкополосных частотно-селективных волноводных фильтров и мультиплексоров – демультиплексоров для высокоскоростных волоконно-оптических линий связи с многоволновым уплотнением каналов, волноводных оптических линий задержки, а также оптоэлектронных печатных плат с высокоскоростной оптической шиной передачи данных на основе массивов полимерных волноводов. Передача сигналов по оптической шине на печатной плате осуществляется в «дата-коммуникационной» области спектра вблизи 850 нм с суммарной скоростью более 36 Гбит/сек.

В **Главе 5** приводятся результаты по разработке спектроскопических методов и алгоритмов для измерения оптических свойств объемных и тонкопленочных фторполимерных материалов. Данные методы и алгоритмы были реализованы в двух созданных автором научных приборах: спектроскопическом рефрактометре и спектроскопическом призмном устройстве связи. В отличие от зарубежных аналогов, данные приборы позволяют измерять показатель преломления и материальную дисперсию вещества на любой наперед заданной длине волны в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах спектра. Даны примеры использования спектроскопического рефрактометра и спектроскопического призмного устройства связи для определения оптических параметров фторсодержащих акриловых мономеров и полимеров, многослойных фторполимерных световедущих структур.

В **Заключении** сформулированы основные результаты диссертационной работы.

ГЛАВА 1. Интегральная оптика на основе фторсодержащих полимерных материалов: исторический экскурс и современное состояние

Как было отмечено во Введении, в течение длительного времени полимерные материалы считались не слишком пригодными для создания интегрально-оптических устройств, предназначенных для работы в ближней ИК области спектра 800 – 1700 нм. Причина в том, что углеводородные полимеры, такие как полиметилметакрилат, полистирол, поликарбонат и др., обладают невысокой оптической прозрачностью в этом спектральном диапазоне, в частности, в «телекоммуникационных» областях длин волн вблизи 850, 1300 и 1550 нм. Кроме того, углеводородные полимеры имеют высокий показатель преломления $n = 1.45 - 1.60$. Это приводит к заметному светорассеянию в материале, обусловленному флуктуациями его плотности, например, наличием в полимере системы изолированных или связанных пор. Углеводородные полимеры обладают также значительной материальной дисперсией, которая ведет к расплыванию световых импульсов при их распространении по световоду (полимерному диэлектрическому волноводу), тем самым ограничивая скорость передачи оптической информации. Дополнительно, углеводородные полимеры имеют, как правило, невысокую термостабильность и подвержены воздействию окружающей среды (в первую очередь, температуры и влажности), что может приводить к их пожелтению. В то же время, отмечалась высокая технологичность полимерных материалов, которая может существенно снизить стоимость интегрально – оптических устройств при массовом производстве. Так, достоинством жидких и твердых полимерных смол (мономеров) является их способность отверждаться под действием УФ светового излучения, что позволяет использовать для формирования оптических волноводов хорошо разработанные методы фотолитографии и прямого лазерного рисования. В этом смысле, мономеры аналогичны негативным фоторезистам, которые широко используются в различных литографических процессах.

Значительный импульс в своем развитии полимерная интегральная оптика получила в конце 80-х годов двадцатого века, когда появились новые аморфные органические материалы, обладающие высокой степенью фторирования и улучшенным комплексом полезных свойств. Рассмотрим основные достоинства фторсодержащих мономеров и полимеров, а также их отличия от углеводородных аналогов.

1.1. Свойства фторсодержащих полимерных материалов

Фторсодержащие полимерные материалы имеют ряд важных отличий в сравнении с углеводородными полимерами. Эти отличия носят фундаментальный характер и обусловлены электронной структурой атомов фтора (атомы F обладают высокой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью), особенностями внутри- и межмолекулярного взаимодействия фторсодержащих сегментов полимерной макромолекулы, а также стабильностью C-F ковалентной связи. Так, средняя энергия диссоциации C-F связи составляет ≈ 485 кДж/моль [49], что делает эту связь одной из самых прочных в органической химии (для сравнения, средняя энергия диссоциации C-H связи составляет около 413 кДж/моль). Дополнительно, ковалентный радиус атома фтора $R_F \approx 0.72$ А заметно превышает ковалентный радиус атома водорода $R_H = 0.32$ А, что приводит к еще большим отличиям физико-химических свойств фторсодержащих полимеров от свойств их углеводородных аналогов. Перечислим важнейшие из этих отличий.

Во-первых, аморфные фторсодержащие полимеры обладают более высокой оптической прозрачностью во всех трех «телекоммуникационных» диапазонах длин волн λ вблизи 850, 1300 и 1550 нм. Это связано с тем, что замена легких атомов водорода в макромолекуле полимера на более тяжелые атомы фтора приводит к смещению положений колебательных обертонов ν_i , $i = 1, 2, 3 \dots$ связи C – F, ответственных за поглощение в ближнем ИК диапазоне, в сторону больших длин волн по сравнению с положениями обертонов C – H связи [50]. В результате снижается коэффициент поглощения и открываются «окна прозрачности» в телекоммуникационных областях спектра. Согласно теоретическим расчетам, коэффициент поглощения в аморфных полностью фторированных полимерных материалах может достигать 0.3 дБ/км вблизи $\lambda = 1300$ нм и 0.15 дБ/км вблизи $\lambda = 1550$ нм [44], т.е. сравним с коэффициентом поглощения в кварцевых оптических волокнах.

Во-вторых, фторсодержащие полимеры имеют более низкий показатель преломления n [35, 47] и более низкую материальную дисперсию $dn/d\lambda$, чем их углеводородные аналоги, что позволяет увеличить скорости передачи оптической информации по фторполимерному волноводу. Это свойство обусловлено различной поляризуемостью атомов F и H, а также C-F и C-H групп, что и определяет различие в молекулярной рефракции фторсодержащих и углеводородных полимеров.

В-третьих, фторполимеры характеризуются высокой химической стойкостью, гидрофобностью и термической стабильностью, что позволяет применять их в «жестких» условиях окружающей среды.

При этом многие фторсодержащие мономеры (например, α -фторакрилаты вида $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{R}_f$, где R_f – фторсодержащий радикал) обладают высокой активностью в процессе радикальной фотополимеризации. Это упрощает процесс формирования полимерных волноводов под действием УФ актинического излучения.

К недостаткам фторсодержащих полимерных материалов следует отнести их слабую адгезию к различным подложкам, обусловленную низкой поверхностной энергией, что в ряде случаев требует создания специальных адгезионных слоев. Отметим также относительно высокую стоимость фторсодержащих мономеров и полимеров, которая обусловлена сложностями многостадийного процесса их получения.

К настоящему времени в мире синтезированы различные типы фторсодержащих мономеров и полимеров, включая акрилаты, полиимиды, полиэферы и др. Последние достижения в области создания фторорганических материалов, пригодных для изготовления волноводных элементов интегрально-оптических устройств, можно найти в книгах [31, 43, 51 – 59], обзорах [60 - 67], статьях [48, 68 - 86], трудах конференций [87 – 93], патентах [94 – 112], а также в ссылках, содержащихся в этих публикациях. Рассмотрим более детально особенности оптических свойств частично и полностью фторированных полимеров.

1.1.1. Высокая оптическая прозрачность фторполимеров в телекоммуникационных диапазонах длин волн

Наиболее сильное различие в оптической прозрачности углеводородных и фторсодержащих органических материалов проявляется в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи $\lambda = 1150$ и 1400 нм, см. Рисунок 1.1. На этом рисунке представлены спектры поглощения углеводородного мономера метилметакрилата (ММА) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}_3$ и его близкого фторсодержащего аналога $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{H}$, имеющего степень фторирования 70%. Как следует из Рисунка 1.1, фторсодержащий мономер имеет существенно более низкий коэффициент поглощения в ближней ИК области спектра, чем мономер ММА.

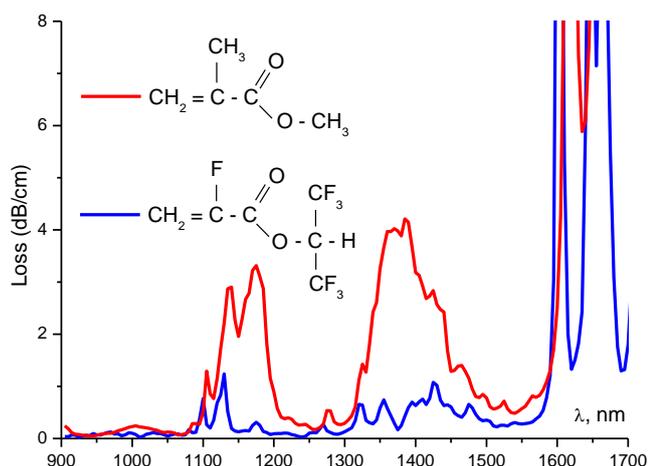


Рисунок 1.1 – Спектр поглощения углеводородного мономера $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-CH}_3$ (красная кривая) и его фторсодержащего аналога $\text{CH}_2=\text{CF-COO-C}(\text{CF}_3)_2\text{-H}$ (синяя кривая) в ближней ИК области спектра. Степень фторирования определялась как отношение количества атомов фтора к количеству атомов фтора и водорода в молекуле. На вставках представлены структуры мономеров

Полосы поглощения углеводородного мономера $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-CH}_3$ с центрами вблизи 900, 1170 и 1700 нм, показанные на Рисунке 1.1 (красная кривая), относятся к 4-му, 3-му и 2-му колебательным обертонам С-Н связи соответственно, см. Таблицу 1.1. Полосы поглощения фторсодержащего мономера $\text{CH}_2=\text{CF-COO-C}(\text{CF}_3)_2\text{-H}$, лежащие в ближней ИК области спектра, относятся к 10-му ÷ 5-му обертонам С-Ф связи [50] и обладают существенно меньшей интенсивностью, см. синюю кривую на Рисунке 1.1.

Таблица 1.1 – Спектральные положения колебательных обертонов ν_i , $i = 1, 2, 3 \dots$ С-Н и С-Ф связей в органических материалах (по данным работы [50])

С-Н	λ , мкм	С-Ф	λ , мкм
-	-	ν_1	8.000
-	-	ν_2	2.688
-	-	ν_3	2.024
ν_1	3.390	ν_4	2.024
ν_2	1.729	ν_5	1.626
ν_3	1.176	ν_6	1.361
ν_4	0.901	ν_7	1.171
ν_5	0.736	ν_8	1.029
ν_6	0.627	ν_9	0.919
ν_7	0.549	ν_{10}	0.830

Из Рисунка 1.1 и Таблицы 1.1 видно, что колебательные обертона ν_2, ν_3, ν_4 C-H связей и обертона $\nu_5 \div \nu_{10}$ C-F связей, а также их комбинационные тона, ответственные за поглощение оптического излучения в материале, расположены вблизи телекоммуникационных областей спектра $\lambda = 850, 1300$ и 1550 нм и определяют поглощение полимеров в этих диапазонах длин волн. Поскольку интенсивность поглощения резко уменьшается с ростом номера обертона, можно заключить, что оптическая прозрачность фторсодержащих полимерных материалов в ближней ИК области спектра существенно выше, чем у их углеводородных аналогов.

Высокая оптическая прозрачность фторполимеров в ближнем ИК диапазоне обусловлена следующим фундаментальным физическим обстоятельством. Из решения классической задачи движения двух тел известно, что частота ω валентных колебаний атомов А и В, входящих в макромолекулу полимера, зависит от их массы и определяется формулой

$$\omega = (K/M)^{1/2}, M = (m_A \times m_B)/(m_A + m_B) \quad (1.1)$$

где M – приведенная масса системы, m_A и m_B – массы атомов А и В, K – константа жесткости связи. Замена легких атомов водорода (атомная масса 1 а.е.м.) на более тяжелые атомы фтора (атомная масса 19 а.е.м.) приводит к увеличению приведенной массы согласно формуле (1.1) и, как следствие, к смещению полос колебательного поглощения в сторону меньших частот ω , т.е. больших длин волн λ . На Рисунке 1.2 представлен спектр поглощения аморфного полностью фторированного (степень фторирования 100%) сополимера $D_{1-x}E_{1-x}$ диоксида D1 и пропиленового эфира E1 с молярной концентрацией эфирных звеньев в макромолекуле $x = 0.4$. Как следует из Рисунка 1.2, сополимер обладает сильным поглощением в УФ области спектра ($\lambda < 0.2$ мкм) и в диапазоне $\lambda = 7 - 12$ мкм. При этом поглощение в УФ области обусловлено электронными переходами, а поглощение в диапазоне 7 - 12 мкм - колебательными переходами соответственно. Из Рисунка 1.2 также видно, что в видимой и ближней ИК области спектра 800 – 1700 нм сополимер $D_{1-x}E_{1-x}$ не имеет интенсивных полос поглощения и является оптически прозрачным. Отметим, что фундаментальные полосы поглощения, связанные с основными валентными колебаниями ν_1 связей в CF, CF₂ и CF₃ группах в макромолекуле сополимера, расположены вблизи 8 мкм, см. Таблицу 1.1 и Рисунок 1.2.

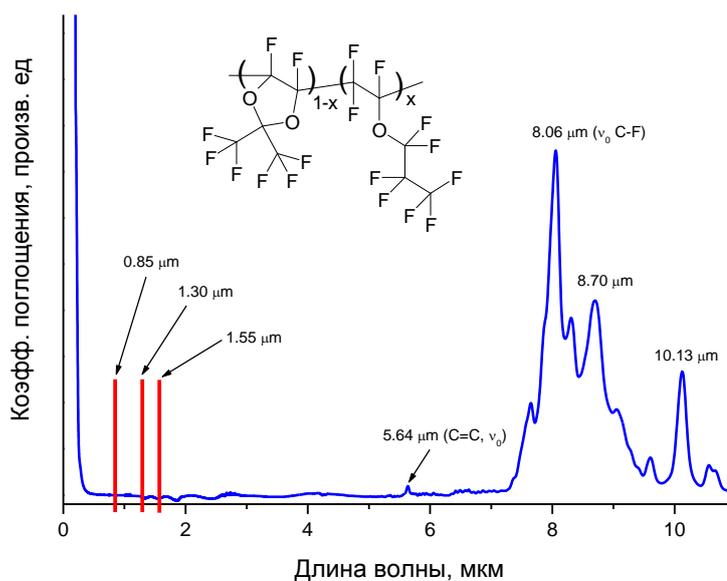


Рисунок 1.2 – Спектр поглощения аморфного перфторированного сополимера $D1_{1-x}E1_x$ диоксида D1 и пропилвинилового эфира E1 с $x = 0.4$ в УФ, видимом и ИК диапазонах длин волн. x – молярная концентрация эфирных звеньев в макромолекуле полимера. Вертикальными линиями отмечены телекоммуникационные области длин волн вблизи $\lambda = 850, 1300$ и 1550 нм. На вставке показан фрагмент структуры сополимера

Еще одним важным фактором, влияющим на затухание света в полимерных материалах, является Рэлеевское рассеяние. Как известно, это упругое рассеяние вызывается локальными изменениями плотности материала и связанными с этим изменениями его показателя преломления Δn , которые происходят на расстояниях, много меньших длины световой волны λ . При этом интенсивность I Рэлеевского рассеяния зависит от Δn , λ и d по закону

$$I \sim (\Delta n)^2 \times d^6 / \lambda^4 \quad (1.2)$$

где d – размер неоднородности. В полимерах флуктуации плотности могут вызываться наличием упорядоченных нанокристаллических структур (ламелей), если материал не полностью аморфный, системой замкнутых или сообщающихся пор диаметром порядка одного ангстрема [113], а также различными надмолекулярными структурами. При этом изменение показателя преломления Δn , приводящее к светорассеянию, тем меньше, чем ниже показатель преломления n материала. Так, в случае Рэлеевского рассеяния на порах в полимере $I \sim (n - 1)^2$. В силу этого для создания полимерных интегрально-оптических

устройств следует использовать аморфные полностью фторированные полимеры, не содержащие нанокристаллических образований (ламелей) и имеющие минимальный показатель преломления [47].

Отметим, что коэффициент затухания света в лучших современных волокнах, изготовленных из аморфных перфторированных полимеров, существенно превышает теоретически предсказанные в статье [44] значения. Например, оптические волокна Lucina™, изготавливаемые из перфторированного полимера Cytop™, разработанного фирмой Asahi Glass (Япония), имеют коэффициент затухания 20 дБ/км на длине волны 1.3 мкм и около 100 дБ/км при $\lambda = 1.55$ мкм [114 – 116]. В свою очередь, волокна Giga-POFs, выпускаемые фирмой Chromis Fiberoptics, имеют коэффициент затухания около 40 дБ/км при $\lambda = 1.3$ мкм [117]. Причина такого высокого затухания заключается, по-видимому, в недостаточной очистке фторполимерного материала от остаточных С-Н связей, в наличии нестабильных концевых групп в макромолекулах полимера, а также в существовании объемных и поверхностных дефектов в световедущей жиле волокна, приводящих к дополнительному поглощению и рассеянию света.

Что касается оптических волноводов, изготовленных из аморфных перфторполимеров, то наименьший коэффициент затухания, достигнутый к настоящему времени, составляет 0.03 дБ/см в диапазоне длин волн 1550 – 1650 нм для волновода из материала Cytop™ [88]. Последнее означает, что оптический сигнал ослабляется в два раза после прохождения по волноводу длиной 1 метр, изготовленному из этого материала. Спектр затухания волновода из полимера Cytop™ представлен на Рисунке 1.3.

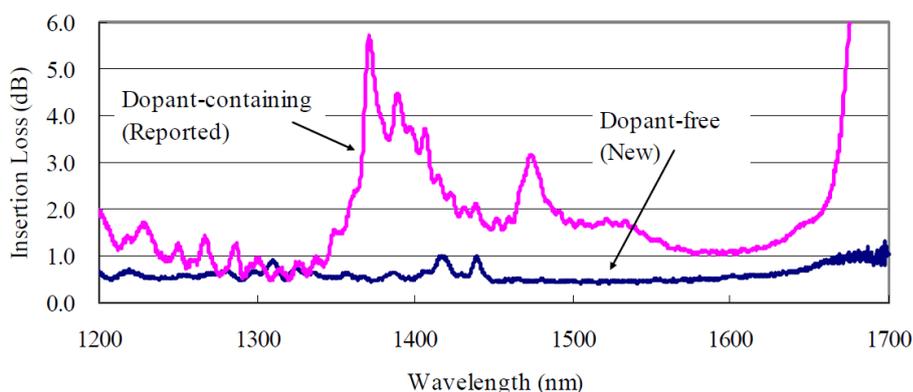


Рисунок 1.3 – Спектр затухания в оптическом волноводе длиной 10 см, изготовленном из аморфного перфторированного полимера Cytop™. Верхняя кривая – затухание в волноводe из Cytop™ с легирующими добавками, нижняя кривая – в волноводe из «чистого» полимера без добавок [88]

Следует отметить, что, как и в случае оптических волокон, коэффициент затухания света в полимерном волноводе определяется не только поглощением в световедущей жиле и оболочке, но и рассеянием в них, а также рассеянием на оптических неоднородностях, расположенных на границе раздела жила – оболочка. Формирование волноводов с минимальным количеством дефектов и, соответственно, с малым светорассеянием является важной научной и технической задачей современной фторполимерной интегральной оптики. Решение этой задачи связано с развитием и совершенствованием лазерных технологий изготовления оптических волноводов из фторсодержащих полимерных материалов.

С точки зрения химического материаловедения представляется интересным рассмотреть вопрос о возможности использования хлорсодержащих полимеров для создания интегрально - оптических устройств. Поскольку масса атома хлора составляет 35.4 а.е.м., что даже больше массы атома фтора (19 а.е.м.), в хлорсодержащих полимерах, согласно формуле (1.1), полосы колебательного поглощения должны смещаться в сторону еще более далеких длин волн, приводя к еще большему уменьшению поглощения в ближнем ИК диапазоне. Такое заключение справедливо, см. Рисунок 3 в статье [50]. Однако, хлорсодержащие полимеры менее стабильны и более склонны к пожелтению, чем фторполимеры, поскольку энергия связи C-Cl меньше, чем энергия связи C-F. Данная особенность ограничивает использование хлорсодержащих полимеров в интегральной фотонике.

В литературе обсуждалась также возможность повышения оптической прозрачности полимерных световодов в ближней ИК области спектра за счет использования дейтерированных органических материалов, в которых атомы водорода H заменены на атомы дейтерия D [50, 118]. Действительно, поскольку масса атома D (2 а.е.м.) в два раза больше, чем масса атома H (1 а.е.м.), дейтерирование приводит, согласно выражению (1.1) к некоторому смещению полос колебательного поглощения в длинноволновую область. Это позволяет повысить оптическую прозрачность полимера в телекоммуникационной области спектра вблизи 1300 нм почти на порядок. При этом, однако, коэффициент затухания света вблизи 1550 нм в дейтерированном полимере может быть даже больше, чем в недейтерированном веществе [118]. Причина в том, что обертона ν_3 полосы колебательного поглощения связи C-D попадает непосредственно в диапазон 1541 – 1550 нм [50]. В целом, данный подход не получил широкого развития, поскольку синтез дейтерированных полимеров является сложной и дорогостоящей технической задачей.

1.1.2. Низкий показатель преломления и малая материальная дисперсия фторполимеров

Важным достоинством фторсодержащих полимерных материалов является низкий показатель преломления n и малая материальная дисперсия $dn/d\lambda$ в телекоммуникационных областях длин волн. Последняя определяет степень расплывания световых импульсов при их распространении по полимерному волноводу и тем самым ограничивает скорость передачи оптической информации. Обычно аморфные перфторированные полимеры имеют показатели преломления в диапазоне $n = 1.30 - 1.33$, что существенно ниже, чем показатель преломления углеводородных полимеров $n = 1.45 - 1.60$. При этом среди всех известных в настоящее время аморфных перфторированных полимеров рекордно низким показателем преломления $n \approx 1.293$ обладает только TeflonAFTM 2400 [43, 59, 119]. Этот материал представляет собой сополимер перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксола и тетрафторэтилена, макромолекула которого содержит 13 молярных процентов тетрафторэтилена, см. Рисунок 1.4.

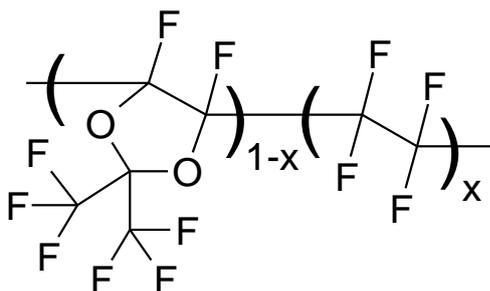


Рисунок 1.4 – Фрагмент структуры аморфного перфторированного полимера TeflonAFTM 2400, являющегося сополимером перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксола и тетрафторэтилена. $x = 13\%$ – молярная концентрация звеньев тетрафторэтилена в макромолекуле полимера

Согласно классической молекулярной теории рефракции, показатель преломления вещества определяется количеством и силой осцилляторов в единице объема. Известно, замена атомов водорода в макромолекуле полимера на атомы фтора, ведет к снижению показателя преломления материала (для сравнения, замена атомов водорода на атомы хлора приводит к росту показателя преломления). Это обусловлено более низкой поляризуемостью атомов F и C-F связей по сравнению с поляризуемостью атомов H и C-H связей, что определяет различие в их молекулярной рефракции.

Теоретические оценки показали, что минимальный показатель преломления n аморфных полностью фторированных полимеров лежит в пределах 1.29 ± 0.03 [47]. Дальнейшее уменьшение n может быть достигнуто, по-видимому, только путем

использования перфторированных полимеров с жесткими разветвленными боковыми заместителями. Такие заместители препятствуют плотной упаковке полимерных макромолекул, приводя к образованию большого количества пор сверхмалого размера (с диаметром менее одного ангстрема), тем самым снижая количество осцилляторов в единице объема и уменьшая показатель преломления материала.

1.1.3. Высокая химическая и термическая стабильность фторсодержащих полимеров

Фторсодержащие полимеры имеют более высокую химическую и термическую стабильность и менее склонны к пожелтению с течением времени, чем их углеводородные аналоги. Эта особенность связана с тем, что энергия диссоциации C–F связи больше, чем энергия диссоциации связи C–H. Например, аморфный перфторированный полимер TeflonAF™ 2400 имеет температуру деструкции $T_d = 360$ °C [120, 121].

Дополнительно, фторполимеры являются гидрофобными. Последнее особенно важно при изготовлении СВЧ печатных плат для микропроцессорных вычислительных систем, поскольку накопление влаги в порах полимерного наполнителя платы может приводить к изменению ее диэлектрической проницаемости и, как следствие, к изменению условий распространения электрических импульсов по металлическим проводникам (электрической шине передачи данных), расположенным на плате.

1.2. Типы фторсодержащих полимерных материалов, используемых для создания устройств интегральной оптики

В последние годы аморфные фторсодержащие полимерные материалы все более широко используются для создания различных интегрально-оптических устройств высокоскоростной передачи и обработки информации благодаря их высоким функциональным возможностям и технологичности. Работы по синтезу новых фторсодержащих мономеров, способных к радикальной УФ фотополимеризации и обладающих комплексом полезных свойств, а также полимерных материалов на их основе ведутся в настоящее время во многих университетах и компаниях как за рубежом, так и в Российской Федерации.

Создаваемые материалы можно разделить на два больших класса: частично фторированные мономеры и полимеры, и полностью фторированные (т.н. перфторированные) мономеры/полимеры. Первые содержат некоторое количество атомов

водорода и поэтому имеют более высокие коэффициенты поглощения и показатели преломления в телекоммуникационных диапазонах спектра, но при этом проявляют высокую активность в процессе радикальной фотополимеризации. Вторые вообще не содержат атомов Н и обладают рекордно высокой оптической прозрачностью, рекордно низким показателем преломления и материальной дисперсией. Однако многие перфторированные мономеры малоактивны в процессе УФ фотополимеризации. Это ухудшает их технологичность, поскольку для создания интегрально-оптических волноводов из таких мономеров затруднительно использовать методы УФ фотолитографии и прямого лазерного рисования. Ниже будут рассмотрены свойства этих двух классов органических материалов.

1.2.1. Частично фторированные акриловые мономеры и полимеры

Мономеры и полимеры, используемые для изготовления оптических волноводов, должны иметь низкое поглощение в телекоммуникационных областях спектра, широкий спектр показателей преломления n (более высокий n для световедущей жилы и более низкий n – для оболочки), малое двулучепреломление, высокую термостабильность, способность к пленкообразованию и высокую адгезию к различным подложкам. Кроме того, мономеры и композиции на их основе должны обладать высокой активностью в процессе радикальной фотополимеризации, что облегчает технологический процесс формирования волноводов. Среди частично фторированных мономеров, обладающих такими свойствами, наиболее известен класс акрилатов [34 - 36, 122 - 146]. Данный класс органических веществ включает монофункциональные метакрилаты вида



собственно акрилаты



и альфа-фторакрилаты



где R_f – частично или полностью фторированный радикал, а также акрилаты-бифункционалы вида



где $\text{X} = \text{CH}_3, \text{H}, \text{F}$.

В последнее время большой интерес уделяется также мономерам вида

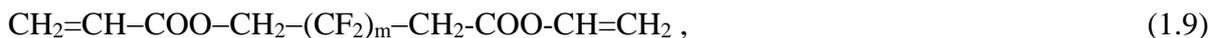


на основе которых были синтезированы фторсодержащие полимеры, обладающие комплексом полезных свойств [144, 145].

Как было отмечено выше, увеличение степени фторирования приводит к увеличению оптической прозрачности мономеров и синтезированных на их основе полимеров в ближней ИК области спектра. На Рисунке 1.5 представлен коэффициент поглощения фторсодержащих акриловых мономеров: монофункционалов гомологического ряда



где $m = 2, 4, 6, 8$, и бифункционалов ряда



где $m = 4, 6$, см. [135]. Данные вещества производства российской компании ЗАО НПО «ПиМ Инвест» [147] представляют собой прозрачные бесцветные жидкости с низкой вязкостью, хорошо растворимые друг в друге.

Коэффициент поглощения мономеров (1.8), (1.9) в «датакоммуникационном» диапазоне длин волн вблизи 850 нм (см. Рисунок 1.5) определялся следующим образом. Сначала на спектрофотометре Cary-50 были измерены коэффициенты пропускания мономеров в кварцевых кюветах длиной 100 мм. Затем, с учетом полученных спектров пропускания, были рассчитаны их коэффициенты поглощения в зависимости от длины волны. При расчетах принималось во внимание Френелевское отражение на границах раздела кварц – воздух и кварц – мономер. Из Рисунка 1.5 видно, что в спектрах имеются окна прозрачности и полосы поглощения с центрами вблизи 707, 730, 867 и 895 нм, причем интенсивность этих полос убывает при увеличении степени фторирования.

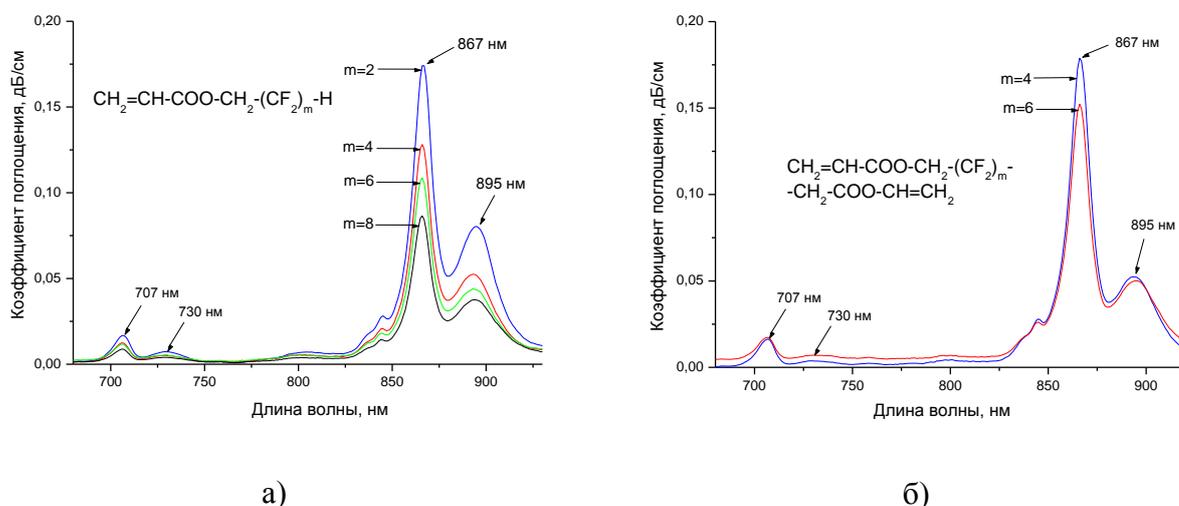
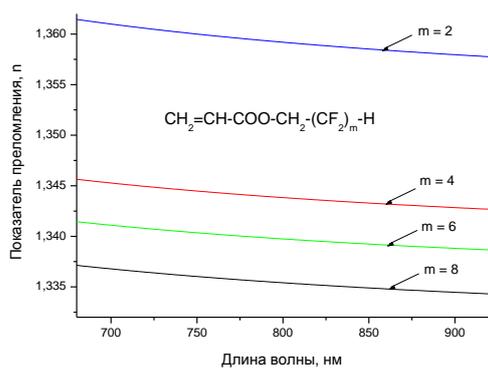
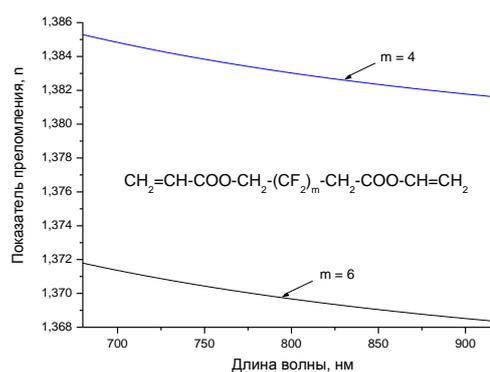


Рисунок 1.5 – Спектры поглощения мономеров гомологического ряда (1.8) (а) и ряда (1.9) (б) в «датакоммуникационном» диапазоне длин волн вблизи 850 нм. По материалам работы [135]

Для определения показателя преломления n мономеров (1.8), (1.9) вблизи 850 нм использовался рефрактометр ИРФ-454Б2М. Были измерены показатель преломления n_D (на длине волны 589.3 нм) и средняя дисперсия $n_F - n_C$ мономеров (n_F и n_C – показатели преломления вещества на длинах волн 486.1 нм и 656.3 нм соответственно). Затем, с использованием формулы Коши $n(\lambda) = A + B/\lambda^2$, где A и B – константы, λ – длина волны света, была рассчитана дисперсионная зависимость $n(\lambda)$ мономеров и методом экстраполяции найден их показатель преломления вблизи 850 нм. Дисперсионные зависимости этих мономеров даны на Рисунке 1.6, а в Таблице 1.2 представлены сводные данные по их показателям преломления на длинах волн 589.3 и 850 нм, а также средней дисперсии.



а)



б)

Рисунок 1.6 – Дисперсионные зависимости $n(\lambda)$ показателя преломления мономеров гомологических рядов (1.8) (а) и (1.9) (б) вблизи 850 нм. По материалам работы [135]

Таблица 1.2 – Сводные данные по показателям преломления и средней дисперсии мономеров (1.8), (1.9) вблизи 589.3 и 850 нм

Мономер	Степень фторирования	n_D (589,3 нм)	$n_F - n_C$	n (850 нм)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_2-\text{H}$	40%	1.364	0.007	1.359
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_4-\text{H}$	57.1%	1.348	0.006	1.343
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_6-\text{H}$	66.7%	1.344	0.005	1.339
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8-\text{H}$	72.7%	1.339	0.005	1.335
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_4-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$	44.4%	1.388	0.007	1.382
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$	54.5%	1.376	0.006	1.371

Как видно из Рисунка 1.6 и Таблицы 1.2, увеличение степени фторирования приводит к уменьшению показателя преломления мономеров и их средней дисперсии.

С использованием частично фторированных акрилатов были изготовлены различные элементы интегрально – оптических устройств, такие как многомодовые и одномодовые волноводы, оптические разветвители и направленные ответвители, интерферометры Маха-Цендера и др. (см., например, статьи L. Eldada [34, 36, 122, 123]). В то же время, конкретные виды акриловых мономеров, использованных для создания таких элементов, в данных работах не раскрываются, что не позволяет определить их степень фторирования и объективно сравнить их оптические свойства со свойствами фторсодержащих акрилатов, синтезированных другими исследовательскими группами. Конкретные структуры фторсодержащих акриловых мономеров, использованных для создания полимерных волноводов, можно найти, например, в работах автора [135 - 140].

Вопрос о том, какая максимальная степень фторирования может быть достигнута в акриловых мономерах при сохранении высокой полимеризационной активности, имеет важное значение для развития лазерных технологий, направленных на создание полимерных элементов интегрально-оптических устройств, обладающих максимальной оптической прозрачностью в ближней ИК области спектра, минимальным показателем преломления и минимальной материальной дисперсией. В настоящее время работы по синтезу фторсодержащих акриловых мономеров ведутся в США, странах Европейского сообщества, Японии, Республике Корея, а также в России, см. например, каталог продукции фирмы «ПиМ Инвест» [147]. Синтезированные в России альфа-фторакриловые мономеры вида $\text{CH}_2 = \text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{R}_f$, где R_f – перфторированный радикал [137 - 140], имеют степень фторирования 83.3 - 90.9% и рекордно низкий среди акрилатов показатель преломления 1.309 – 1.311 вблизи 850 нм. Коэффициент поглощения этих мономеров составляет 0.01, 0.02 и 0.1 дБ/см в телекоммуникационных областях длин волн вблизи 850, 1300 и 1550 нм соответственно.

1.2.2. Частично фторированные полимеры других типов

Среди других классов фторсодержащих полимерных материалов для интегральной оптики и фотоники, синтезированных к настоящему времени, следует отметить полиимиды [39, 148, 149], поли(ариленэфирсульфиды) и поли(ариленэфирсульфоны) [150, 151], стиролы [152], фторсодержащие силоксаны [153] и полиуретаны [154], а также фторсодержащие гипер-разветвленные дендримеры с управляемой величиной показателя преломления [155, 156].

Коэффициенты затухания света вблизи 1550 нм в некоторых фторполимерах, разработанных ведущими мировыми производителями, представлены в Таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Коэффициенты затухания света во фторполимерных материалах, разработанных ведущими мировыми производителями (по данным работы [34])

Фирма-производитель	Тип полимера (торговая марка)	Коэффициент затухания в области длин волн вблизи 1550 нм, дБ/см
DuPont	Acrylate (Polyguide™)	0.6
Amoco	Fluorinated polyimide (Ultradel™)	1.0
Corning	Halogenated acrylate	0.07
Dow Chemical	Perfluorocyclobutene (XU 35121)	0.25
NTT	Halogenated acrylate	1.7
NTT	Fluorinated Polyimide	0.2
Telephotronics	OASIS	0.1

1.2.3. Полностью фторированные полимеры

Выше был дан анализ оптических свойств частично фторированных мономеров и полимеров с точки зрения их пригодности для создания волноводных элементов интегрально-оптических устройств. Было показано, что увеличение степени фторирования приводит к увеличению оптической прозрачности полимерных материалов в ближней ИК области спектра, уменьшению их показателя преломления n и материальной дисперсии $dn/d\lambda$. Поэтому наиболее перспективными для создания устройств фотоники являются аморфные полностью фторированные гомо- и сополимеры. В этом разделе будет дан анализ оптических свойств перфторированных мономеров и полимеров на их основе, а также метода их синтеза с использованием сверхвысокого давления. Важно подчеркнуть, что перфторированные полимеры для интегральной оптики должны быть аморфными (не поликристаллическими), поскольку наличие наноразмерных кристаллических областей (ламелей) может приводить к значительному затуханию света при его распространении в материале вследствие светорассеяния. В силу этого, большое значение имеет поиск новых аморфных перфторированных полимеров, обладающих максимально высокой оптической прозрачностью, и максимально низкими значениями n и $dn/d\lambda$. Однако синтез таких органических веществ является достаточно сложной задачей химического материаловедения. Причина в том, что многие перфторированные мономеры с трудом вступают в реакцию радикальной полимеризации при обычных условиях вследствие стерических затруднений, обусловленных особенностями их строения.

Впервые о новом классе аморфных перфторированных гомо- и сополимеров на основе галогенированных (в том числе перфторированных) мономеров - диоксолов сообщалось в патенте П. Резника [157]. Расширение этого класса полимеров описано в последующих патентах компании Du Pont [158 – 160].

К началу 2000-х годов в мире было синтезировано значительное количество различных аморфных перфторполимеров, пригодных для создания интегрально-оптических устройств [46, 161 – 167]. В то же время, ассортимент коммерчески производимых и, следовательно, доступных аморфных перфторполимеров весьма ограничен. Такие органические материалы производят только компания DuPont (TeflonAFTM 1600 и TeflonAFTM 2400), Asachi Glass (CytopTM), Solvay (HyflonADTM) и Chromis Technologies (CyclAFlorTM). Это связано со сложным технологическим процессом синтеза, низким выходом полезного продукта и, как следствие, высокой стоимостью таких полимеров.

В России для синтеза аморфных перфторированных гомо- и сополимеров использовался метод сверхвысокого давления, который предполагает проведение реакции радикальной полимеризации мономеров при давлении 10 – 20 тыс. атм. и температуре 50 – 180 °С без использования каких-либо инициаторов. Теоретические основы этого метода были заложены М.Г. Гоникбергом [168] и его последователями в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН [169 - 172]. Технические характеристики оборудования, применяемого для проведения химических реакций при сверхвысоких давлениях, можно найти в книге Д.С. Циклиса [173], а также в работах [169, 170, 174]. Метод позволяет синтезировать полимеры практически из всех известных в настоящее время перфторированных мономеров, в том числе из таких, которые при обычных условиях с большим трудом вступают в реакцию радикальной полимеризации вследствие стерических затруднений. При этом выход полезного продукта может достигать 80% и более. С использованием метода сверхвысокого давления удалось, в частности, впервые синтезировать аморфные гомополимеры перфторстирола [175], гексафторпропилена [169] и перфторизопропилвинилового эфира [176]. Ряд аморфных сополимеров на основе перфторированных диоксолов и виниловых эфиров был впервые синтезирован с использованием метода сверхвысокого давления в работах [177 – 184] при непосредственном участии автора диссертации.

Особенность метода сверхвысокого давления заключается в том, что при давлении более 10 тыс. атм. расстояния между молекулами мономеров уменьшаются настолько, что происходит перекрытие их внешних электронных орбиталей. В результате существенно изменяются условия радикальной полимеризации, снимаются стерические затруднения и повышается скорость синтеза. В Главе 2 диссертации даны оригинальные примеры использования метода сверхвысокого давления для синтеза новых (не описанных ранее) аморфных сополимеров перфторированных диоксолов и виниловых эфиров, обладающих комплексом полезных свойств. Последние результаты исследований в области синтеза фторсодержащих мономеров и полимеров, выполненных за рубежом и в России, можно найти в журналах «Journal of Fluorine Chemistry» (США) и «Фторные заметки» (Россия), которые целиком посвящены химии фтора и его соединений.

1.3. Технологии создания полимерных волноводов для интегральной оптики

К настоящему времени в мире разработаны различные методы формирования оптических волноводов и волноводных элементов интегрально – оптических устройств с использованием фторсодержащих полимерных материалов. Они включают резистивную

УФ фотолитографию, безрезистивную фотолитографию, двухфотонную полимеризацию, штамповку (наноимпринт), лазерную абляцию, 3D печать и др. Ниже дан сравнительный анализ этих методов.

1.3.1. Резистивная УФ фотолитография

Классическая фоторезистивная литография предусматривает создание оптических волноводов из заранее синтезированных полимеров. Согласно этому методу сначала на подложке формируется буферный слой толщиной 3 – 10 мкм из полимера с более низким показателем преломления. Этот слой может создаваться методом центрифугирования из раствора полимера в соответствующем растворителе, вытягиванием из раствора, осаждением полимера и т.п. Далее на буферном слое формируется световедущая пленка из полимера с более высоким показателем преломления. Пленка покрывается фоторезистом, который экспонируется УФ излучением (например, через фотошаблон) и проявляется путем жидкофазного химического травления. Затем через амплитудную маску фоторезиста в световедущей полимерной пленке формируются канальные волноводы, как правило, путем жидкофазного или плазменно-химического травления. После удаления фоторезиста световедущие жилы волноводов заравниваются покрывным слоем из полимера с более низким показателем преломления. При этом в случае использования фторсодержащих полимеров, обладающих низким коэффициентом адгезии, на поверхности подложки могут предварительно создаваться специальные адгезионные слои. Этапы формирования полимерных волноводов методом резистивной УФ фотолитографии представлены на Рисунке 1.7.

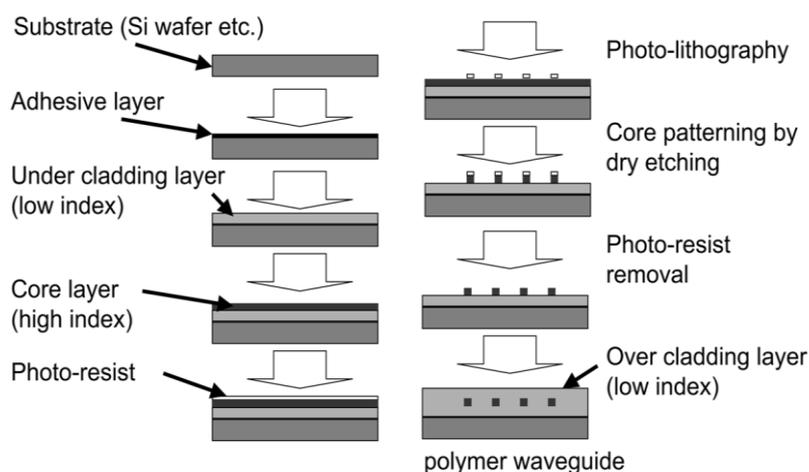


Рисунок 1.7 – Этапы формирования канальных полимерных волноводов на кремниевой подложке с использованием резистивной фотолитографии (по данным работы [82], находящейся в свободном доступе)

Достоинством данного метода является возможность создания оптических волноводов практически из любых линейных (не сшитых) полимеров, в том числе из тех, для синтеза которых необходимо использовать специальные условия, например, повышенную температуру и давление. С использованием данного метода были сформированы волноводы из фторсодержащих полиимидов [82] и акрилатов [37, 185]. Метод позволяет также формировать массивы полимерных волноводов на гибких пластиковых подложках [69].

1.3.2. Безрезистивная фотолитография

Метод безрезистивной фотолитографии основан на том, что многие фторсодержащие мономеры, из которых формируются полимерные волноводы, обладают высокой активностью в процессе радикальной фотополимеризации, активируемой УФ излучением. Фактически, такие мономеры и композиции на их основе сами по себе являются негативными фоторезистами. Схема формирования полимерных волноводов на подложке с использованием данного метода приведена на Рисунке 1.8 (по данным работы [186], имеющейся в свободном доступе).

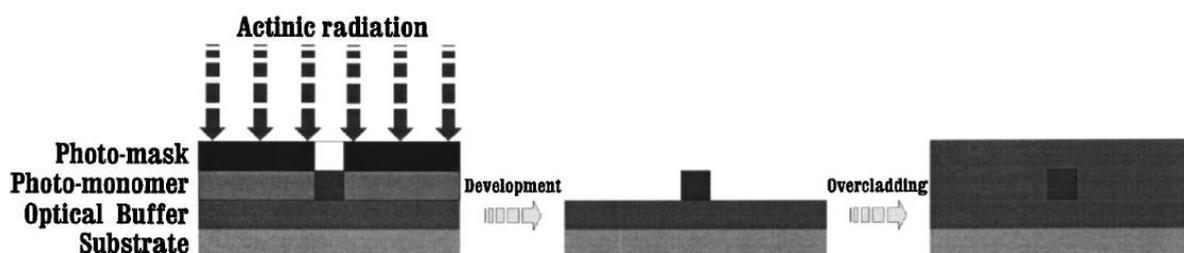


Рисунок 1.8 – Этапы формирования полимерных волноводов методом безрезистивной фотолитографии (по данным работы [186])

Сначала на подложке формируется буферный слой из полимера с более низким показателем преломления. Затем на буферный слой наносится способная к фотополимеризации композиция, представляющая собой, как правило, смесь мономеров с добавлением фотоинициатора. Композиция освещается УФ светом через фотошаблон (кварцевая пластина, покрытая слоем хрома, в котором вскрыт соответствующий рисунок), полимеризуется и затвердевает под свободными от хрома участками фотошаблона, образуя световедущие жилы волноводов с более высоким показателем преломления. Композиция под закрытыми хромом участками фотошаблона при этом не полимеризуется и может быть удалена с использованием соответствующего растворителя.

После этого световедущие жилы волноводов зарращаются покровным слоем из полимера с более низким показателем преломления. Разновидностью данного метода является метод прямого лазерного рисования волноводов, который предполагает фотоотверждение композиции и формирование световедущих жил волноводов под действием сфокусированного лазерного луча, который засвечивает композицию, двигаясь по заданной программе.

1.3.3. Двухфотонная фотолитография

Двухфотонная фотолитография является методом формирования полимерных волноводов, в основе которого лежит двухфотонное поглощение – нелинейный процесс, при котором возникают свободные радикалы, запускающие реакцию радикальной полимеризации композиции. Обычно реакция инициируется фемтосекундным ИК лазерным пучком ($\lambda = 740 - 850$ нм), сфокусированным в объем композиции [187 – 192]. Достоинством данного метода является то, что полимер остается прозрачным для основного ИК излучения, что позволяет печатать трехмерные объекты сквозь уже сформированные слои. Вследствие нелинейности процесса, полимеризация происходит лишь в малом объеме вблизи фокуса лазерного пучка, где концентрация образовавшихся свободных радикалов превышает критическую величину. В совокупности с пороговостью процесса это дает возможность формировать полимерные волноводы с разрешением лучше дифракционного предела. В настоящее время с использованием метода двухфотонной фотолитографии достигнуто пространственное разрешение на уровне 0.1 мкм [188].

Возможность получения полимерных элементов сверхмалого размера (вокселей) методом двухфотонной фотолитографии и отличие этого метода от однофотонной УФ фотополимеризации иллюстрируется диаграммой на Рисунке 1.9а. Как видно из этого рисунка, при однофотонной полимеризации отверждение композиции происходит во всем пространстве, в котором распространяется актиническое УФ излучение. В случае двухфотонной полимеризации отверждение композиции протекает только в небольшой области вблизи фокуса лазерного луча. С использованием данного метода были сформированы, например, т.н. «подвешенные» волноводы, см. Рисунок 1.9б (по данным работы [187]).

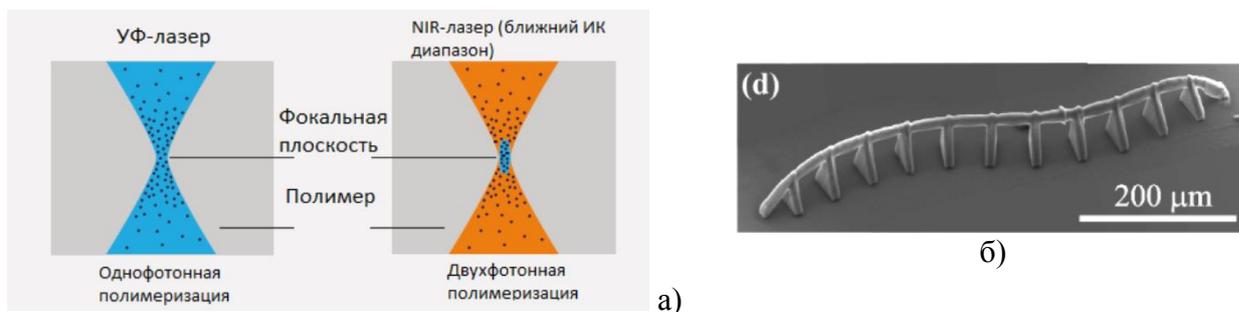


Рисунок 1.9 – (а) Сравнение методов однофотонной (слева) и двухфотонной (справа) фотолитографии. Синим цветом обозначена область, в которой формируется полимерный материал. (б) Фотография «подвешенных» полимерных волноводов, изготовленных методом двухфотонной фотолитографии под действием лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 740$ нм (по материалам работы [187], находящейся в свободном доступе)

1.3.4. Изготовление полимерных волноводов методом штамповки

Одним из способов создания полимерных волноводов, который допускает масштабирование и перспективен для массового производства интегрально – оптических устройств, является метод штамповки (импринта) [193 – 197]. Этот метод является экономичной альтернативой для достаточно дорогого метода УФ фотолитографии. Две схемы формирования волноводов с использованием метода штамповки иллюстрируются на Рисунке 1.10 (по данным работы [193]).

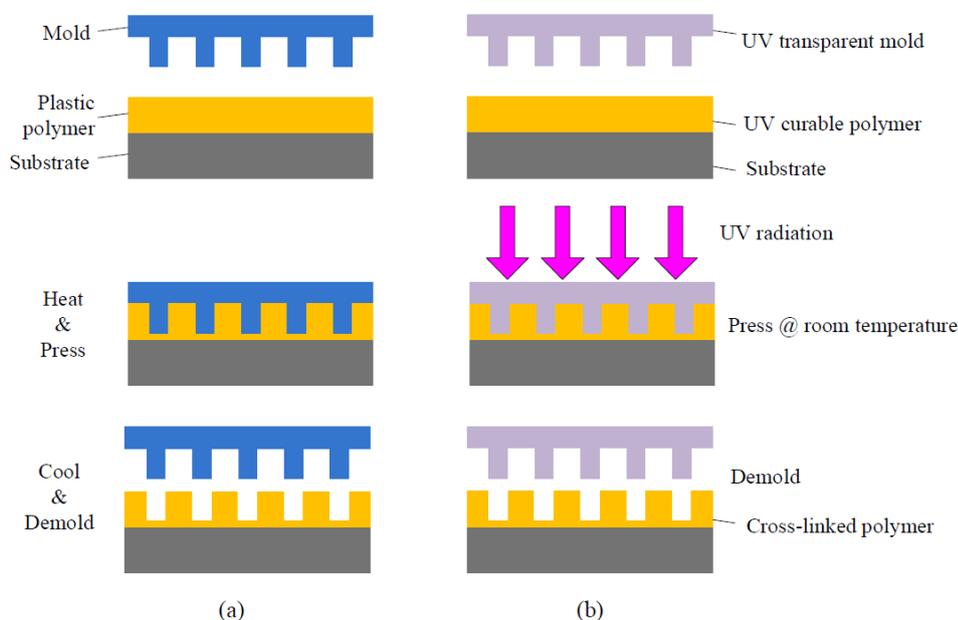


Рисунок 1.10 – Схема формирования полимерных волноводов с использованием метода наноимпринта (по данным работы [193], находящейся в открытом доступе). а) Штамповка волноводов в полимерном материале, нагретом до температуры стеклования. б) Формирование волноводов из жидкой композиции с использованием мастер-штампа

С использованием специального мастер-штампа, изготовленного из твердого материала методом оптической или электронной литографии, в световедущей полимерной пленке делается реплика. Для этого штамп вдавливается в полимерную пленку, предварительно нагретую до температуры, близкой к температуре стеклования полимера, при которой он переходит в вязкотекучее состояние, см. Рисунок 1.10а. После остывания и отверждения полимерного материала мастер-штамп удаляется. Разновидностью данного метода является формирование волноводов в жидкой, способной к фотополимеризации композиции с последующим ее отверждением под действием УФ актинического излучения, см. Рисунок 1.10б. С использованием метода штамповки могут быть изготовлены полимерные волноводные структуры с размерами от сотен нанометров до сотен микрометров [193 - 196] из различных полимерных материалов, например, из полидиметилсилоксана [197].

1.3.5. Изготовление полимерных волноводов методом лазерной абляции

Формирование полимерных волноводов с использованием метода лазерной абляции осуществляется следующим образом. Сначала на подложке формируется буферный слой из полимера с более низким показателем преломления (как правило, методом центрифугирования из раствора с последующим УФ отверждением). После этого на буферный слой наносится световедущая пленка из полимера с более высоким показателем преломления. Под действием интенсивного сфокусированного лазерного излучения происходит селективное удаление материала световедущего и буферного слоев (лазерная абляция), что приводит к формированию световедущих жил канальных полимерных волноводов. После этого сформированная структура зарастивается покровным полимерным слоем с более низким показателем преломления. Схема, иллюстрирующая этапы формирования полимерных волноводов на поверхности печатной платы FR4 с использованием лазерной абляции приведена на Рисунке 1.11 (см. [198], материал в свободном доступе).

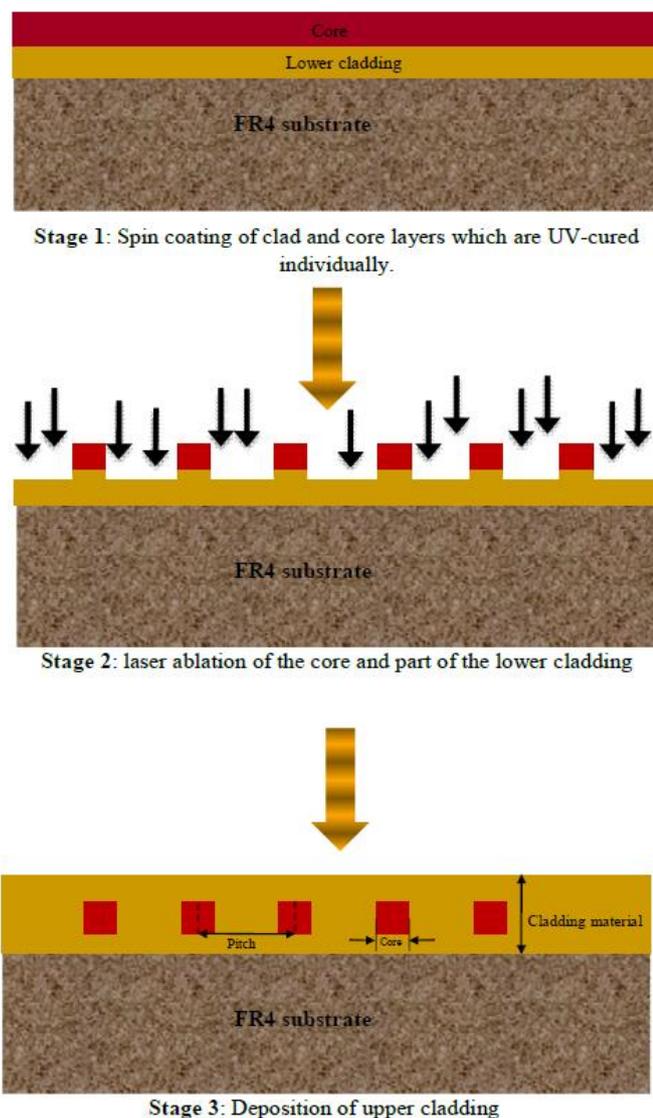


Рисунок 1.11 – Схема формирования полимерных волноводов на поверхности печатной платы FR4 методом лазерной абляции (по данным работы [198]). Этап 1 – Создание на плате буферного слоя из полимера с низким показателем преломления. Создание на буферном слое световедущей пленки из полимера с более высоким показателем преломления. Этап 2 – Селективное удаление материала световедущего и буферного слоев путем лазерной абляции. Этап 3 – Заращивание световедущих жил волноводов покровным слоем из полимера с более низким показателем преломления

Обычно для абляции полимеров используют эксимерные лазеры ArF (длина волны $\lambda = 193$ нм) и KrF ($\lambda = 248$ нм) [199 - 203]. В то же время, Nd:YAG лазер с длиной волны $\lambda = 355$ нм [198] и CO₂ лазер с $\lambda = 10.6$ мкм [204] также могут применяться с целью создания полимерных волноводов. Так, при использовании Nd:YAG лазера ($\lambda = 355$ нм, диаметр гауссова пучка 25 мкм, длительность импульса 60 нс, частота 10 КГц, средняя мощность 0.15 Вт) в акриловом фотополимере Truemode™ были сформированы многомодовые каналные волноводы с прямоугольной формой световедущей жилы 45 x 45 мкм [198]. Основной проблемой при формировании волноводов методом лазерной

абляции является достижение достаточной гладкости боковых стенок световедущей жилы, что необходимо для минимизации потерь света при его распространении по волноводу, обусловленных светорассеянием на дефектах, расположенных на границе жила – оболочка.

1.3.6. Формирование полимерных волноводов методом 3D печати

Метод 3D печати заключается в формировании волноводов путем осаждения на подложку пиколитровых капель раствора полимера в соответствующем растворителе через пьезоэлектрическую головку, см. Рисунок 1.12 (по данным работы [205], находящейся в свободном доступе).

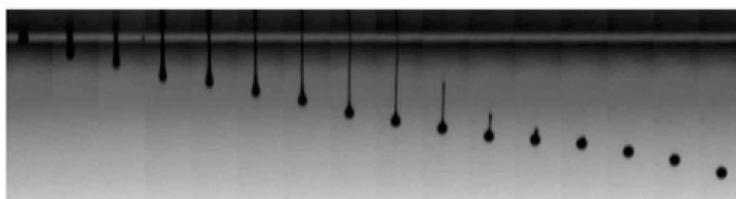


Figure 5. Sequence of photographs showing the drop formation process using a piezoelectric printhead of a hybrid organic-inorganic ink with a small amount of polymeric additive. The time interval between two adjacent frames is 5 μ s.

Рисунок 1.12 – Фотография, демонстрирующая процесс образования капель раствора полимера, выходящих из дюзы печатающей головки [205]

На Рисунке 1.13а изображены световедущие структуры, полученные методом 2D печати, а на Рисунке 1.13б приведена фотография, демонстрирующая распространение оптического излучения с длиной волны 633 нм в полимерном волноводе, сформированном на стеклянной подложке данным методом. Как видно из Рисунка 1.13а, при большом расстоянии между каплями формируется прерывистый волновод (а) или волновод с непостоянной шириной (b). Волноводы с переменной шириной могут образовываться также при слишком малом расстоянии между каплями (d). Для формирования волноводов с постоянной шириной и толщиной методом 3D печати следует правильно выбирать и точно поддерживать условия и скорость формирования капель с использованием печатающей головки.

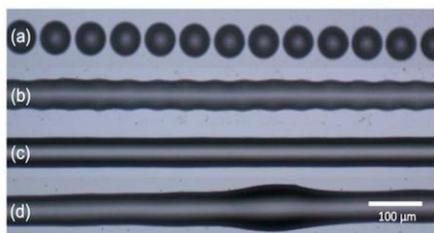


Figure 8. Droplets deposited along a line with decreasing distance between adjacent drops (from a to d) showing different behaviours: (a) isolated dots; (b) line with rounded contour; (c) line with straight contour and (d) line bulging.

а)

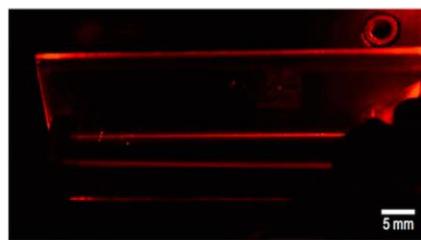


Figure 12. Inkjet printed hybrid organic-inorganic UV-cured planar waveguide deposited on a glass substrate. The 633 nm light propagates from right to left through the waveguide.

б)

Рисунок 1.13 – (а) Полимерные световедущие структуры, полученные методом 2D печати. (б) Распространение света с длиной волны 633 нм в полимерном волноводе, сформированном на стеклянной подложке (по данным работы [205])

Достоинство метода 3D печати состоит в том, что с его помощью можно формировать волноводы из заранее синтезированных полимерных материалов, в том числе таких, которые с большим трудом полимеризуются при обычных условиях. Недостатком является не очень высокая производительность данного метода, а также недостаточная разрешающая способность, которая определяется размером капли, выходящей из дюзы. При уменьшении размера выходного сопла пьезоэлектрической дюзы можно будет уменьшить объем капли до размеров вокселя и тем самым повысить разрешение данного метода.

Технология 3D печати может найти широкое применение для формирования волноводов из аморфных перфторированных полимерных материалов, поскольку она является практически безотходной. Последнее особенно важно ввиду относительно высокой стоимости перфторполимеров по сравнению с их углеводородными аналогами.

1.3.7. Формирование полимерных волноводов с градиентным профилем показателя преломления методом инъекции

Представленный в работах [206, 207] метод, названный авторами «Mosquito technique», позволяет формировать трехмерные полимерные волноводы с градиентным профилем показателя преломления на различных подложках без использования фотомасок. Суть метода заключается в следующем. Сначала на подложку наносится слой жидкого мономера с более низким показателем преломления n_1 . Жидкий мономер с более высоким показателем преломления n_2 заправляется в шприц, оснащенный иглой и микродозатором. Этот мономер вводится из шприца через иглу непосредственно в объем мономера с показателем преломления n_1 , перемещаясь в нем в горизонтальном и

вертикальном направлении по заданной программе и формируя трек цилиндрической формы. Поскольку и мономер с показателем преломления n_1 (для оболочки волновода), и мономер с показателем преломления n_2 (для световедущей жилы) находятся в жидком состоянии, их взаимная диффузия приводит к плавному изменению показателя преломления на границе жила – оболочка. После освещения образца актиническим светом мономеры полимеризуются и отверждаются, при этом сформированная трехмерная волноводная структура «замораживается».

С использованием этого метода были сформированы как многомодовые градиентные волноводы с диаметром световедущей жилы $D = 50$ мкм, так и одномодовые волноводы с $D = 10$ мкм [207].

1.4. Разработка и создание полимерных интегрально – оптических устройств

В настоящее время полимерные материалы используются для формирования различных элементов интегрально – оптических устройств. Так, с использованием фторсодержащих полимеров были изготовлены одномодовые и многомодовые оптические волноводы, волноводные разветвители и направленные ответвители, высокоскоростные модуляторы и переключатели, частотно - селективные волноводные брэгговские фильтры, оптические мультиплексоры – демultipлексоры, а также световедущие оптические волокна для телекоммуникационных приложений [29, 38, 41, 208 - 217]. Некоторые из этих элементов и устройств коммерциализированы и представлены на рынке оптических устройств и приборов.

Одной из важных особенностей интегрально - оптических систем связи, которая в принципе не может быть реализована в электрических межсоединениях на основе металлических проводников, является возможность использования пересекающихся волноводов для передачи оптических сигналов, распространяющихся в различных направлениях. На Рисунке 1.14 даны примеры массивов полимерных волноводов, пересекающихся под углами 90, 60, 45 и 30 град. (по данным работы [214]). Данная особенность позволяет расширить функциональные возможности выбора архитектуры полимерных оптических межсоединений и увеличить степень интеграции волноводов на подложке.

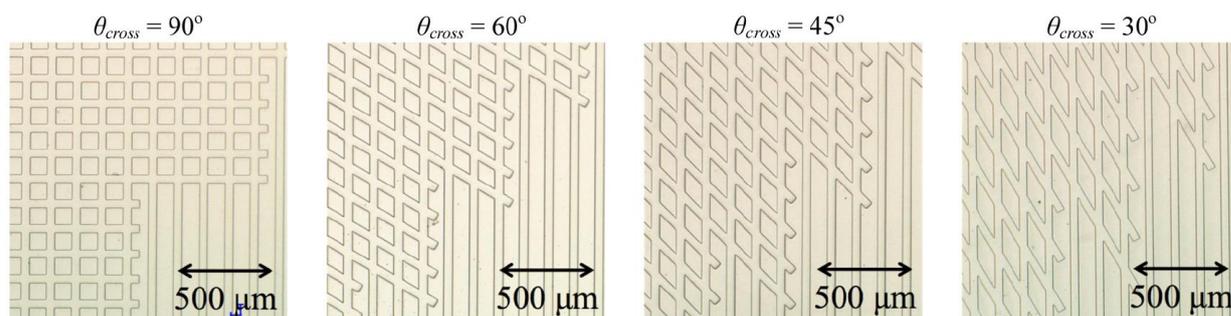


Рисунок 1.14 – Пересекающиеся под углом массивы волноводов, изготовленных из полимерных материалов методом импринта (по данным работы [214], находящейся в свободном доступе)

1.5. Оптические шины передачи данных на печатных платах на основе массивов полимерных волноводов

Одним из важных направлений интегральной оптики, которое активно развивается в настоящее время, является создание оптоэлектронных печатных плат с интегрированной в них высокоскоростной оптической шиной передачи данных на основе массивов полимерных волноводов. Важность этого направления обусловлена все возрастающими требованиями к скорости передачи и обработки данных в микропроцессорных вычислительных системах (ЭВМ).

Микропроцессорные вычислительные системы создаются путем объединения большого числа сверхбольших интегральных схем (СБИС), выполняющих различные функции (микропроцессоры, схемы памяти, схемы управления и коммутации, управления вводом-выводом и др.), в один модуль с помощью электрической шины передачи данных на печатной плате и соединения модулей посредством кросс-плат. При этом данные между СБИС передаются электрическими сигналами по массивам металлических проводников, интегрированных в плату. Быстродействие микропроцессорной вычислительной системы в целом зависит от быстродействия входящих в ее состав СБИС, а также от скорости обмена информацией между ними. При этом коммуникационная шина передачи данных, объединяющая процессоры, память и системы ввода-вывода, является одним из ключевых элементов ЭВМ.

Наиболее важными параметрами шины передачи данных (интерконнекта) являются пропускная способность (ширина полосы пропускания BW) и потребляемая мощность. Интерконнект является сложной иерархической системой и состоит из подсистем коммуникаций: внутри процессорного ядра (передача данных на расстояния порядка 1 мм), между ядрами и памятью на процессорном кристалле (до 1 см), между процессорами

на вычислительном узле (печатная плата, на расстояния до 50 см), в модуле между печатными платами (кросс-панель, до 100 см), между модулями в стойке (1 – 3 м) и между стойками (10 – 100 м). Необходимые скорости передачи данных на каждой из этих ступеней, а также ограничения на потребляемую мощность, существенно зависят от конкретной архитектуры вычислительной системы.

Коммуникационные среды, основанные на электрических линиях связи, существенно ограничены по быстродействию и параллелизму вследствие принципиальных физических ограничений, которые наиболее сильно проявляются при частотах более 10 ГГц. В силу этого в настоящее время в мире считается перспективным переход на оптические линии связи на всех уровнях иерархии, в частности, на печатных платах. Это предполагает создание на печатной плате, помимо электрической шины на основе металлических проводников, дополнительной высокоскоростной оптической шины, состоящей из массивов полимерных световодов. Основными преимуществами оптических межсоединений для высокоскоростной передачи информации в микропроцессорных вычислительных системах являются следующие:

- существенное уменьшение временных задержек (оптические сигналы распространяются со скоростью света);
- ширина полосы пропускания среды практически не ограничена – до 100 ГГц и более на канал. Скорость передачи оптических данных по одному каналу определяется только скоростными характеристиками источника света и фотоприемника;
- для увеличения информационной емкости канала можно использовать методы частотного мультиплексирования (WDM);
- фотоны не взаимодействуют друг с другом, в силу этого можно минимизировать взаимные наводки соседних каналов и внешние воздействия, а также использовать пересекающиеся волноводы, что расширяет возможности разработки архитектуры оптических межсоединений;
- меньше проблем с рассеиваемой в тепло мощностью, тепловыделение не увеличивается с длиной соединений;
- нет проблем с согласованием импедансов линий и нагрузок;
- при помощи оптических технологий можно реализовать трехмерные межсоединения большого числа СБИС;

- оптическую связь можно применять на всех уровнях иерархии межсоединений (кремниевые волноводы на СБИС, полимерные волноводы на печатной плате, оптические волокна для связей между платами и стойками).

Преимущество оптических межсоединений состоит также в том, что для увеличения скорости передачи данных не требуется принципиально изменять архитектуру линий, как это делается для электрических соединений. В то же время, необходимость использования для оптических межсоединений дополнительных элементов (оптических приемопередатчиков) приводит к усложнению конструкции и неизбежному росту как стоимости, так и потребляемой мощности. Решению данной проблемы может способствовать создание т.н. «сквозных» оптических межсоединений на всех уровнях иерархии без оптико – электронных преобразователей. Такие межсоединения включают кремниевые волноводы на чипе, полимерные волноводы на печатной плате и кварцевые оптические волокна для связи между платами и стойками. Подход к созданию высокоскоростных оптических шин передачи данных на основе «сквозных» оптических каналов предусматривает:

- оптические межсоединения на кристалле (процессорном ядре) и между ядрами с использованием волноводов со световедущей жилой из кремния и оболочкой из окиси кремния. Поскольку кремниевые волноводы прозрачны в телекоммуникационной области длин волн вблизи 1550 нм, именно этот спектральный диапазон представляется оптимальным для «сквозных» межсоединений;

- оптические межсоединения между процессорами на печатной плате и между дочерними платами на кросс - панели на основе фторполимерных волноводов. При этом концепция «сквозных» межсоединений предполагает, что полимерные волноводы на печатной плате состыкованы непосредственно с кремниевыми волноводами на чипе. Напомним, что углеводородные полимерные материалы имеют значительное поглощение вблизи 1550 нм. Поэтому для уменьшения оптических потерь и тепловыделения в оптической шине должны использоваться фторсодержащие полимеры, обладающие повышенной оптической прозрачностью и низким поглощением в этом диапазоне спектра;

- соединения между модулями в стойке и между стойками реализуются с помощью жгутов оптических волокон, состыкованных с полимерными волноводами на печатной плате. Такие волокна также обладают максимальной оптической прозрачностью вблизи 1550 нм.

В настоящее время оптоволоконные межсоединения между стойками в ЭВМ уже реализованы. Следующим этапом является развитие технологии волноводных межсоединений на печатных платах, см. публикации [218 - 246]. Поскольку современные

печатные платы, в том числе используемые в персональных компьютерах, представляют собой стекловолоконную основу с полимерным наполнителем, полимерные оптические волноводы хорошо согласуются с материалом печатных плат. При этом фторсодержащие полимеры имеют дополнительные преимущества в силу того, что они обладают очень низкими диэлектрическими потерями (современные СВЧ платы, например, изготавливаются из полностью фторированного поликристаллического полимерного материала – политетрафторэтилена). Что касается аморфных перфторированных полимеров, то помимо уникальных оптических свойств (высокая прозрачность, низкий показатель преломления, низкая материальная дисперсия), они обладают также отличными электрическими свойствами, что делает их оптимальными материалами для изготовления оптоэлектронных печатных плат. Так, аморфный полностью фторированный пластик TeflonAF™ 2400 (см. Рисунок 1.4) имеет наименьшую среди всех известных твердых полимеров диэлектрическую проницаемость $\epsilon = 1.89$, низкий тангенс диэлектрических потерь 8×10^{-5} (при 100 МГц) и высокое напряжение пробоя 20 кВ/мм [121].

Для создания оптических межсоединений на печатных платах (например, на платах FR4 или СВЧ платах), работающих в «датакоммуникационном» диапазоне длин волн вблизи 850 нм, могут быть использованы многомодовые волноводы, изготавливаемые из углеводородных полимеров, например, силоксанов OE-4140 и OE-4141 производства компании Dow Corning [126] или эпоксидных материалов EpoCore и EpoClad производства фирмы Micro Resist Technology GmbH [222]. Такие волноводы имеют поперечный размер 50×50 мкм и затухание на уровне 0.05 – 0.25 дБ/см на длине волны $\lambda = 850$ нм. Однако, коэффициент затухания таких волноводов увеличивается на порядки при переходе к телекоммуникационным диапазонам спектра вблизи 1300 и 1550 нм. Многомодовые полимерные волноводы с встроенными в них торцевыми зеркалами, расположенными под углом 45 град. к направлению распространения волноводной моды, и полимерными микролинзами могут быть использованы для передачи оптических сигналов от платы к плате и для стыковки волноводов с микролазерами (например, лазерами с вертикальным выводом излучения VCSEL) и фотоприемниками, расположенными в плоскости печатной платы. При этом типичные оптические потери на каждом зеркале не превышают 1 дБ. Схема, поясняющая принцип работы полимерных оптических межсоединений на печатной плате, представлена на Рисунке 1.15 (по данным статьи [246], находящейся в открытом доступе).

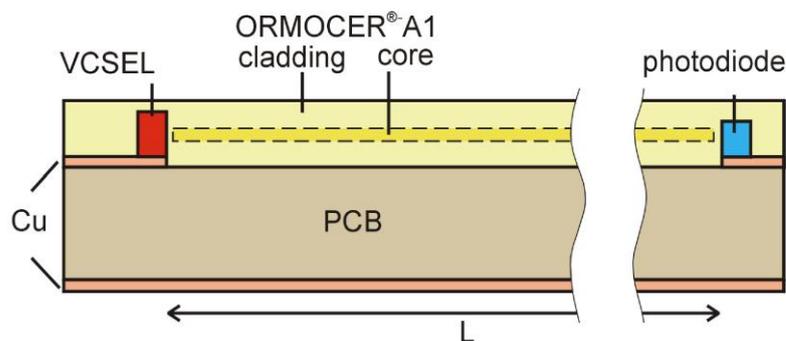


Рисунок 1.15 – Схема оптических межсоединений на печатной плате. PCB – печатная плата, VCSEL – лазер с вертикальным выводом излучения, photodiode – фотоприемник, core – полимерная световедущая жила волновода, cladding – оболочка волновода

На Рисунке 1.16 дана схема оптических волноводных межсоединений на печатной плате со встроенными в них, расположенными под углом 45 град. к плоскости платы микрзеркалами, осуществляющими поворот оптического излучения на 90 град.

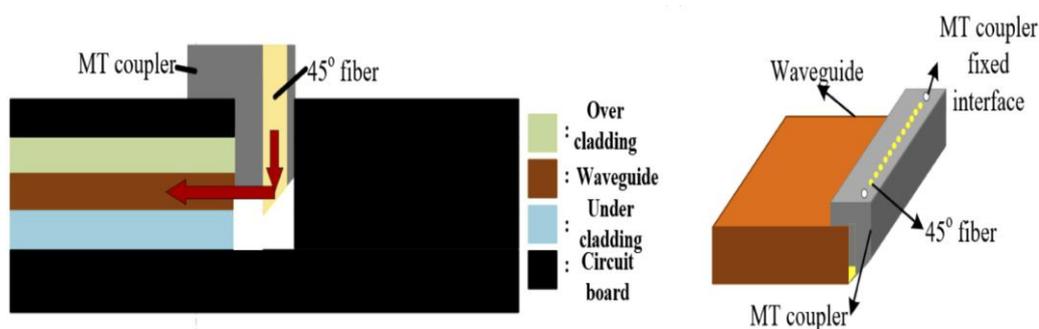


Рисунок 1.16 – Схема оптических волноводных межсоединений на печатной плате с 45 град. торцевыми зеркалами (по данным статьи [226], находящейся в свободном доступе)

При этом для снижения оптических потерь при вводе оптического излучения из микролазера в полимерный волновод и вывода его из волновода в фотоприемник, могут использоваться фокусирующие пластиковые микролинзы, Рисунок 1.17.

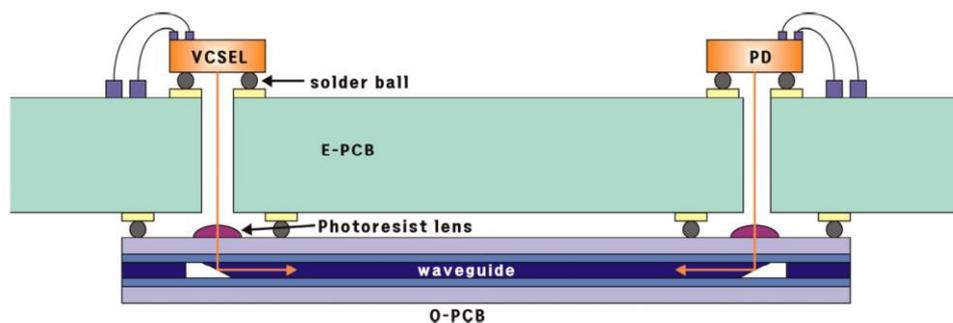


Рисунок 1.17 – Схема оптических волноводных межсоединений на печатной плате с 45 град. зеркалами и фокусирующими пластиковыми линзами (по данным статьи [236], находящейся в свободном доступе)

На Рисунке 1.18 приведена фотография поперечного сечения массива многомодовых полимерных волноводов, изготовленных из полидиметилсилоксана на оптоэлектронной печатной плате. Световедущие жилы волноводов имеют квадратную форму в сечении размером 40×40 мкм, расстояние между жилами составляет 250 мкм.

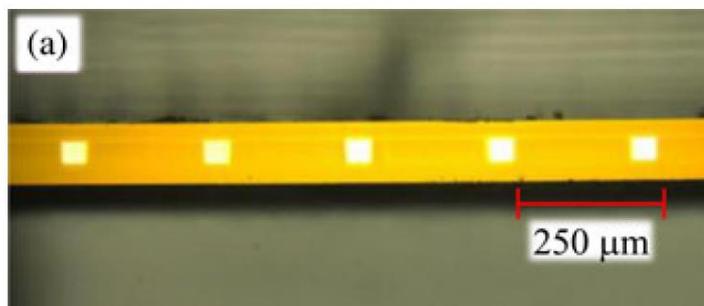


Рисунок 1.18 – Фотография массива полимерных волноводов на печатной плате. Вид с торца. По данным статьи [220], находящейся в свободном доступе

На Рисунке 1.19 показана фотография массива одномодовых полимерных волноводов, изготовленных с использованием метода *Mosquito technique* (см. раздел 1.3.7) из материалов *OrmoClad* и *OrmoCore* с показателями преломления 1.521 и 1.527 соответственно (на длине волны 1550 нм). Световедущие жилы волноводов имеют круглую форму в поперечном сечении диаметром 10.7 мкм, расстояние между волноводами составляет 50 мкм [238].

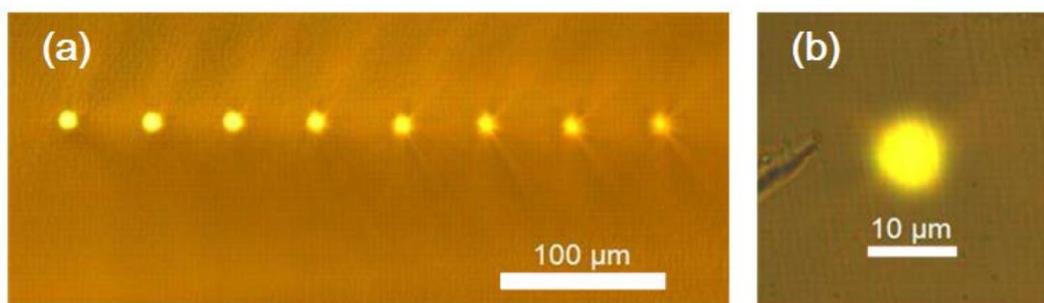


Рисунок 1.19 – (а) Фотография массива одномодовых полимерных волноводов. (б) Увеличенная фотография одного из волноводов в массиве. Вид с торца. Световедущие жилы волноводов имеют диаметр 10.7 мкм, расстояние между ними 50 мкм. По данным работы [238], имеющейся в свободном доступе

Анализ научных публикаций показывает, что работы в области создания высокоскоростных оптоэлектронных печатных плат в настоящее время ведут все основные мировые производители микропроцессорных вычислительных систем, включая компании Intel и IBM (США).

1.6. Мировые промышленные компании и университеты, проводящие исследования в области фторполимерной интегральной оптики

Разработка интегрально – оптических устройств и световедущих волокон для высокоскоростных межсоединений на основе фторсодержащих полимерных материалов ведется в настоящее время во многих промышленных компаниях, таких как:

- Research Center, Asahi Glass Co., Ltd., Japan [88, 247, 248];
- Samsung Electronics Co., Ltd., Korea [85];
- France Telecom-CNET/DTD, Bagnaux, France [124];
- ChemOptics Inc., Korea;
- Hitachi Chemical Co., Ltd, Polymer Photonics Department, Ibaraki, Japan [82];
- Electronics and Telecommunications Research Institute, Taejon, Korea;
- NTT Photonics Laboratories, Nippon Telegraph and Telephone Corporation, Kanagawa, Japan;
- Photonics Technology Laboratory, Institute of Micro Engineering and Nanoelectronics, Universiti Kebangsaan, Malaysia;
- Xyratex Technology Ltd, Hampshire, UK;
- IBM Research - Zurich, Switzerland;
- Polymer Photonics Department, Hitachi Chemical Co., Ltd, Japan.

Исследования в области фторполимерной фотоники проводятся также в ряде ведущих мировых университетов и институтов:

1. Department of organic & polymeric materials, Tokyo institute of technology, Tokyo, Japan.
2. Institute of Microelectronics, National Center for Scientific Research, Athens, Greece [76].
3. Department of Electronics, Technological and Educational Institute of Pireaus, Greece.
4. Department of Materials Science, University of Patras, 26504 Rio Patras, Greece.
5. School of Electrical Engineering and Graduate School of Cogno-Mechatronics Engineering, Pusan National University, Korea [37].
6. National University, 30 Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Pusan (Busan) 609-735, Korea.

7. Kwangju Institute of Science and Technology, Department of Materials Science and Engineering. Kwangju, Korea.
8. Department of Materials Science & Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA [249].
9. Lab for Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry, Jilin University, People's Republic of China [77].
10. Ingénierie et Architectures Macromoléculaires, Institut Charles Gerhardt, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, France.
11. Dept. of Microelectronics, Czech Technical University, Prague, Czech Republic.
12. Institute of Chemical Technology, Prague, Czech Republic.
13. Hannover Centre for Optical Technologies, Leibniz Universität Hannover, Germany.
14. University of Dortmund, Faculty of Electrical Engineering and Information Technology, Dortmund, Germany.
15. School of Physics and Astronomy, University of Southampton, Southampton, UK.
16. H.F. Mark Polymer Research Institute, Polytechnic University, 6 MetroTech Center, New York, USA.
17. Мичиганский технологический университет, США [250].
18. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden [155, 251].
19. ETH Zurich (Швейцарская высшая техническая школа Цюриха) [252].
20. Department of Chemical Engineering, Yonsey University, Seoul, Korea [80].
21. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия [169 - 172].
22. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия [137 - 140].
23. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия [253].
24. Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики [254].

25. Department of Materials Science & Engineering, University of Washington, Seattle, USA [67].

26. Institute of Innovative Research, Tokyo, Japan [38].

27. School of Optoelectronic Engineering and Instrumentation Science, Dalian University of Technology, China [193].

28. Department of Chemistry and MSU Advanced Composites Institute, Mississippi State University, USA [255].

Проведенный анализ показывает, что создание новых аморфных фторсодержащих полимерных материалов, обладающих улучшенным комплексом полезных свойств, и развитие лазерных технологий формирования оптических межсоединений на основе таких материалов является одним из важных научных направлений в развитии современной интегральной оптики.

Заключение к Главе 1

В Главе 1 рассмотрено современное состояние и перспективы развития интегральной оптики с использованием частично и полностью фторированных полимерных материалов. Показано, что фторполимеры обладают важными преимуществами по сравнению со своими углеводородными аналогами, способны к пленкообразованию и являются перспективными для изготовления интегрально – оптических устройств, работающих в телекоммуникационных областях спектра. К таким преимуществам относятся более высокая оптическая прозрачность, более низкий показатель преломления и меньшая материальная дисперсия, высокие температуры стеклования и деструкции, химическая стойкость, устойчивость к повышенной температуре (отсутствие пожелтения) и влажности. Дан обзор фторсодержащих полимеров различного типа, созданных в мире к настоящему моменту. Рассмотрены различные методы формирования фторполимерных волноводов, а также области их использования в высокоскоростных фотонных устройствах, включая оптические шины передачи данных на печатных платах для микропроцессорных вычислительных систем.

Определены основные требования, которым должны удовлетворять органические материалы для создания интегрально-оптических устройств, работающих в телекоммуникационных областях спектра. К таким требованиям относятся:

- высокая оптическая прозрачность вблизи 850, 1300 и 1550 нм, что подразумевает как низкий коэффициент поглощения, так и низкое рэлеевское рассеяние в полимерном материале;
- более низкий и более высокий показатель преломления для формирования оболочки и световедущей жилы волноводов соответственно;
- низкая материальная дисперсия;
- низкое двулучепреломление;
- высокая температура стеклования T_g (желательно выше 200 °С);
- высокая температура деструкции T_d (желательно выше 380 °С);
- высокая химическая и временная стабильность;
- способность к пленкообразованию и обработке, технологичность (растворимость в органических растворителях, хорошая адгезия к различным подложкам, способность к фотополимеризации и т.д.).

Следует подчеркнуть, что ассортимент коммерчески производимых и, следовательно, доступных фторсодержащих мономеров и полимеров, удовлетворяющих перечисленным выше требованиям, в настоящее время ограничен. Это делает актуальным исследование в области синтеза новых (не описанных ранее) фторсодержащих мономеров, аморфных перфторированных гомо- и сополимеров, обладающих улучшенным комплексом полезных свойств. Практические подходы к синтезу таких материалов на основе перфторированных диоксолов и виниловых эфиров с использованием метода сверхвысокого давления рассмотрены в Главе 2 диссертации.

ГЛАВА 2. Новые оптические материалы для фотоники на основе аморфных перфторированных полимеров, полученных при сверхвысоком давлении. Синтез и исследование оптических свойств

Синтез аморфных перфторированных гомо- и сополимеров при сверхвысоком давлении имеет ряд важных преимуществ по сравнению с обычными методами синтеза в растворах или эмульсиях. Во-первых, он проводится «в массе», т.е. без использования каких-либо растворителей, поэтому не приводит к жидким отходам, которые необходимо утилизировать. Во-вторых, он не требует использования дорогостоящих инициаторов радикальной полимеризации. При этом выход полезного продукта может достигать 80% и более. В-третьих, полимеризация при сверхвысоком давлении (10 – 16 тыс. атм.) и температуре 100 – 170 °С позволяет синтезировать сополимеры даже из тех перфторированных мономеров, которые при обычных условиях с трудом вступают в реакцию радикальной полимеризации вследствие стерических затруднений. Таким образом, метод сверхвысокого давления является практически безотходной и эффективной «зеленой» технологией создания новых перфторполимерных соединений.

В данной главе на примерах гомо- и сополимеризации мономеров - диоксоланов и виниловых эфиров вида $CF_2=CF-O-R_f$, где R_f – перфторированный радикал, продемонстрированы возможности метода сверхвысокого давления по синтезу новых (не описанных ранее) аморфных перфторированных полимеров, обладающих высокой оптической прозрачностью, сверхнизким показателем преломления n и малой материальной дисперсией $dn/d\lambda$ в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 850, 1300 и 1550 нм. Так, автором впервые был получен аморфный гомополимер перфторизопропилвинилового эфира путем радикальной полимеризации при давлении 1200 МПа и температуре 150 °С без использования каких-либо инициаторов.

Также экспериментально продемонстрировано, что обработка дифторидом ксенона приводит к фтордекарбоксилированию нестабильных концевых $-(C=O)-OH$ групп в перфторполимерах, что ведет к стабилизации полимеров и увеличению их оптической прозрачности в ближнем ИК диапазоне.

Синтезированные новые гомо- и сополимеры способны к пленкообразованию, обладают низким двулучепреломлением, высокой температурой деструкции и пригодны для создания различных элементов интегрально-оптических устройств. Они могут быть использованы, например, в качестве оболочки оптических волноводов из частично фторированных акриловых полимеров, имеющих более высокий n , а также в качестве оболочки оптических кварцевых волокон.

2.1. Синтез аморфных перфторированных гомо- и сополимеров диоксоланов и виниловых эфиров при сверхвысоком давлении без использования инициаторов

Для синтеза новых оптических материалов на основе аморфных гомо- и сополимеров применялись перфторированные мономеры – диоксоланы и виниловые эфиры производства российской научно-производственной компании «ПиМ-Инвест». На Рисунке 2.1 представлены структуры диоксоланов, а на Рисунке 2.2 – структуры виниловых эфиров, использованных для создания таких продуктов. Отметим, что многие из перфторированных эфиров, представленных на Рисунке 2.2 (например, перфторизопропилвиниловый эфир E2, см. Рисунок 2.2б), обладают невысокой полимеризационной активностью и с большим трудом вступают в реакцию радикальной полимеризации при обычных условиях.

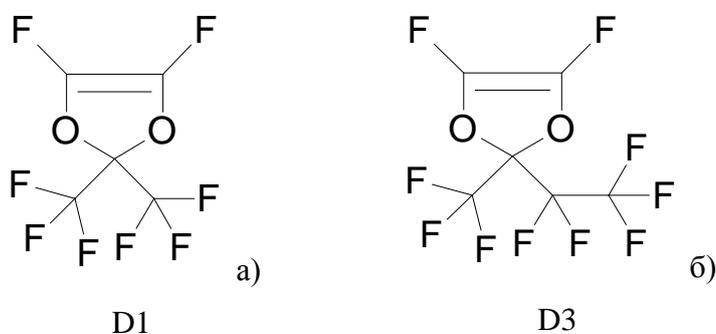
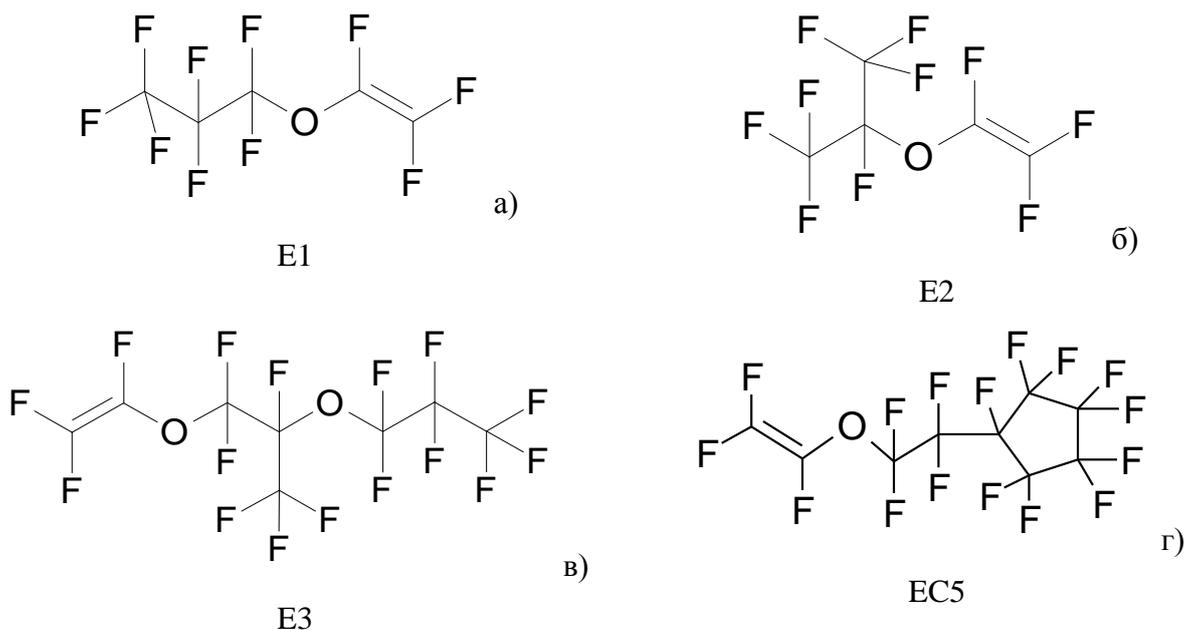
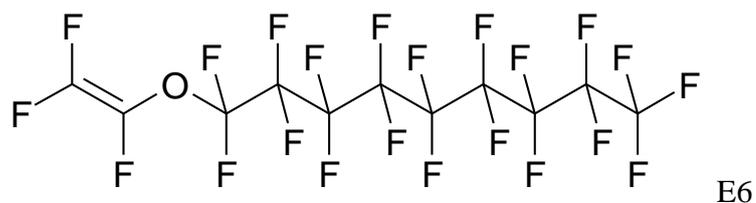


Рисунок 2.1 – Структуры мономеров – диоксоланов, использованных для синтеза аморфных перфторполимеров при сверхвысоком давлении. Перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксолан D1 (а), перфтор-2-метил-2-этил-1,3-диоксолан D3 (б)





д)

Рисунок 2.2 – Структуры виниловых эфиров, использованных для синтеза аморфных перфторполимеров при сверхвысоком давлении. Перфтор-*n*-пропилвиниловый эфир E1 (а), перфторизопропилвиниловый эфир E2 (б), перфтор-5-метил-3,6-диоксанон-1-ен E3 (в), перфтор-(2-циклопентил)-этилвиниловый эфир E5 (г), перфторнонилвиниловый эфир E6 (д)

Синтез сополимеров проводился на установке сверхвысокого давления «Баростат», разработанной в ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН А.А. Жаровым и детально описанной в работе [169], а также на оригинальной автоматизированной установке, созданной во ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН [177]. Последняя имеет в своем составе пресс ПЛГ-25 (25 Тонн), электронный манометр, электронагреватель с термопарой и блоком управления температурой, датчик перемещения столика прессы и персональный компьютер. Данная установка дает возможность контролировать изменение давления и температуры реакционной среды в ходе эксперимента, а также регистрировать изменение реакционного объема, вызванное усадками композиции. Установка позволяет проводить синтез полимеров в тефлоновых ампулах объемом до 15 мл, помещаемых в пресс-форму типа цилиндр-поршень из специального легированного сплава - стали 9ХС, при давлении до 16 тыс. атм. и температуре до 300 °С.

Перед синтезом жидкие перфторированные мономеры - диоксоланы и виниловые эфиры - перегонялись в атмосфере аргона для удаления растворенного кислорода, который, как известно, является ингибитором реакции радикальной полимеризации [169]. После этого смесь мономеров в заданном молярном соотношении без добавления какого-либо инициатора наливалась в тефлоновую ампулу. Ампула плотно закрывалась тефлоновой крышкой и помещалась в пресс-форму. Для обеспечения герметичности реакционного объема использовались уплотнительные прокладки из фторопласта и меди. Сверху и снизу в пресс-форму вставлялись плунжеры, изготовленные из стали 9ХС, которые перемещались под действием приложенного усилия прессы, приводя к повышению давления в реакционном объеме. Давление в тефлоновой ампуле в процессе синтеза устанавливалось в пределах 700 - 1600 МПа (7 – 16 тыс. атм.) и поддерживалось с точностью ±5%. Температура в кювете устанавливалась в диапазоне 40 - 170 °С, причем

отклонение от заданного значения не превышало ± 1 °С. Время полимеризации варьировалось от нескольких часов до нескольких суток.

После окончания процесса полимеризации, пресс-форму охлаждали до комнатной температуры, медленно сбрасывали давление, реакционную смесь выгружали из тефлоновой ампулы и выдерживали в вакууме 5 - 10 мм. рт. ст. при 120 °С до постоянного веса с целью удаления остаточных мономеров и легколетучих продуктов реакции (димеров, тримеров, олигомеров и т.п.). Описанным методом был синтезирован ряд новых сополимеров диоксоланов и виниловых эфиров с молярной концентрацией звеньев эфира в макромолекуле полимера от 0 до 100% [177 – 184, 256]. Рассмотрим конкретные примеры синтеза аморфных перфторированных гомо- и сополимеров с использованием сверхвысокого давления.

2.1.1. Синтез аморфных сополимеров перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксолана и перфтор-*n*-пропилвинилового эфира

Схема синтеза аморфных перфторированных сополимеров 2,2-диметил-1,3-диоксолана D1 (см. Рисунок 2.1а) и перфтор-*n*-пропилвинилового эфира E1 (Рисунок 2.2а) путем радикальной полимеризации при сверхвысоком давлении представлена на Рисунке 2.3 [177].

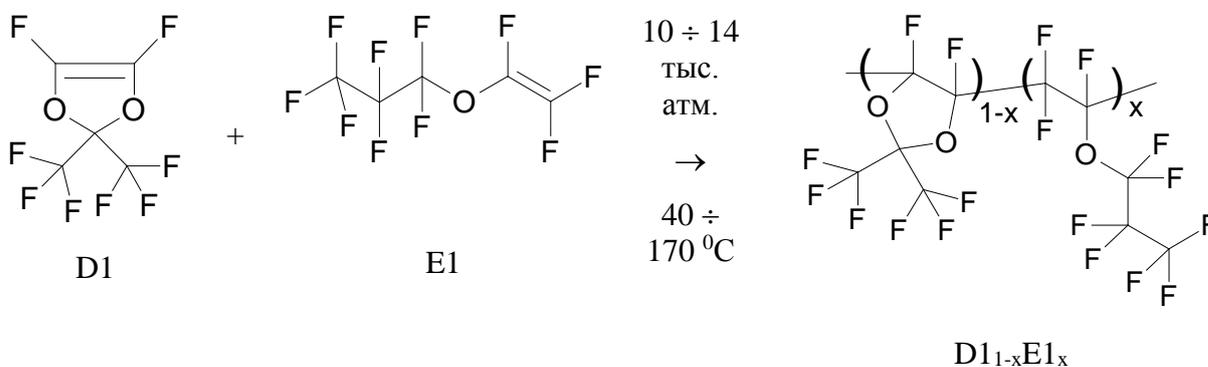


Рисунок 2.3 – Схема синтеза сополимеров перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксолана D1 и перфтор-*n*-пропилвинилового эфира E1 при сверхвысоком давлении в отсутствие инициатора. *x* – молярная концентрация эфирных звеньев в макромолекуле сополимера D1_{1-x}E1_x

Параметры процесса синтеза представлены в Таблице 2.1. Соотношение звеньев диоксолана и эфира в макромолекуле сополимера определяли из отношения интегральных интенсивностей сигналов CF₃ групп диоксоланового (-82.5 м.д.) и эфирного (-85 м.д.) фрагментов цепи методом спектроскопии ¹⁹F ЯМР в перфторбензоле на приборе «Bruker AM-300» (282.40 МГц для ¹⁹F). Отметим, что эфир E1 труднее вступает в реакцию

радикальной полимеризации по сравнению с диоксоланом D1, поэтому в полученных сополимерах молярное соотношение диоксолан/эфир как правило выше, чем в исходной смеси. Отметим также, что выход полимеров при использовании метода сверхвысокого давления может достигать более 66% и даже 80% (см. Таблицу 2.3 ниже). Высокий выход полезного продукта важен с точки зрения практического использования метода сверхвысокого давления ввиду относительно высокой стоимости исходных перфторированных мономеров.

Таблица 2.1 – Параметры синтеза перфторполимеров $D_{1-x}E_1x$ при сверхвысоком давлении и некоторые свойства полученных продуктов. T – температура, t – время реакции, P – давление, x – молярная концентрация звеньев эфира в макромолекуле сополимера. $[\eta]$ – характеристическая вязкость сополимеров, измеренная в перфторбензоле

№	Диоксолан D1, % об.	Эфир E1, % об.	T , °C	Время t , ч	Давление P , МПа	Выход полимера, %	x , %	$[\eta]$, мл/мг	
1	100	0	50	2	1000	58	0	0.078	
2	90	10	44	8	700	61	6	0.081	
3	50	50	150	8	1100	66	37	0.023	
4	50	50	100	5	1000	61	39	0.047	
5	35	65	150	5	1000	60	43	0.043	
6	50	50	100	5	1000	38	46	0.059	
7	25	75	150	5	1000	51	60.5	0.064	
8	10	90	100	8	1000	61	66	0.036	
9	5	95	150	7	1100	66	76	0.046	
10	0	100	150	7	1100	73	100	0.031	
11	TeflonAF 1600								0.117

Отметим некоторые особенности синтезированных полимеров. Они представляют собой порошок белого цвета, не растворяются в ацетоне, хлороформе, бензоле, толуоле, но полностью растворяются при комнатной температуре в перфторированных растворителях, таких как перфторметилциклогексан, гексафторбензол, перфтор-(1,3-диметил)-циклогексан (карбогал), перфтортолуол и перфтордекалин. Это позволяет использовать данные перфторполимеры для формирования световедущих слоев методом центрифугирования из раствора, см. ниже.

Оценка молекулярного веса сополимеров $D_{1-x}E_1x$ проводилась двумя способами: путем измерения диаметра полимерных глобул в перфторированном растворителе (перфтордекалине) методом динамического светорассеяния и путем измерения их

характеристической вязкости в карбогале. Средний гидродинамический диаметр $\langle D \rangle$ глобул сополимера $D_{1-x}E_1x$ с $x = 0.39$ был измерен с использованием анализатора частиц/белков 90Plus_Zeta (Brookhaven Instruments Corp., США) при освещении лазерным излучением с длиной волны 640 нм [256]. На Рисунке 2.4 представлена гистограмма распределения макромолекулярных глобул данного сополимера по размерам в зависимости от их гидродинамического диаметра D . Из Рисунка 2.4 следует, что средний диаметр глобул составляет $\langle D \rangle = 18.5$ нм, т.е. данный сополимер можно отнести к классу высокомолекулярных веществ.

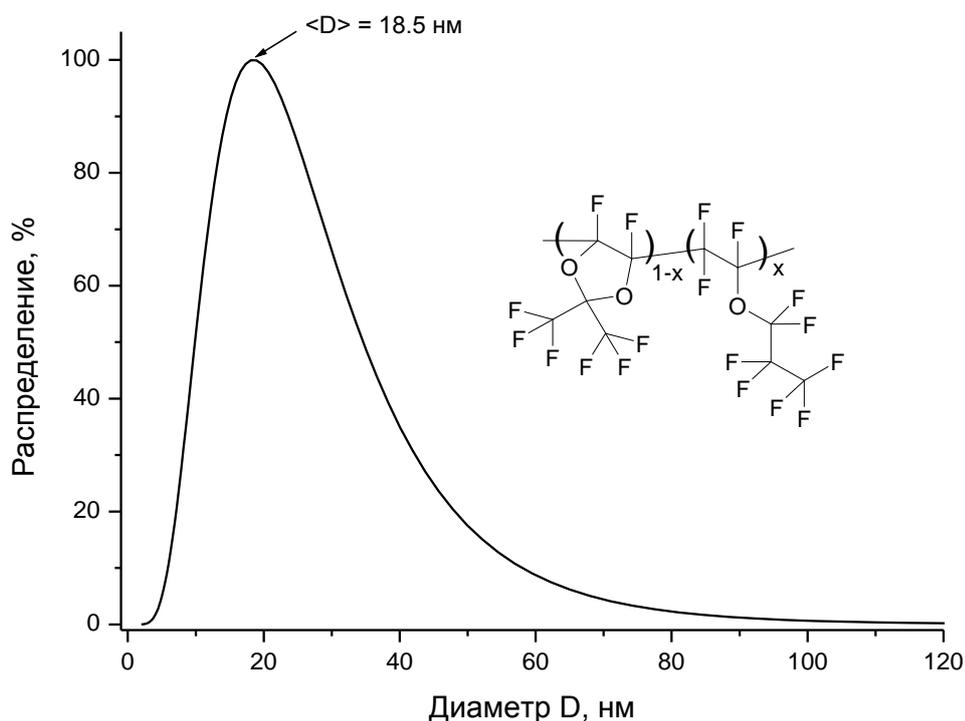


Рисунок 2.4 – Гистограмма распределения макромолекулярных глобул сополимера $D_{1-x}E_1x$ с $x = 0.39$ по размерам, измеренная методом динамического светорассеяния в перфтордекалине с использованием анализатора частиц/белков 90Plus_Zeta. D - гидродинамический диаметр глобул

Характеристическая вязкость $[\eta]$ сополимеров определялась с использованием вискозиметра μ VISC производства компании RheoSense (США) по стандартной методике. На Рисунке 2.5а приведена зависимость измеренной динамической вязкости η растворов $D_{1-x}E_1x$ ($x = 0.66$) от концентрации C этого полимера в перфторированном растворителе карбогале при температуре $T = 25$ °С, а на Рисунке 2.5б – рассчитанные по формулам Хиггинса и Кремера зависимости специфической и относительной вязкости этих

растворов от C . Характеристическая вязкость определялась путем экстраполяции кривых Хиггинса и Кремера при $C \rightarrow 0$ и составила $[\eta] = 0.036$ мл/мг, см. Рисунок 2.5б.

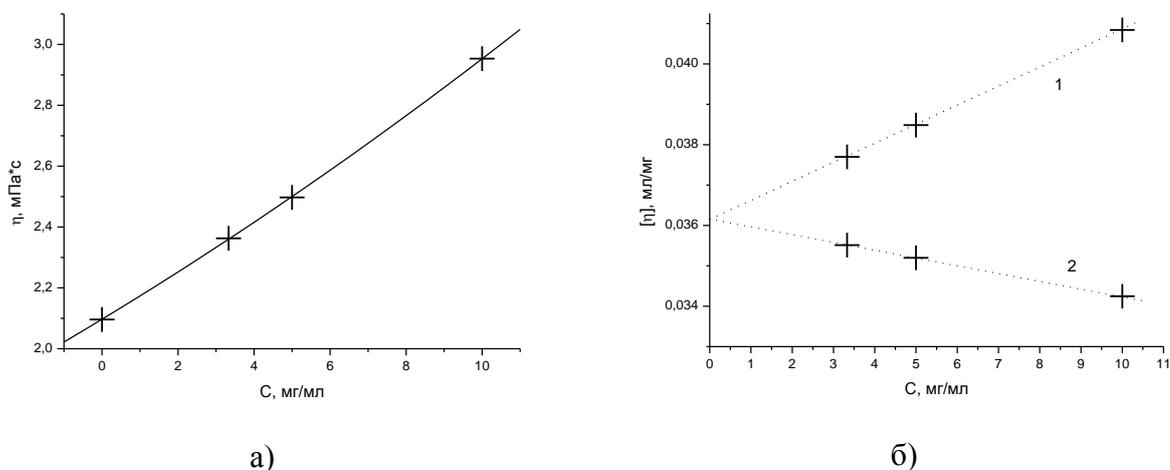


Рисунок 2.5 – (а) Зависимость динамической вязкости η растворов сополимера $D1_{1-x}E1_x$ с $x = 0.66$ от концентрации C в карбогале. Сплошная линия – аппроксимация полиномом второй степени. (б) Зависимости η_{sp}/C (1, по Хиггинсу) и $\ln(\eta_r)/C$ (2, по Кремеру) от C . Относительная вязкость $\eta_r = \eta/\eta_s$, где η_s – вязкость растворителя; специфическая вязкость $\eta_{sp} = \eta_r - 1$. Штриховые линии – линейная аппроксимация по методу наименьших квадратов

Полученные значения характеристической вязкости $[\eta]$ сополимеров приведены в последней колонке Таблицы 2.1. Для сравнения, в этой же таблице представлено измеренное значение $[\eta]$ для аморфного перфторированного полимера TeflonAF 1600 производства фирмы Chemours (ранее DuPont), который близок по химической структуре к сополимерам $D1_{1-x}E1_x$. Действительно, TeflonAF 1600 представляет собой сополимер перфторированного диоксолана D1 с тетрафторэтиленом, причем молярная концентрация последнего в макромолекуле составляет 35%.

Оценим молекулярную массу M_w синтезированных сополимеров $D1_{1-x}E1_x$. Поскольку коэффициенты K и α , входящие в уравнение Марка-Куна-Хаувинка-Сакурады

$$M_w = K[\eta]^\alpha \quad (2.1)$$

и связывающие молекулярную массу M_w сополимеров с их характеристической вязкостью $[\eta]$ в карбогале, неизвестны, найдем ее путем сравнения с характеристической вязкостью TeflonAF 1600 в этом же растворителе. Из Таблицы 2.1 видно, что $[\eta]$ сополимеров $D1_{1-x}E1_x$, полученных методом сверхвысокого давления, в 1.5 – 5 раз ниже, чем у TeflonAF

1600. Тогда, считая α близким к единице, из уравнения (2.1) находим, что M_w сополимеров $D1_{1-x}E1_x$ в соответствующее число раз ниже, чем молекулярная масса TeflonAF 1600. Поскольку молекулярная масса TeflonAF 1600 составляет $M_w = 1 \times 10^5$ ат. ед., для синтезированных сополимеров имеем $M_w = 2 \times 10^4 \div 7 \times 10^4$ ат. ед.

Исследование структуры сополимеров $D1_{1-x}E1_x$ проводилось методом широкоугольного рентгеновского рассеяния на дифрактометре Rigaku Miniflex600 (Cu, $\lambda = 1.54184$ А), для чего были изготовлены свободные пленки из $D1_{1-x}E1_x$ толщиной 4 - 5 мкм. На Рисунке 2.6 представлена типичная дифрактограмма, полученная для сополимера $D1_{1-x}E1_x$ с $x = 0.5$. Аналогичный вид имели дифрактограммы сополимеров с другими значениями молярной концентрации x перфторпропилвинилового эфира. Как видно из Рисунка 2.6, дифрактограмма не содержит резких пиков, но имеет широкие «галы» вблизи $2\theta \approx 12$ и 38 град. Отсутствие резких пиков свидетельствует об аморфности данного перфторированного сополимера.

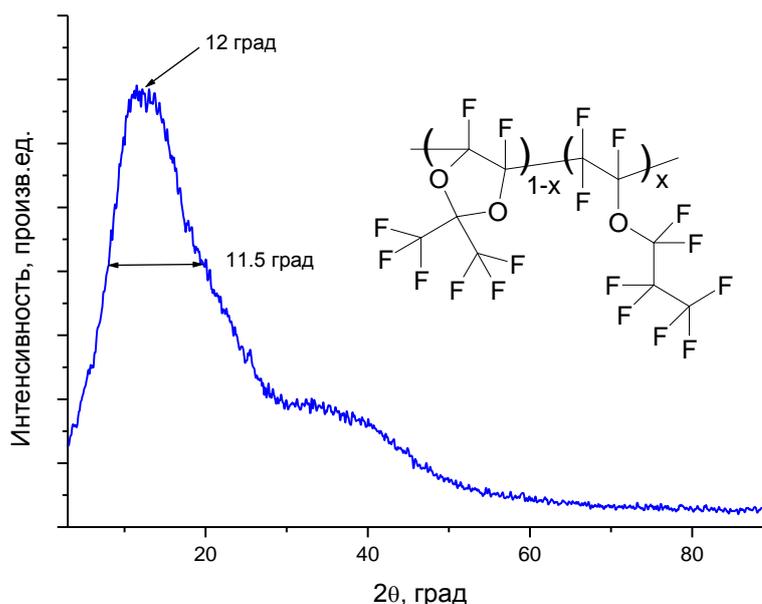


Рисунок 2.6 – Дифрактограмма свободной пленки из перфторированного сополимера $D1_{1-x}E1_x$ с $x = 0.5$, полученная на широкоугольном рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex600 (Rigaku, Япония). θ - угол падения рентгеновского луча на образец. На вставке показан фрагмент структуры сополимера

Для формирования световедущих пленок из аморфных перфторированных сополимеров $D1_{1-x}E1_x$, их растворяли в перфтордекалине в концентрации 8 - 12%, затем раствор пропускали через фильтр с мембраной из политетрафторэтилена и размером пор 0.2 мкм. Пленки формировались на кварцевых и кремниевых подложках с термически

выращенным оксидным слоем (см. Рисунок 2.7), а также на подложках KBr методом центрифугирования с использованием установки SPIN1200-T (MIDAS Inc., Южная Корея). Для удаления остатков растворителя изготовленные пленки последовательно прогревались в течение 12 часов при температурах 95, 115 и 135 °С, что ниже температуры кипения перфтордекалина ($T_{\text{кип}} = 142 - 143$ °С).

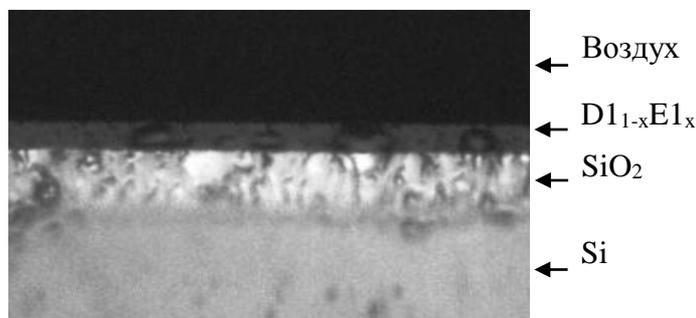


Рисунок 2.7 – Фотография световедущей пленки из аморфного перфторированного сополимера $D1_{1-x}E1_x$ с $x = 0.5$ на кремниевой подложке (Si) с оксидным слоем (SiO_2). Вид с торца

Исследование оптической прозрачности аморфных перфторированных сополимеров, синтезированных при сверхвысоком давлении, проводилось спектрофотометрическим методом в УФ, видимой и ближней ИК областях спектра. На Рисунке 2.8а представлен коэффициент пропускания T пленки, изготовленной из $D1_{1-x}E1_x$ с $x = 0.5$ на кварцевой подложке, в УФ и видимом диапазоне длин волн, а на Рисунке 2.8б – коэффициент поглощения A этого сополимера в ИК области спектра.

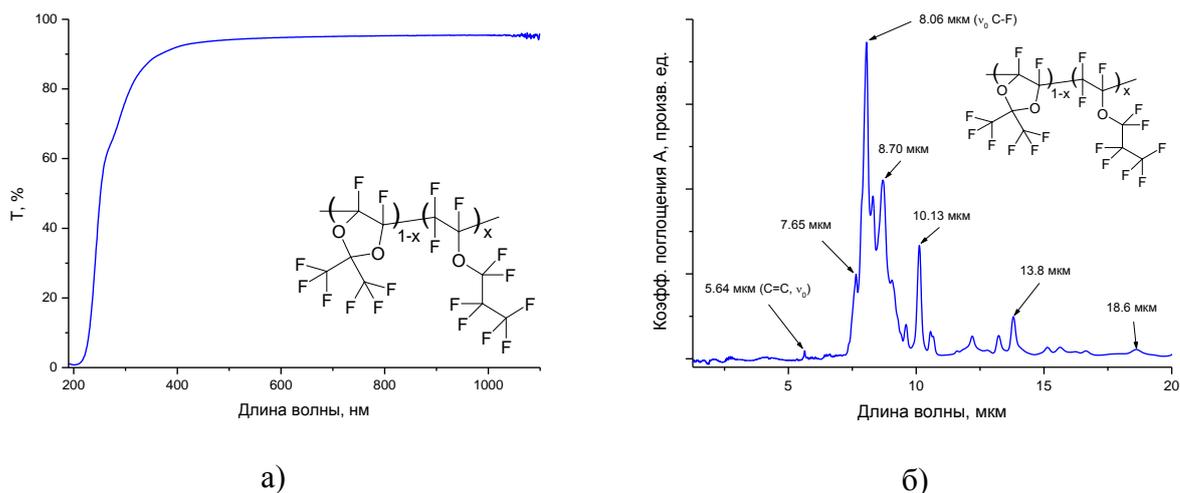


Рисунок 2.8 – Коэффициенты пропускания T (а) и поглощения A (б) пленки из аморфного перфторированного сополимера $D1_{1-x}E1_x$ с $x = 0.5$ на SiO_2 и KBr подложках в УФ, видимой и ИК областях спектра, измеренные на спектрофотометрах Cary50 (Varian, США) и Shimadzu8400S (Shimadzu, Япония) соответственно. ν_0 - фундаментальный тон колебательного поглощения C-F и C=C связей

Как видно из Рисунка 2.8а, сополимер $D_{1-x}E_1x$ не имеет полос поглощения в видимом диапазоне. Интенсивное поглощение наблюдается только в УФ области спектра при $\lambda < 240$ нм и в ИК области при $\lambda > 2$ мкм, см. Рисунок 2.8б. Интенсивный пик поглощения с центром вблизи 8.06 мкм на Рисунке 2.8б можно отнести к валентным колебаниям ν_0 -CF₂ и -CF₃ групп [50, 169]. Первый тон этих колебаний ν_1 , расположенный вблизи $\lambda = 4.03$ мкм [50], имеет на два порядка меньшую интенсивность и на Рисунке 2.8б практически не виден. Небольшой пик поглощения вблизи 5.64 мкм обусловлен валентными колебаниями двойной связи в CF₂ = CF- группе и свидетельствует о небольшом количестве остаточных двойных связей в получившемся продукте. На Рисунке 2.8б также наблюдаются полосы поглощения в диапазоне 9 – 10 мкм, которые можно связать с комбинационными колебаниями различных CF групп. Таким образом, сополимеры $D_{1-x}E_1x$ не имеют сильных полос поглощения в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 850, 1300 и 1550 нм и обладают высокой оптической прозрачностью в этих спектральных областях.

Одним из важных целевых параметров аморфных перфторированных полимеров, используемых для создания интегрально – оптических устройств, является низкое двулучепреломление в световедущей пленке, которое может возникать вследствие напряжений, а также из-за выстраивания молекулярных групп и полимерных цепей вдоль или поперек пленки, формируемой на подложке [35]. Измерение показателя преломления n и толщины H свободных пленок из аморфных перфторполимеров $D_{1-x}E_1x$ проводилось методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на призмном устройстве связи Metricon2010/M (Metricon Corp., США) при освещении коллимированным лучом гелий – неоновом лазера ($\lambda = 632.8$ нм). В Таблице 2.2 приведены найденные значения показателей преломления n_{TE} и n_{TM} (в направлении вдоль и поперек пленки соответственно) для ряда сополимеров $D_{1-x}E_1x$ с различными значениями x . Как следует из Таблицы 2.2, значения n_{TE} и n_{TM} , измеренные при TE и TM поляризации зондирующего лазерного луча, близки, что свидетельствует об изотропности пленок и отсутствии в них заметного двулучепреломления.

Таблица 2.2 – Показатели преломления и толщины световедущих пленок из сополимеров $D_{1-x}E_1_x$, измеренные на призмном устройстве связи Metricon2010/M. n_{TE} и n_{TM} – показатели преломления полимерного материала в направлении вдоль и поперек пленки, H_{TE} и H_{TM} - толщины пленки, измеренные при TE и TM поляризации зондирующего лазерного луча с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм, соответственно

Молярная концентрация винилового эфира x в сополимере $D_{1-x}E_1_x$	n_{TE}	H_{TE} , мкм	n_{TM}	H_{TM} , мкм
0	1.2939	2.96	1.2923	2.88
0.14	1.3026	1.71	1.3013	1.75
0.28	1.3089	1.63	1.3091	1.70
0.5	1.3133	1.67	1.3135	1.73
1	1.3137	1.82	1.3135	1.89

На Рисунке 2.9 приведена зависимость усредненного показателя преломления $n = (n_{TE} + n_{TM})/2$ сополимеров $D_{1-x}E_1_x$ от молярной концентрации x перфторпропилвинилового эфира.

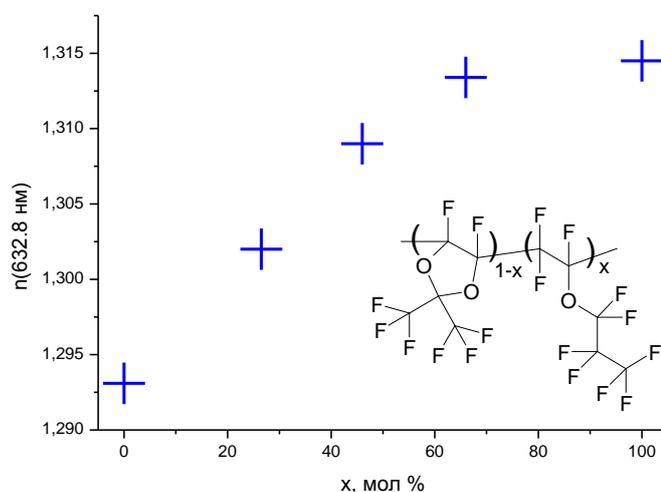


Рисунок 2.9 – Зависимость усредненного показателя преломления $n = (n_{TE} + n_{TM})/2$ сополимеров $D_{1-x}E_1_x$ на длине волны 632.8 нм от молярной концентрации x звеньев эфира в макромолекуле. На вставке показан фрагмент структуры полимера

Из Таблицы 2.2 и Рисунка 2.9 следует, что усредненный показатель преломления n сополимеров лежит в диапазоне от 1.294 до 1.314, при этом уменьшение молярной концентрации x эфира E_1 в сополимере ведет к уменьшению n . Таким образом, сополимеры перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксолана D_1 и перфтор- n -пропилвинилового

эфира $E1$ с $x < 15\%$ обладают рекордно низким показателем преломления $n < 1.30$ и могут быть использованы в качестве оболочки волноводов из частично фторированных акриловых полимеров, которые имеют более высокие значения $n = 1.33 - 1.37$ (см. Главу 1 диссертации), а также из высоко фторированных альфа-фторакрилатов [257, 258]. Из Рисунка 2.9 также следует, что показатели преломления сополимеров $D1_{1-x}E1_x$ с различными x отличаются на величину $\Delta n = 0.02$. Таким образом, используя сополимеры $D1_{1-x}E1_x$ с различной молярной концентрацией перфтор- n -пропилвинилового эфира, можно формировать оптические волноводы, в которых и световедущая жила, имеющая более высокий показатель преломления n , и оболочка с более низким n сделаны из аморфных перфторированных материалов. Числовая апертура таких волноводов $NA = (n_{\text{core}}^2 - n_{\text{clad}}^2)^{1/2}$, где n_{core} – показатель преломления световедущей жилы, n_{clad} – показатель преломления оболочки, может достигать $NA = 0.2$.

Вопрос о том, какой минимальный показатель преломления n могут иметь полимерные материалы, был впервые исследован теоретически в работе [47]. Авторы этой статьи установили, что для получения малых значений n необходимо использовать аморфные перфторированные полимеры, обладающие низкой поляризуемостью, и привели теоретическую оценку минимального значения $n = 1.29 \pm 0.03$ для таких полимеров. Дальнейшие исследования показали, что на показатель преломления полимеров существенно влияет их структура. Так, наличие жестких боковых цепей, препятствующих плотной упаковке макромолекул, приводит к образованию в полимере большого количества пор диаметром $3 - 5 \text{ \AA}$ [113], снижению его плотности и, как следствие, уменьшению n . В настоящее время, как известно, наименьшим показателем преломления обладает аморфный перфторированный полимер TeflonAF 2400, который имеет $n_D \approx 1.29$ (на линии D натрия, $\lambda = 589.3 \text{ нм}$) [48]. TeflonAF 2400 является сополимером перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксола и тетрафторэтилена, взятых в молярном соотношении 87%:13%. Синтезированные методом сверхвысокого давления аморфные перфторированные сополимеры $D1_{1-x}E1_x$ имеют показатель преломления $n = 1.294 - 1.314$ (при $\lambda = 632.8 \text{ нм}$), что близко к значениям, предсказанным в [47]. Использование разветвленных мономеров перфтордиоксоланов и перфторвиниловых эфиров может привести к созданию новых полимерных материалов с боковыми заместителями большой длины, например $-(CF_2)_n-CF_3$, где $n \geq 2$, которые будут иметь, по-видимому, еще более низкий показатель преломления.

2.1.2. Синтез аморфных сополимеров перфтор-2-метил-2-этил-1,3-диоксолана и перфтор-5-метил-3,6-диоксанон-1-ена

Схема синтеза аморфных перфторированных сополимеров на основе перфтор-2-метил-2-этил-1,3-диоксолана D3 (см. Рисунок 2.1б) и перфтор-5-метил-3,6-диоксанон-1-ена E3 (см. Рисунок 2.2в) путем радикальной полимеризации при сверхвысоком давлении без использования инициаторов дана на Рисунке 2.10 [178].

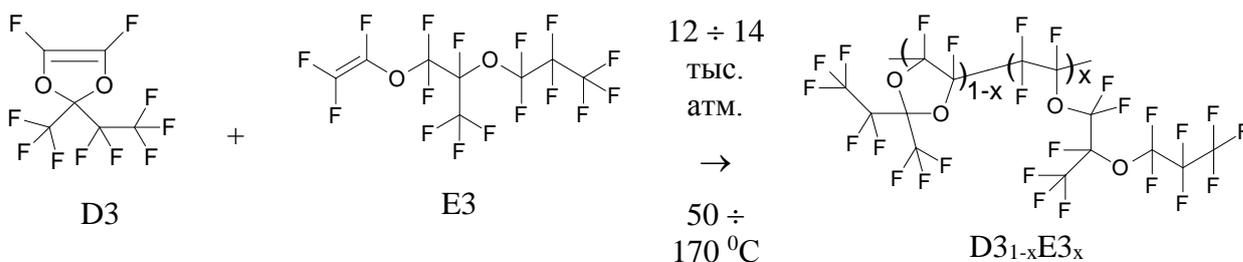


Рисунок 2.10. Схема синтеза сополимеров перфтор-2-метил-2-этил-1,3-диоксолана D3 и перфтор-5-метил-3,6-диоксанон-1-ена E3 при сверхвысоком давлении. x – молярная концентрация звеньев эфира в макромолекуле сополимера $\text{D3}_{1-x}\text{E3}_x$.

Условия проведения синтеза сополимеров $\text{D3}_{1-x}\text{E3}_x$ представлены в Таблице 2.3. Соотношение звеньев D3 и E3 в макромолекуле полученных сополимеров определяли, как и ранее, из отношения интегральных интенсивностей сигналов CF_3 групп диоксоланового (-82.5 м.д.) и эфирного (-85 м.д.) фрагментов цепи методом спектроскопии ЯМР в перфторбензоле на приборе «Bruker AM-300» (282.40 МГц для ^{19}F).

Таблица 2.3 – Условия синтеза сополимеров $\text{D3}_{1-x}\text{E3}_x$ при сверхвысоком давлении без использования инициаторов радикальной полимеризации. T – температура, t - время реакции, P - давление. x – молярная концентрация звеньев эфира в макромолекуле сополимера. $[\eta]$ – характеристическая вязкость сополимеров, измеренная с использованием вискозиметра μVISC

№	Диоксолан D3, % об.	Эфир E3, % об.	T , °C	Время t , ч	Давление P , МПа	Выход полимера, %	x , %	$[\eta]$, мл/мг
1	100	0	50	7,5	1000	47	0	0,047
2	85.7	14.3	150	20	1200	69	18	0,0154
3	75	25	150	20	1200	53	25	0,0136
4	50	50	170	20	1200	83	50	0,023
5	25	75	170	20	1200	78	59	0,0145
6	0	100	100	23	1200	52	100	-

Характеристическую вязкость $[\eta]$ сополимеров $\text{D3}_{1-x}\text{E3}_x$ определяли на вискозиметре μVISC в карбогале при 20 °C. На Рисунке 2.11а представлена измеренная зависимость

динамической вязкости η сополимера $D3_{1-x}E3_x$ с $x = 0.25$ от его концентрации C в перфторированном растворителе (карбогале), а на Рисунке 2.11б - расчет $[\eta]$ для данного вещества по формулам Хиггинса и Кремера. Как следует из Рисунка 2.11б, характеристическая вязкость сополимера $D3_{1-x}E3_x$ с молярной концентрацией эфира $E3$ $x = 0.25$ составила $[\eta] \approx 0.0136$ мл/мг. Оценка молекулярной массы M_w сополимеров $D3_{1-x}E3_x$, проведенная путем сравнения их характеристической вязкости с характеристической вязкостью аморфного перфторированного сополимера TeflonAF 1600, дала значения $M_w = 1.2 \times 10^4 \div 4 \times 10^4$ ат. ед. [178].

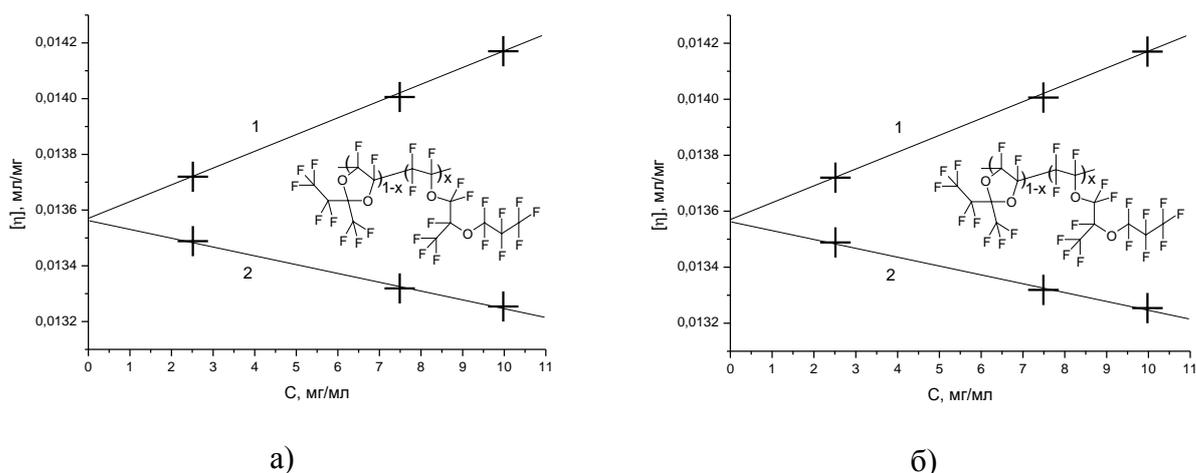


Рисунок 2.11 – (а) Зависимость динамической вязкости η сополимера $D3_{1-x}E3_x$ с $x = 0.25$ от его концентрации C в карбогале при 20°C , измеренная на вискозиметре μVISC . Сплошная линия – аппроксимация полиномом второй степени. (б) Характеристическая вязкость $[\eta]$ этого сополимера, рассчитанная по формулам Хиггинса (1) и Кремера (2). Штриховые линии – линейная аппроксимация по методу наименьших квадратов

Синтез перфторированных сополимеров $D3_{1-x}E3_x$ при высоком давлении в отсутствие инициатора происходит, как и синтез сополимеров других диоксоланов и виниловых эфиров, по радикальному механизму [169, 170, 177, 256]. При этом образование упорядоченной структуры, способной привести к появлению макромолекулярных ламелей и поликристаллитов, является маловероятным по следующим причинам. Сочленение звеньев эфира $E3$ в полимерной макромолекуле может быть «голова к голове» или «голова к хвосту». Перфторэтильный радикал в диоксолановом фрагменте также может располагаться двумя различными способами. Асимметричные атомы углерода в цепи могут иметь либо R -, либо S -конфигурацию. Поскольку распределение звеньев различных типов в макромолекуле сополимера является статистическим, все вышеперечисленные факторы увеличивают степень неупорядоченности полимерной цепи, что способствует образованию аморфных

материалов. Дифрактограммы пленок, изготовленных из сополимера $D3_{1-x}E3_x$ с $x = 0.5$ и гомополимера D3, полученные на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex600, представлены на Рисунке 2.12.

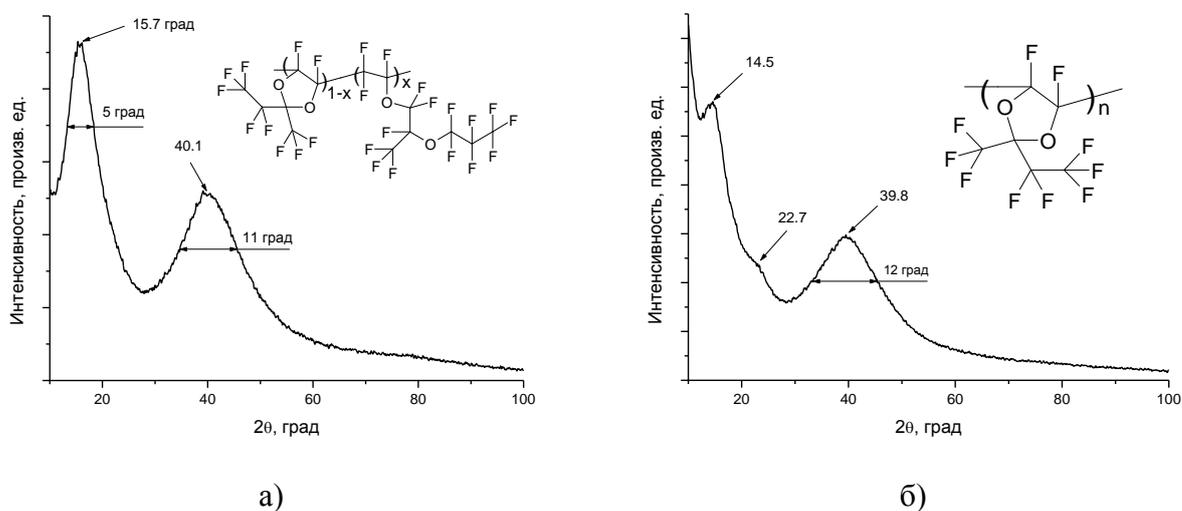


Рисунок 2.12 – Дифрактограммы пленок из сополимера $D3_{1-x}E3_x$ с $x = 0.5$ (а) и гомополимера D3 (б), измеренные на дифрактометре Rigaku Miniflex600. θ - угол падения рентгеновского луча на образец. На вставках показаны фрагменты полимерных структур. n – количество звеньев в макромолекуле гомополимера из диоксолана D3

Из Рисунка 2.12а следует, что в дифрактограмме сополимера $D3_{1-x}E3_x$ с $x = 0.5$ нет резких пиков, но имеются широкие «галы» с центрами вблизи $2\theta \approx 15.7$ и 40.1 град. Аналогичные галы вблизи $2\theta \approx 14.5$, 22.7 и 39.8 град наблюдаются в спектре гомополимера D3, см. Рисунок 2.12б. Отсутствие резких дифракционных пиков на представленных дифрактограммах свидетельствует об аморфности данных полимерных материалов. Аналогичный вид имели дифрактограммы пленок $D3_{1-x}E3_x$ с другими значениями x . Анализ этих дифрактограмм позволил заключить, что соответствующие сополимеры также являются аморфными.

Формирование световедущих пленок из аморфных перфторполимеров $D3_{1-x}E3_x$ с целью измерения их показателя преломления и двулучепреломления проводилось следующим образом. Сополимеры растворяли в перфтортолуоле ($T_{кип} \approx 104$ °C) на магнитной мешалке с образованием прозрачных растворов. После полного растворения полимера, раствор пропускали через мембранный фильтр с размером пор 0.2 мкм. Пленки толщиной $2 - 4$ мкм формировали на стеклянных подложках с показателем преломления $n_s = 1.5148$ (на длине волны 632.8 нм) методом центрифугирования с использованием установки SPIN1200-T. С целью улучшения адгезии сополимеров к подложкам, последние, перед нанесением пленок, активировали в плазме воздуха на установке АТТО-

В (Diener Electronic, Германия). Для удаления остатков растворителя, пленки последовательно прогревались при 60, 90 и 120 °С в течение 12 часов.

Измерение показателей преломления n_{TE} , n_{TM} и толщины H полученных полимерных пленок проводилось, как и ранее, методом НПВО с использованием призмного устройства связи Metricon2010/M при освещении образца лучом гелий – неоновом лазере ($\lambda = 632.8$ нм). Регистрировалась интенсивность отраженного луча как функция угла падения θ , когда образец находится в оптическом контакте с призмой и когда образец удален. Коэффициенты отражения $R_s(\theta)$ и $R_p(\theta)$ для ТЕ- и ТМ-поляризованного излучения рассчитывались как отношение этих интенсивностей. Для устранения экспериментальных ошибок, обусловленных временным дрейфом интенсивности лазерного луча в процессе измерения, в его ход помещалась тонкая стеклянная пластина, ответвляющая часть зондирующего луча на опорный фотоприемник.

Показатели преломления n_{TE} , n_{TM} световедущих пленок из сополимеров D3_{1-x}E3_x меньше показателя преломления n_s стеклянных подложек. Измерение оптических параметров таких пленок в геометрии НПВО имеет ряд особенностей по сравнению со случаем, когда n_{TE} , $n_{TM} > n_s$. В частности, пленки не поддерживают направляемых волноводных мод (все моды являются вытекающими). Автором была разработана теоретическая модель и соответствующая компьютерная программа на языке программирования ФОРТРАН, позволяющие рассчитать коэффициенты отражения $R_s(\theta)$, $R_p(\theta)$ от пленки при произвольном соотношении между n_{TE} , n_{TM} и n_s и произвольной толщине воздушного зазора между измерительной призмой и образцом, т.е. как в случае «слабой», так и в случае «сильной» связи (см. Главу 4). Программа учитывает влияние на $R_s(\theta)$, $R_p(\theta)$ толщины, показателя преломления и коэффициента экстинкции полимерной пленки, толщину зазора между пленкой и призмой, а также показатель преломления измерительной призмы. Численное решение обратной задачи в рамках созданной модели позволяет восстановить параметры пленки по экспериментально измеренным угловым спектрам коэффициентов отражения. На Рисунке 2.13 представлены зависимости $R_s(\theta)$, $R_p(\theta)$, измеренные для пленки гомополимера D3. Там же приведены расчетные значения коэффициентов отражения, полученные методом фиттинга из условия минимального среднеквадратичного отклонения между измеренными и рассчитанными коэффициентами отражения. Резкие минимумы в $R_s(\theta)$, $R_p(\theta)$ на Рисунке 2.13 (т.н. m – линии) соответствуют возбуждению ТЕ и ТМ вытекающих волноводных мод пленочного волновода.

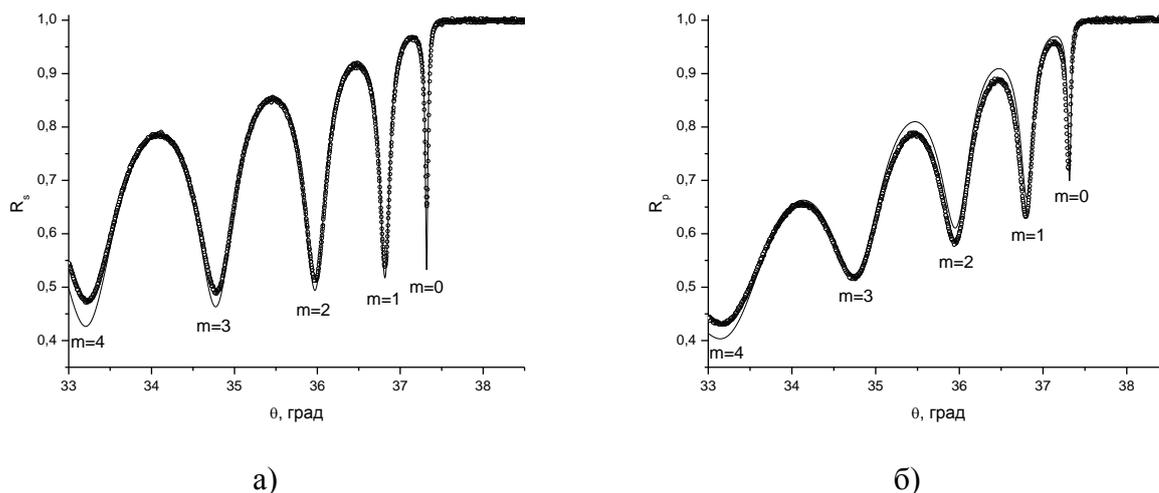


Рисунок 2.13 – Коэффициенты отражения $R_s(\theta)$, $R_p(\theta)$ для пленки из гомополимера D3 на стеклянной подложке в случае ТЕ (а) и ТМ (б) поляризации зондирующего луча He-Ne лазера с $\lambda = 632.8$ нм. Кружки – эксперимент, сплошная линия – расчет. $m = 0, 1, 2, 3, 4$ – номера m - линий, соответствующие номерам вытекающих ТЕ и ТМ мод тонкоплёночного полимерного волновода

Из Рисунка 2.13 следует, что измеренные и рассчитанные зависимости коэффициентов отражения $R_s(\theta)$, $R_p(\theta)$ хорошо согласуются друг с другом, что свидетельствует о высокой точности метода. В Таблице 2.4 приведены полученные с использованием данного подхода значения показателей преломления n_{TE} и n_{TM} аморфных перфторированных сополимеров $D3_{1-x}E3_x$ в зависимости от молярной концентрации x звеньев эфира E3 в макромолекуле.

Таблица 2.4 – Показатели преломления n_{TE} , n_{TM} световедущих пленок из сополимеров $D3_{1-x}E3_x$ (в направлении вдоль и поперек пленки соответственно), измеренные на призмном устройстве связи Metricon2010/M при ТЕ и ТМ поляризации зондирующего лазерного луча ($\lambda = 632.8$ нм).

Молярная концентрация x звеньев эфира E3 в сополимере $D3_{1-x}E3_x$	n_{TE}	n_{TM}
0	1.3066	1.3066
0.18	1.3198	1.3198
0.3	1.3223	1.3224
0.5	1.3194	1.3196
0.59	1.3161	1.3162
1	1.3128	1.3129

Как видно из Таблицы 2.4, значения показателей преломления n_{TE} , n_{TM} , найденные при ТЕ и ТМ поляризации зондирующего лазерного луча, близки, что свидетельствует об

изотропности полимерных пленок и отсутствию в них заметного двулучепреломления. На Рисунке 2.14 приведена зависимость среднего показателя преломления $n = (n_{TE} + n_{TM})/2$ сополимеров $D3_{1-x}E3_x$ от молярной концентрации x звеньев эфира E3 в макромолекуле.

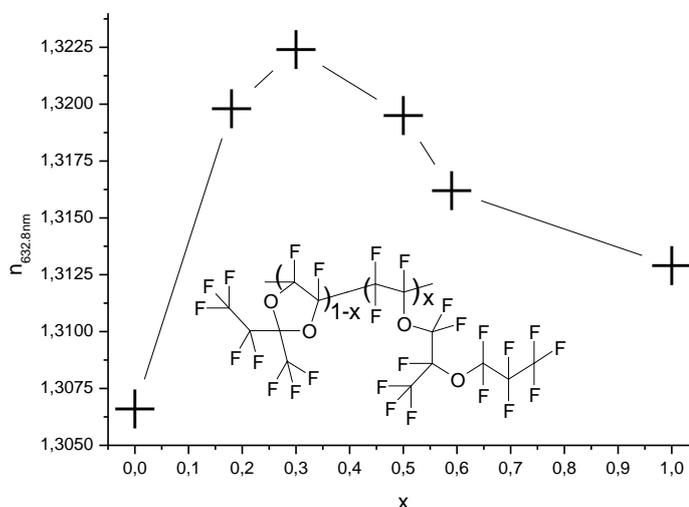


Рисунок 2.14 – Зависимость среднего показателя преломления $n = (n_{TE} + n_{TM})/2$ аморфных перфторированных сополимеров $D3_{1-x}E3_x$ на длине волны 632.8 нм от молярной концентрации x звеньев эфира в макромолекуле. На вставке показан фрагмент структуры сополимера

Из Рисунка 2.14 следует, что зависимость $n(x)$ является немонотонной: при некоторых значениях x (вблизи $x \approx 0.3$) наблюдается максимум показателя преломления сополимеров $n = 1.3224$, тогда как показатели преломления гомополимеров диоксолана D3 и эфира E3 лежат ниже этого максимального значения. По-видимому, такое поведение $n(x)$ обусловлено тем, что сополимеры $D3_{1-x}E3_x$ обладают более плотной упаковкой, чем гомополимеры D3 и E3 в отдельности. Из Рисунка 2.14 также следует, что показатели преломления сополимеров с различными x отличаются на величину $\Delta n = 0.015$. Таким образом, используя сополимеры $D3_{1-x}E3_x$ с различной молярной концентрацией эфира E3, можно формировать оптические волноводы с числовой апертурой NA от 0.13 до 0.2, в которых и световедущая жила, и оболочка сделаны из аморфных перфторированных материалов.

Исследование ИК спектров поглощения сополимеров $D3_{1-x}E3_x$ проводилось на спектрофотометре Shimadzu8400S. Для этого на KBr подложках методом центрифугирования формировались пленки толщиной 6 – 8 мкм из растворов $D3_{1-x}E3_x$ в перфтордекалине. Образец прогревался при 40 °C в течение 24 часов для полного удаления растворителя. После этого измерялся коэффициент пропускания $T(\lambda)$ ИК света

через структуру пленка/подложка. Спектры пропускания гомополимеров диоксолана D3 и эфира E3 представлены на Рисунке 2.15.

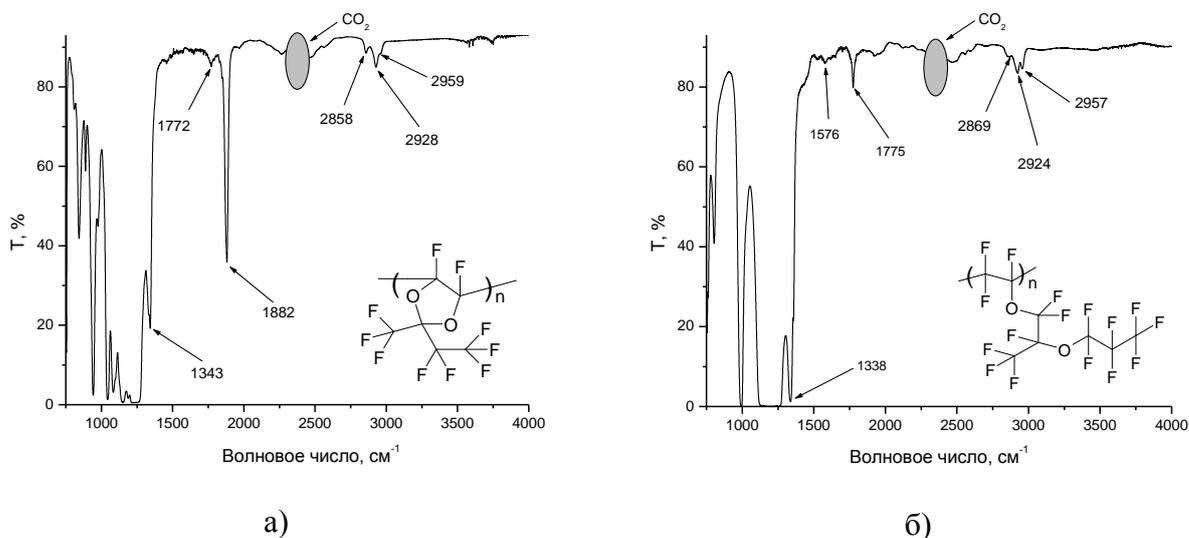


Рисунок 2.15 – Спектры пропускания перфторированных гомополимеров диоксолана D3 (а) и эфира E3 (б), измеренные на спектрофотометре Shimadzu8400S. На вставках представлены фрагменты структур соответствующих гомополимеров

Как видно из Рисунка 2.15, гомополимеры D3 и E3 не имеют интенсивных полос поглощения выше 3500 см^{-1} , что свидетельствует об их высокой оптической прозрачности в телекоммуникационном C - диапазоне длин волн $1530 - 1565\text{ нм}$. Наиболее интенсивные полосы поглощения этих сополимеров лежат в области $850 - 1400\text{ см}^{-1}$. Данные полосы обусловлены валентными колебаниями CF, CF₂ и CF₃ групп [50, 169]. В спектрах также наблюдаются полосы поглощения с центрами вблизи $1772 - 1775\text{ см}^{-1}$ и 1882 см^{-1} , которые можно связать с колебательным поглощением нестабильных концевых карбонильных групп -COF и карбоксильных групп -COOH. Действительно, полоса поглощения -COOH группы перфторированного вещества CF₃-CF₂-COOH, как известно из литературных данных, расположена вблизи 1780 см^{-1} , а полоса поглощения группы -COF вещества CF₃-CF₂-COF находится вблизи 1868 см^{-1} . Полосы поглощения вблизи 2924 и 2928 см^{-1} на Рисунке 2.15 соответствуют колебаниям групп OH в карбоновых кислотах [259, 260], образующихся при частичном гидролизе фторангидридных групп. На Рисунке 2.16 представлены возможные схемы образования фторангидридов перфторкарбоновых кислот при радикальной полимеризации соединений с двойными связями, в частности, перфторированных диоксоланов и виниловых эфиров.

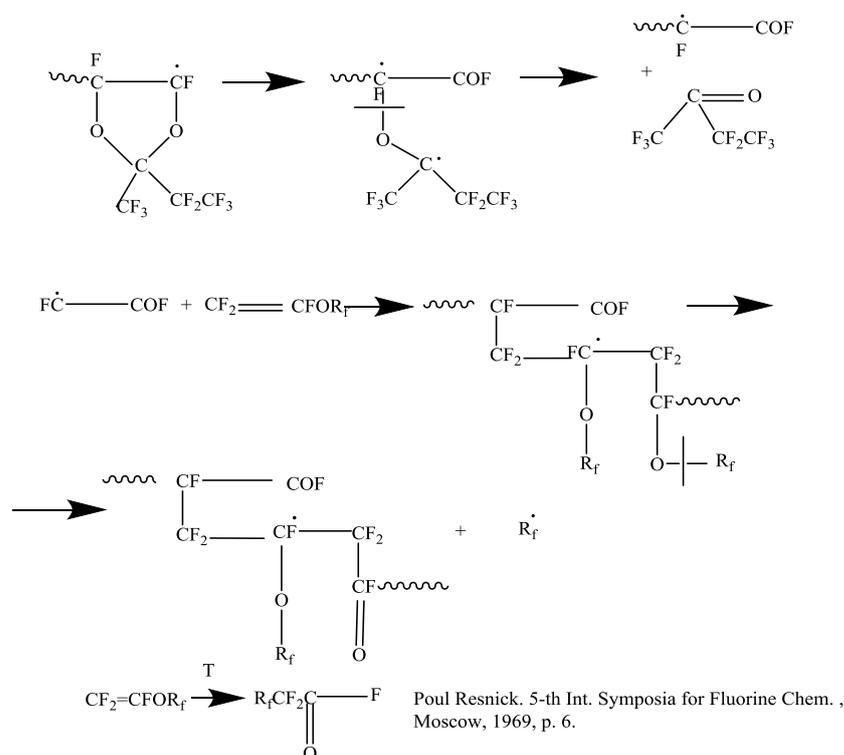


Рисунок 2.16 – Возможные схемы образования фторангидридов перфторкарбоновых кислот при радикальной полимеризации перфторированных соединений с двойными связями. P. Resnick. Proceedings of the 5-th International Symposia for Fluorine Chemistry. Moscow, 1969

2.1.3. Синтез аморфных сополимеров перфтор-2-метил-2-этил-1,3-диоксолана и перфтор-*n*-пропилвинилового эфира

Методом сверхвысокого давления без использования инициаторов могут быть синтезированы аморфные перфторированные сополимеры на основе различных диоксоланов и виниловых эфиров, представленных на Рисунке 2.1 и Рисунке 2.2. В частности, могут быть получены сополимеры $D3_{1-x}E1_x$ согласно схеме, приведенной на Рисунке 2.17 [179].

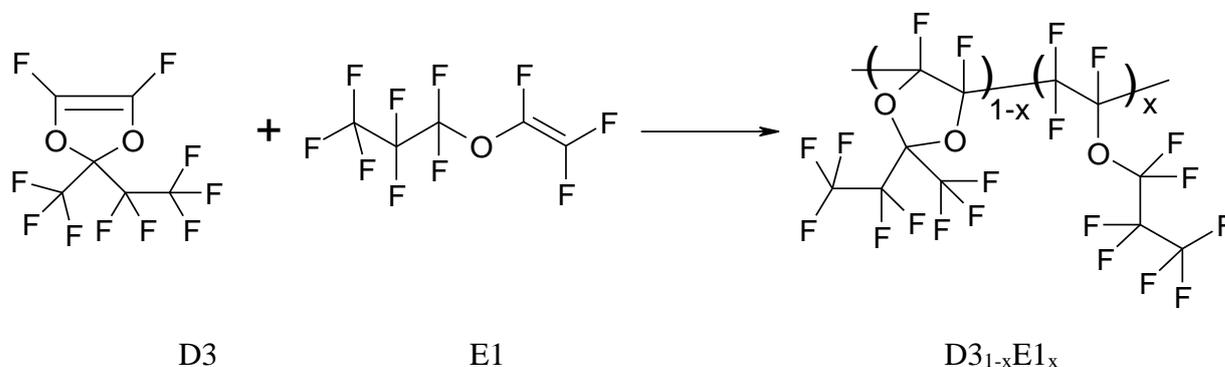


Рисунок 2.17 – Схема синтеза аморфных перфторированных сополимеров $D3_{1-x}E1_x$ с использованием метода сверхвысокого давления. x – молярная концентрация звеньев эфира E1 в макромолекуле сополимера

Проведенные исследования показали, что перфторированные сополимеры $D3_{1-x}E1_x$ являются аморфными (см. Рисунок 2.18), обладают высокой оптической прозрачностью в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 850, 1300 и 1550 нм, способны к пленкообразованию и могут быть использованы для создания различных элементов интегрально-оптических устройств, например, оболочки полимерных волноводов или оболочки кварцевых оптических волокон.

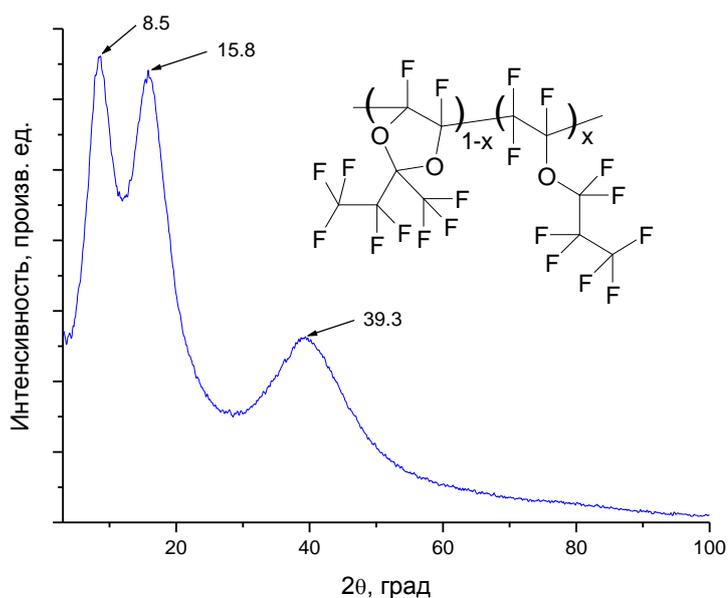


Рисунок 2.18 – Дифрактограмма пленки сополимера $D3_{1-x}E1_x$ с $x = 0.5$, полученная на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex600. θ - угол падения рентгеновского луча на пленку. На вставке показан фрагмент структуры сополимера

Измерение показателя преломления $n(\lambda)$ и дисперсии $dn(\lambda)/d\lambda$ сополимеров $D3_{1-x}E1_x$ в видимой и ближней ИК областях длин волн было выполнено с использованием рефрактометра ИРФ-454Б2М. Для этого 20%-й раствор сополимера в перфторгексане ($T_{\text{кип}} \approx 57^\circ\text{C}$) наносили слоем 2 – 3 мм на измерительную призму рефрактометра. Призму нагревали до температуры 45°C и выдерживали при этой температуре в течение 12 часов для полного испарения растворителя. После этого верхняя поверхность пленки матировалась с целью обеспечения диффузного рассеяния света на границе полимер - воздух. Измерение показателя преломления n_D (на длине волны 589.3 нм) и средней дисперсии $n_F - n_C$ (разница показателей преломления на длинах волн 486.1 и 656.3 нм соответственно) проводили обычным способом при освещении образца по методу Аббе через осветительную призму «белым» светом от галогеновой лампы. Из измеренных значений n_D , $n_F - n_C$ с использованием формулы Коши

$$n(\lambda) = A + B/\lambda^2 \quad (2.2)$$

рассчитывали константы A и B и строили графики $n(\lambda)$ в спектральном диапазоне 400 – 1000 нм. На Рисунке 2.19а приведена дисперсионная зависимость $n(\lambda)$ сополимера D3_{1-x}E1_x с $x = 0.5$ рассчитанная по формуле (2.2). Видно, что сополимер имеет нормальную дисперсию в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра, при этом его показатель преломления уменьшается от $n = 1.335$ на длине волны $\lambda = 400$ нм до $n = 1.315$ при $\lambda = 1000$ нм.

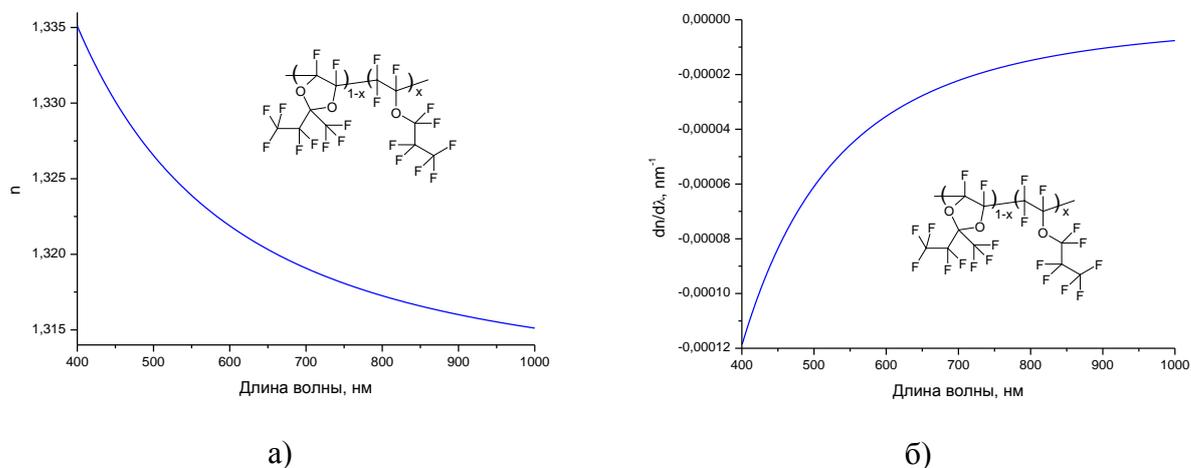


Рисунок 2.19 – (а) Дисперсионная зависимость $n(\lambda)$ сополимера D3_{1-x}E1_x с $x = 0.5$, рассчитанная по формуле (2.2). (б) Материальная дисперсия $dn/d\lambda$ данного сополимера, полученная дифференцированием кривой $n(\lambda)$ на Рисунке 2.19а. На вставках показан фрагмент структуры сополимера

Материальная дисперсия $dn/d\lambda$ является важным параметром, определяющим полосу пропускания и, следовательно, скорость передачи оптических данных по полимерному волноводу. Чем ниже материальная дисперсия, тем шире полоса пропускания ВВ волновода. На Рисунке 2.19б показана зависимость $dn/d\lambda$ сополимера D3_{1-x}E1_x с $x = 0.5$, рассчитанная дифференцированием кривой $n(\lambda)$, представленной на Рисунке 2.19а. Видно, что материальная дисперсия сополимера уменьшается при увеличении длины волны и в «датакоммуникационном» диапазоне вблизи $\lambda = 850$ нм составляет $-1.2 \times 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$, т.е. даже ниже, чем у плавленого кварца $dn/d\lambda = -3.3 \times 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$ на этой длине волны [179].

Еще одной важной особенностью аморфных перфторированных полимеров, используемых для создания интегрально-оптических устройств, является их термическая

стойкость, определяемая температурой деструкции T_d . На Рисунке 2.20 представлены результаты исследований термодеструкции сополимера $D3_{1-x}E1_x$ с $x = 0.5$, которые были проведены на совмещенной ТГА/ДСК установке STA PT1000 (Linseis, Германия). Нагрев сополимера проводился в атмосфере азота в Al_2O_3 тигле в интервале температур от 28 до 520 °С со скоростью 5 град/мин. Перед исследованием полимер прогревался в тигле при 170 °С в течение 2-х часов с целью удаления легколетучих продуктов.

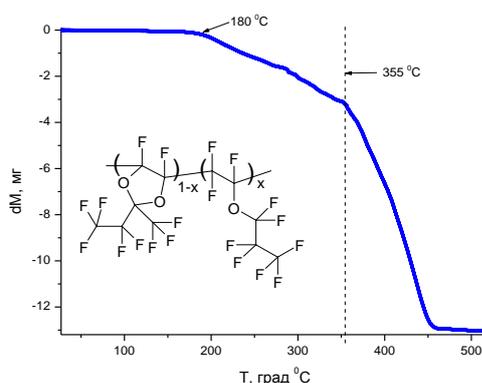


Рисунок 2.20 – Зависимость изменения массы dM сополимера $D3_{1-x}E1_x$ с $x = 0.5$ от температуры T , измеренная на совмещенной ТГА/ДСК установке STA PT1000 (Linseis, Германия) при скорости нагрева 5 град/мин

Из Рисунка 2.20 видно, что потеря массы сополимера происходит в два этапа. Первый этап начинается при температуре ≈ 180 °С и может быть связан с испарением остаточных олигомеров и других легколетучих продуктов, содержащихся в полимерном материале. На этом этапе сополимер теряет примерно 20% своей массы. Второй этап начинается при ≈ 355 °С и обусловлен термической деструкцией макромолекул сополимера. Из Рисунка 2.20 можно заключить, что температура деструкции аморфного перфторированного сополимера $D3_{1-x}E1_x$ с $x = 0.5$ составляет $T_d = 355$ °С.

2.1.4. Синтез аморфных гомо- и сополимеров перфторизопропилвинилового эфира и перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксолана

Методом сверхвысокого давления без использования инициаторов коллективом исследователей при непосредственном участии диссертанта впервые был синтезирован гомополимер перфторизопропилвинилового эфира E2, а также его сополимеры с перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксоланом D1 [176]. Структуры данных мономеров приведены на Рисунке 2.2б и Рисунке 2.1а соответственно, а схемы синтеза гомо- и сополимеров – на Рисунке 2.21.

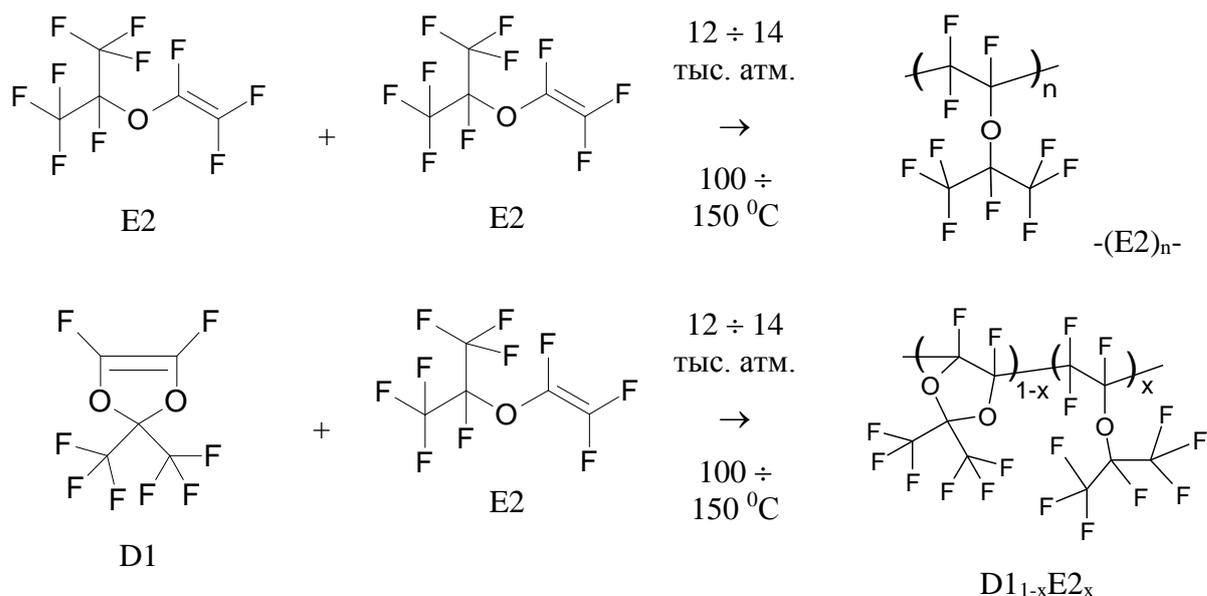


Рисунок 2.21 – Схемы синтеза гомополимера перфторизопропилвинилового эфира E2 (вверху) и сополимеров этого эфира с перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксоланом D1 (внизу) при сверхвысоком давлении в отсутствие инициатора. x – молярная концентрация звеньев эфира в макромолекуле сополимера $D1_{1-x}E2_x$, n – количество звеньев в макромолекуле гомополимера из эфира E2

Синтез гомополимера перфтор- n -пропилвинилового эфира E1 при сверхвысоком давлении и термическом самоинициировании радикальной полимеризации был описан ранее [170], однако никаких сведений о гомо- и сополимеризации его изомера, перфторизопропилвинилового эфира E2, в литературе найти не удалось. По-видимому, это объясняется стерическими затруднениями в процессе полимеризации данного изомера, которые возникают из-за наличия объемной перфторизопропильной группы рядом с реакционным центром, содержащим двойную C=C связь.

В то же время синтез гомополимера из эфира E2 и его сополимеров с другими перфторированными мономерами, представляет не только теоретический, но и практический интерес. Это связано с тем, что гомополимеры перфтор- n -пропилвинилового и перфторизопропилвинилового эфиров, как выяснилось в ходе экспериментов [176], имеют разные показатели преломления n . При этом полимер с более высоким n может использоваться для создания световедущей жилы оптического волновода, а материал с меньшим n – в качестве оболочки этого волновода. Отличие показателей преломления гомополимеров, изготовленных из мономеров, имеющих одинаковое число атомов C, F и O в молекуле и одинаковый молекулярный вес, но различную стехиометрическую структуру, может быть обусловлено различной плотностью упаковки макромолекулярных цепей этих гомополимеров. Аналогичные соображения справедливы и для их сополимеров.

Гомополимер эфира E2 был синтезирован методом сверхвысокого давления при следующих условиях: давление 1200 МПа, температура 150 °С, длительность синтеза 20 часов. Выход гомополимера при этих условиях составил 27% [176]. Сополимер перфторизопрропилвинилового эфира и перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксола D1, изготовленный из этих мономеров, взятых в молярном соотношении 1:1, синтезировался при 1100 МПа и 150 °С в течение 9 часов, при этом выход сополимера составил 37%. В ЯМР спектре ¹⁹F этого сополимера, измеренном на приборе Bruker AM-300, SF = 282.40 МГц, наблюдались сигналы, соответствующие его структуре: -75 и -83 м.д. (CF₃-группы); -112 ÷ -122 м.д. (CF₂-группы) и -141 ÷ -144 м.д. (COF-группы).

Измерение динамической вязкости η полученных гомо- и сополимеров эфира E2, проведенное с использованием вискозиметра μ VISC, позволило оценить их среднюю молекулярную массу как 2×10^4 и 1.2×10^5 ат. ед. соответственно. Показатель преломления гомополимера эфира E2 $n = 1.3190$, измеренный на длине волны $\lambda = 632.8$ нм, оказался выше, чем для гомополимера эфира E1 $n = 1.3145$, и близок минимальному теоретически возможному значению $n = 1.29$, предсказанному в статье [47]. Различие показателей преломления гомополимеров перфторизопрропилвинилового и перфторпропилвинилового эфиров связано с их различной структурой, а также с различным свободным объемом в гомополимерах, изготовленных из этих изомеров.

2.1.5. Синтез аморфных сополимеров перфтор-(2-циклопентил)-этилвинилового эфира и перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксолана

Для получения аморфных перфторированных сополимеров использовались также мономеры перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксолан D1 (см. Рисунок 2.1а) и перфтор-(2-циклопентил)-этилвиниловый эфир EC5 (Рисунок 2.2г). Схема синтеза сополимеров показана на Рисунке 2.22 [182]. Данные мономеры представляют собой прозрачные бесцветные жидкости, степень их химической чистоты составляла более 99%. Синтез сополимеров проводился без использования инициаторов в тефлоновых ампулах объемом 2 – 3 мл в пресс-формах типа цилиндр – поршень при давлении 15 - 16 тыс. атм. и температуре 155 - 165 °С. Время реакции варьировалось от 96 до 192 часов. Перед синтезом мономеры, как и ранее, перегонялись в атмосфере аргона. Полученный после вскрытия ампулы продукт представлял собой, как правило, сильновязкое прозрачное вещество, содержащее, помимо линейного сополимера, легколетучие компоненты (димеры, олигомеры и другие побочные продукты реакции). С целью удаления этих компонент продукт вакуумировали до постоянного веса при 120 °С.

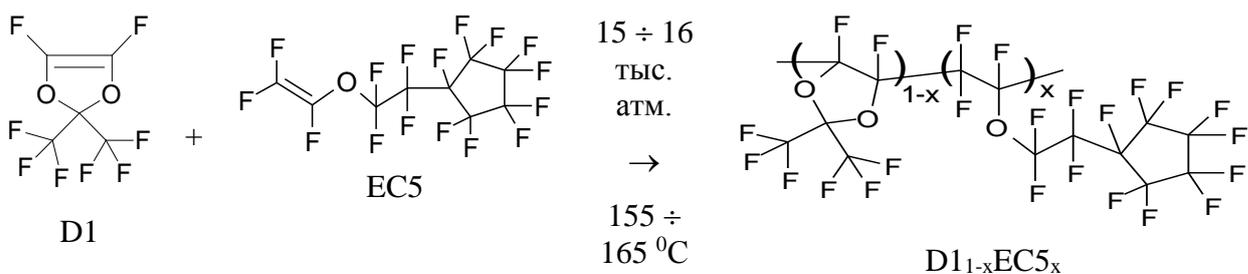


Рисунок 2.22 – Схема синтеза сополимеров перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксолана D1 и перфтор-(2-циклопентил)-этилвинилового эфира EC5 путем радикальной полимеризации при сверхвысоком давлении без использования инициаторов. x – молярная концентрация звеньев эфира в макромолекуле сополимера D1_{1-x}EC5_x

Описанным методом были синтезированы сополимеры D1_{1-x}EC5_x с различным молярным содержанием x звеньев эфира в макромолекуле. На Рисунке 2.23а приведен ЯМР спектр ¹⁹F мономера EC5, а на Рисунке 2.23б – соответствующий спектр сополимера D1_{1-x}EC5_x с $x = 0.5$. Спектр сополимера был измерен в гексафторбензоле на приборе «Bruker AM-300» (282.40 МГц).

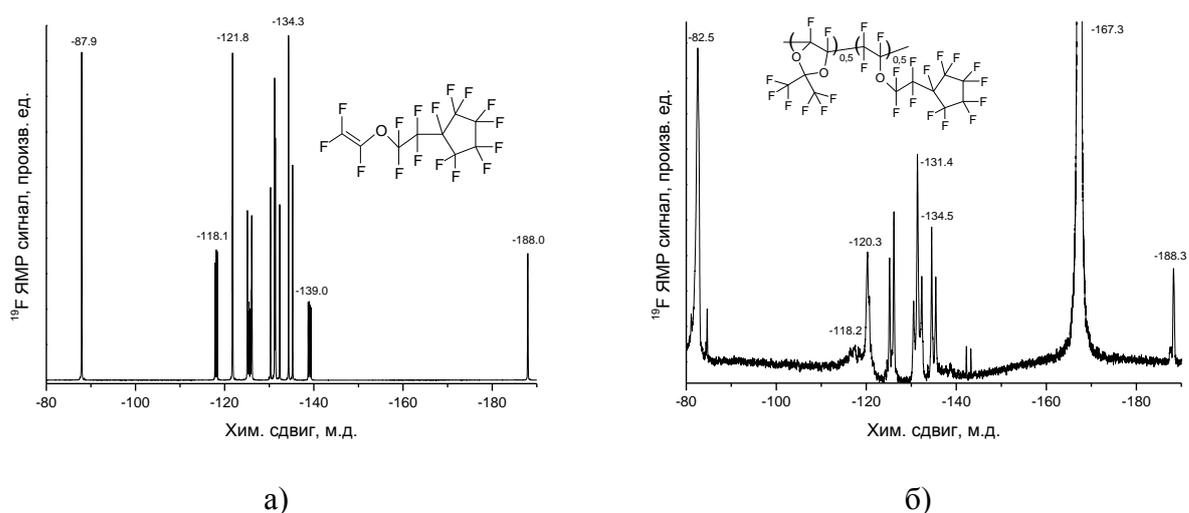


Рисунок 2.23 – ЯМР спектры ¹⁹F мономера EC5 (а) и сополимера D1_{1-x}EC5_x с $x = 0.5$ (б), измеренные на приборе «Bruker AM-300» (282.40 МГц). На вставках показана структура мономера и фрагмент структуры сополимера

Уширенный синглет при -82.5 м.д. на Рисунке 2.23б соответствует 6 атомам фтора в метильных группах перфтордиоксолана D1. Мультиплет при -120 м.д. – сигнал CF₂-группы, соседствующей с циклом. Мультиплеты при -125, -131 и -135 м.д. соответствуют CF₂-группам цикла. В этой же области от -110 до -140 м.д. располагаются уширенные сигналы атомов фтора в основной цепи полимера. Сигнал -188 м.д. на Рисунке 2.23а и Рисунке 2.23б соответствует CF группе в циклопентильном фрагменте эфира EC5. Сигнал при -167.3 м.д. на Рисунке 2.23б связан с растворителем (гексафторбензолом), в котором

был растворен полимер. Соотношение диоксолановых и эфирных фрагментов в полимерной цепи определяли, сравнивая интегральные интенсивности сигналов, описанных выше CF_2 и CF_3 -групп. Из анализа Рисунка 2.23б можно заключить, что соотношение звеньев диоксила и эфира в сополимере составляет $D1:EC5 \approx 1:1$ ($x = 0.5$).

Для оценки молекулярного веса сополимеров был измерен средний гидродинамический диаметр макромолекулярных глобул $D1_{1-x}EC5_x$ с $x = 0.75$ в перфтороктане. Измерения выполнены методом динамического светорассеяния с использованием анализатора частиц/белков 90Plus_Zeta. На Рисунке 2.24 представлена типичная гистограмма распределения глобул по размерам. Видно, что средний диаметр глобул составляет $\langle D \rangle = 36$ нм. Таким образом, сополимеры $D1_{1-x}EC5_x$, синтезированные путем радикальной сополимеризации при сверхвысоком давлении без использования инициаторов, относятся к классу высокомолекулярных веществ.

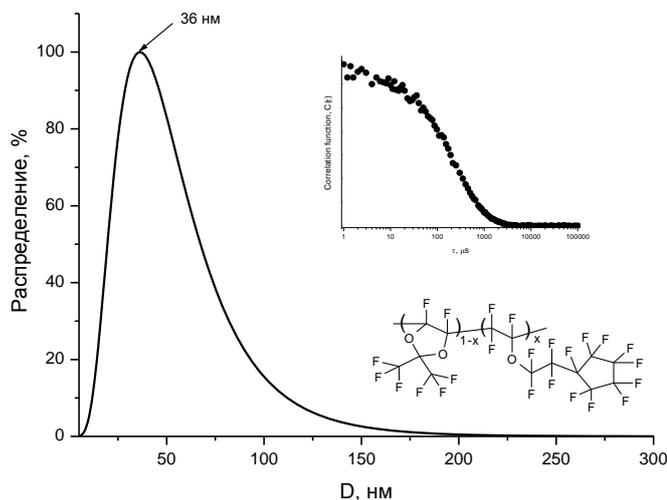


Рисунок 2.24 – Гистограмма распределения макромолекулярных глобул сополимера $D1_{1-x}EC5_x$ с $x = 0.75$ по размерам, измеренная методом динамического светорассеяния в перфтороктане. D – диаметр глобулы. На вставках показан вид автокорреляционной функции и фрагмент структуры сополимера

Структурная диагностика сополимеров проводилась на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex600. Для этого были изготовлены пленки из сополимеров на стеклянных подложках. Дифрактограмма пленки из $D1_{1-x}EC5_x$ с $x = 0.25$ представлена на Рисунке 2.25. Как следует из Рисунка 2.25, в дифрактограмме нет резких пиков, но наблюдаются широкие «гало» вблизи $2\theta \approx 9.8, 15.2$ и 39.5 град, что свидетельствует об аморфности данного полимерного материала.

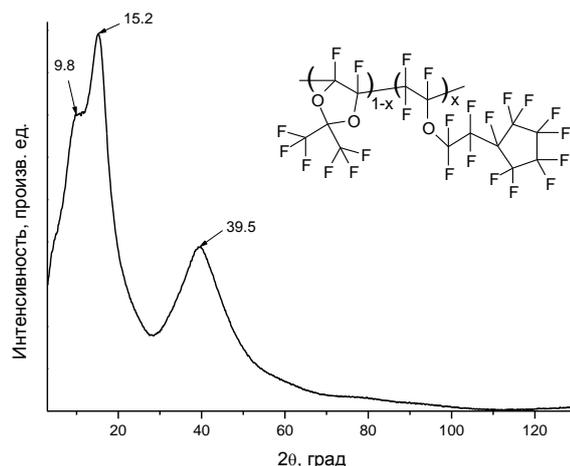


Рисунок 2.25 – Дифрактограмма пленки из сополимера $D1_{1-x}EC5_x$ с $x = 0.25$, полученная на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex600. На вставке показан фрагмент структуры сополимера

Измерение ИК спектров поглощения сополимеров $D1_{1-x}EC5_x$ проводилось на Фурье-спектрометре Shimadzu8400S, для чего были сформированы полимерные пленки толщиной 1 – 10 мкм на KBr подложках. Измерялись спектры пропускания чистой подложки и подложки с нанесенной на нее полимерной пленкой. Из их соотношения определялся спектр поглощения сополимеров. На Рисунке 2.26 представлен спектр поглощения пленки из аморфного перфторированного сополимера $D1_{1-x}EC5_x$ с $x = 0.5$.

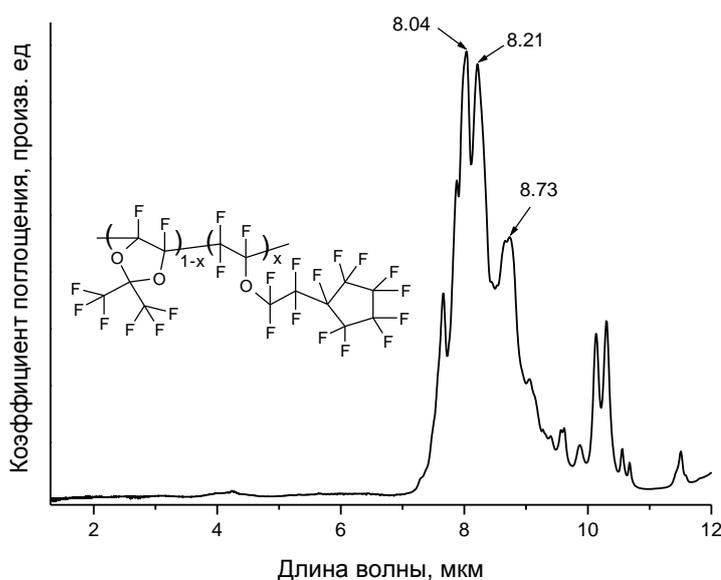


Рисунок 2.26 – Спектр поглощения пленки из аморфного перфторированного сополимера $D1_{1-x}EC5_x$ с $x = 0.5$, нанесенной на KBr подложку методом центрифугирования. На вставке показан фрагмент структуры сополимера

Из Рисунка 2.26 можно видеть, что сополимер не имеет интенсивных полос поглощения ниже 2 мкм, что свидетельствует о его высокой оптической прозрачности в телекоммуникационном С - диапазоне длин волн 1530 – 1565 нм. Наиболее интенсивные полосы поглощения сополимера лежат в диапазоне 7.5 – 10 мкм и обусловлены валентными колебаниями CF, CF₂ и CF₃ групп в макромолекуле.

Исследование показателя преломления n световедущих пленок, изготовленных из сополимеров D1_{1-x}EC5_x на KBr подложках, а также на кремниевых подложках с термически выращенным оксидным слоем, проводилось на длине волны $\lambda = 632.8$ нм методом НПВО с использованием призмного устройства связи Metricon2010/M. Измерения, выполненные при ТЕ и ТМ поляризации зондирующего лазерного луча, показали, что пленки являются изотропными (значения показателей преломления n_{TE} , n_{TM} в направлениях вдоль и поперек пленки близки), причем n увеличивается с ростом молярной концентрации x звеньев эфира EC5 в макромолекуле, см. Рисунок 2.27. Как следует из Рисунка 2.27, показатель преломления гомополимера эфира EC5 составляет $n = 1.3359 \pm 0.0005$.

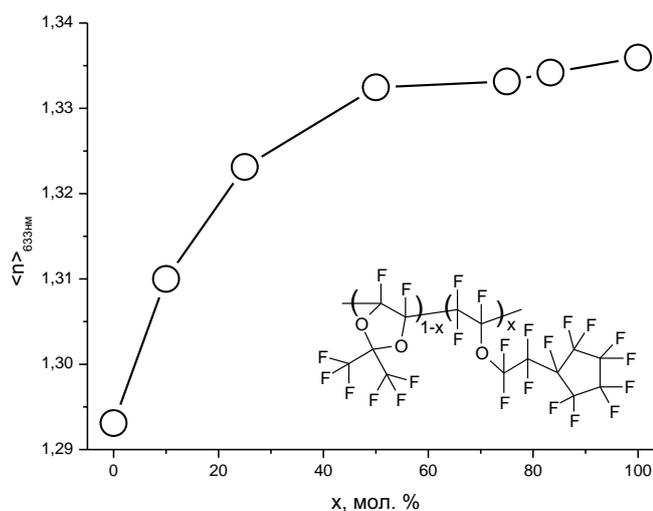


Рисунок 2.27 – Средний показатель преломления $n = (n_{TE} + n_{TM})/2$ сополимеров D1_{1-x}EC5_x на длине волны 632.8 нм в зависимости от молярной концентрации x звеньев эфира в макромолекуле, измеренный с использованием призмного устройства связи Metricon2010/M

2.1.6. Сополимеры перфторор-2,2-диметил-1,3-диоксолана и перфторнонилвинилового эфира

Для получения аморфных перфторированных сополимеров использовались также мономеры D1 и E6 (перфторнонилвиниловый эфир, см. Рисунок 2.2д). Схема синтеза

приведена на Рисунке 2.28. Синтез сополимеров проводили при давлении 1.4 – 1.5 ГПа (14 - 15 тыс. атм.) и температуре 130 - 150 °С в течение 72 - 96 часов. При этом никаких инициаторов радикальной полимеризации не использовали. Полученный после вскрытия ампулы продукт представлял собой сильновязкое неокрашенное вещество, содержащее, помимо линейного сополимера, легколетучие компоненты. С целью удаления этих компонент сополимеры вакуумировали до постоянного веса при 140 °С. Детали синтеза данных сополимеров представлены в работе [184].

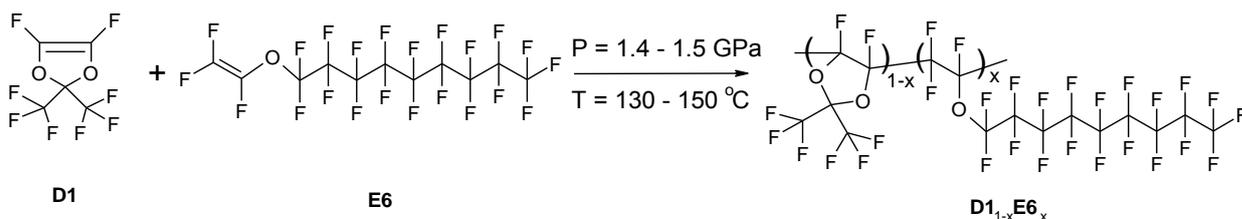


Рисунок 2.28 – Схема синтеза сополимеров перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксолана D1 и перфторнонилвинилового эфира E6 путем радикальной полимеризации при сверхвысоком давлении без использования инициаторов. x – молярная концентрация звеньев эфира в макромолекуле сополимера $\text{D1}_{1-x}\text{E6}_x$

Оптимизация времени синтеза при сверхвысоком давлении имеет важное значение для получения сополимеров с заданными характеристиками. При малой длительности реакции получившийся линейный сополимер имеет, как правило, малую молекулярную массу, при этом также невысок выход конечного продукта. При большой длительности синтеза велика вероятность получения частично сшитого полимера. Сшивка может быть обусловлена раскрытием диоксоланового кольца в звеньях D1, либо вследствие диссоциации алифатических радикалов $R_f = -(\text{CF}_2)_8\text{-CF}_3$ в звеньях эфира E6, встроенных в полимерную цепь. Проведенные исследования показали, что оптимальное время синтеза сополимеров $\text{D1}_{1-x}\text{E6}_x$ при температуре 130 – 150 °С и давлении 14 – 15 тыс. атм. составляет 72 - 96 часов. При этом выход линейного полимера составляет 70 – 80%.

Были синтезированы сополимеры $\text{D1}_{1-x}\text{E6}_x$ с различным молярным содержанием x звеньев эфира в макромолекуле. Это содержание определяли из ЯМР спектров ^{19}F полученных сополимеров. На Рисунке 2.29а и Рисунке 2.29б приведены ЯМР спектры мономеров D1 и E6 соответственно, а на Рисунке 2.29в – спектр сополимера $\text{D1}_{1-x}\text{E6}_x$ с $x = 0.5$. Все спектры были зарегистрированы на приборе «Bruker AM-300» (282.40 МГц), причем спектр сополимера измерялся в гексафторбензоле.

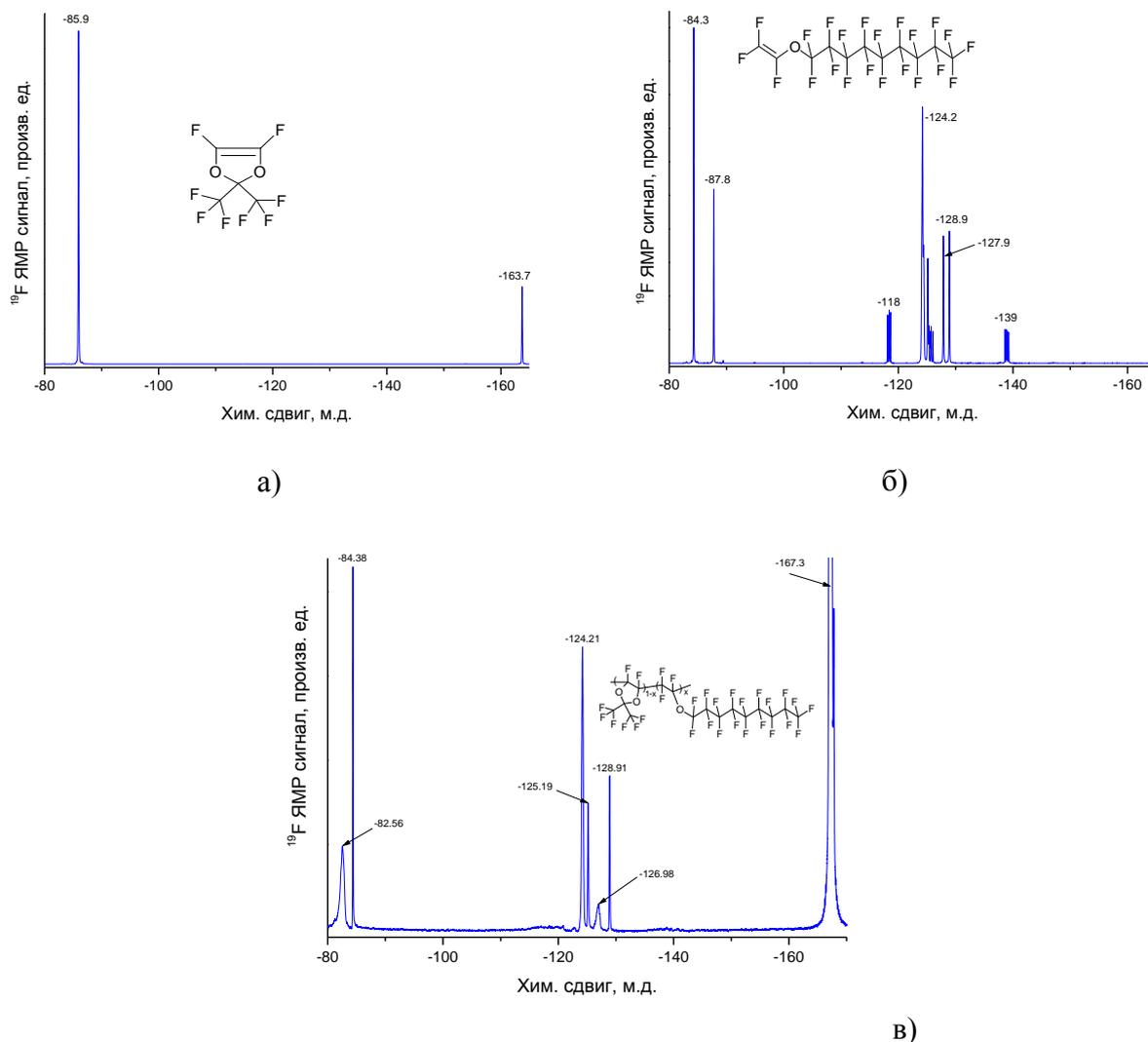


Рисунок 2.29 – ^{19}F ЯМР спектры мономеров D1 (а), E6 (б) и сополимера D1_{1-x}E6_x с $x = 0.5$ (в), измеренные на приборе «Bruker AM-300» (282.40 МГц). На вставках показаны структура мономеров D1 и E6, а также фрагмент структуры сополимера D1_{1-x}E6_x

Сигнал -85.9 м.д. на Рисунке 2.29а соответствует шести атомам фтора в двух трифторметильных группах CF_3 мономера D1, а сигнал -163.7 м.д. – двум атомам F при двойной $\text{C}=\text{C}$ связи в этом мономере. Сигнал -84.3 м.д. на Рисунке 2.29б соответствует трифторметильной группе CF_3 мономера E6, а сигнал -87.8 м.д. - группе CF_2O . Мультиплеты вблизи -126 м.д. и -139 м.д. относятся к концевым атомам F при двойной $\text{C}=\text{C}$ связи в мономере E6.

Проведем анализ ^{19}F ЯМР спектра сополимера D1_{1-x}E6_x с $x = 0.5$, см. Рисунок 2.29в. Сигнал -167.3 м.д. на этом рисунке связан с гексафторбензолом, в котором был растворен сополимер. Сигнал -82.5 м.д. соответствует двум метильным группам CF_3 кольца в звеньях диоксола D1 в макромолекуле сополимера, а сигнал -84.4 м.д. - концевой CF_3

группе эфира E6 (этот сигнал присутствует в спектре мономера E6, Рисунок 2.29б). Сигнал при -124.2 м.д. относится к четырем CF₂ группам в середине алкильной цепи (имеется в спектре мономера E6, Рисунок 2б), сигналы -125.2 м.д., -127.0 м.д. и -128.9 м.д. – к остальным CF₂ группам (эти сигналы также присутствуют в спектре мономера E6). Из анализа Рисунка 2.29в можно заключить, что соотношение звеньев диоксолана и эфира в сополимере составляет D1:E6 ≈ 1:1 ($x = 0.5$).

Для оценки молекулярной массы полученных сополимеров измерялся средний гидродинамический диаметр макромолекулярных глобул в перфтороктане методом динамического светорассеяния на приборе 90Plus_Zeta, см. Рисунок 2.30. Видно, что средний диаметр глобул составляет $\langle D \rangle = 25$ нм. Таким образом, сополимеры D1_{1-x}E6_x можно отнести к классу высокомолекулярных веществ.

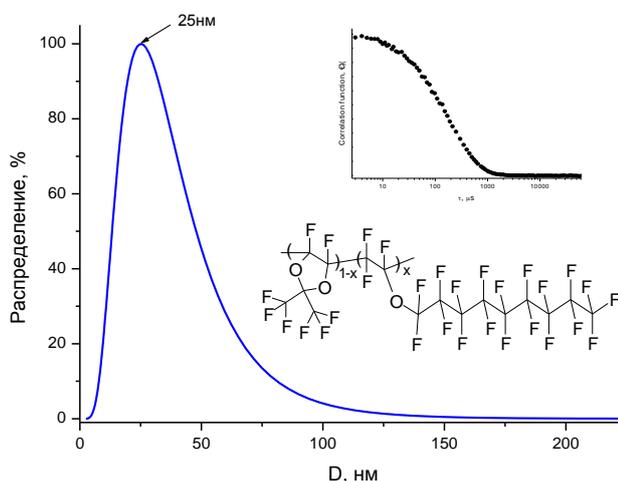
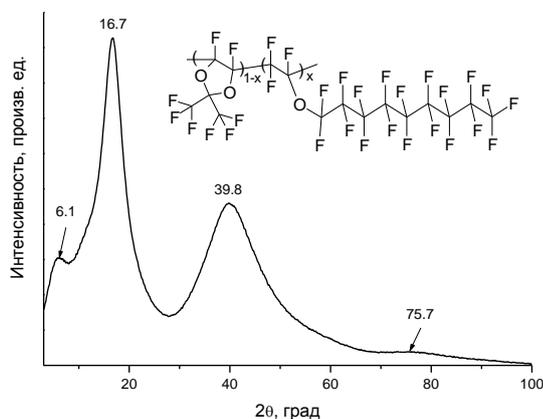


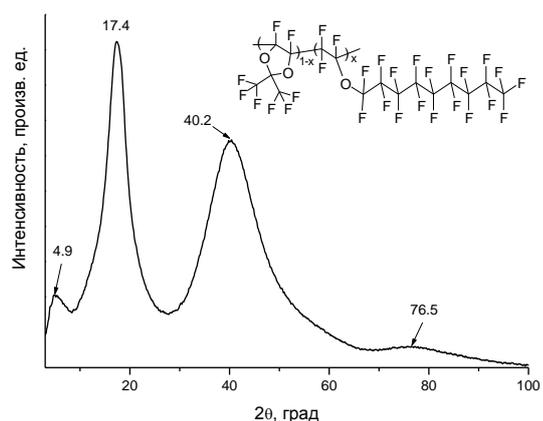
Рисунок 2.30 – Распределение макромолекулярных глобул сополимера D1_{1-x}E6_x с $x = 0.5$ по размерам, измеренное методом динамического светорассеяния в перфтороктане. D – гидродинамический диаметр глобулы. На вставках показан вид автокорреляционной функции и фрагмент структуры сополимера

При синтезе перфторированных сополимеров D1_{1-x}E6_x существует ряд факторов, приводящих к разупорядочению макромолекулярной цепи. Во-первых, мономеры D1 и E6 могут связываться друг с другом в различной последовательности. Во-вторых, сочленение звеньев мономеров E6 друг с другом может быть типа «голова к хвосту», либо «голова к голове». В силу данных причин образующийся сополимер проявляет свойства аморфного вещества. На Рисунке 2.31а и Рисунке 2.31б представлены дифрактограммы пленок из сополимеров D1_{1-x}E6_x с $x = 0.5$ и $x = 0.9$ соответственно, полученные на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex600. Как видно из этих рисунков, в дифрактограммах нет резких пиков и наблюдаются лишь несколько широких «галов», что свидетельствует об

аморфности данных материалов. Отметим, что угловые положения максимумов «галло» для сополимеров с $x = 0.5$ ($2\theta = 6.1, 16.7, 39.8, 75.7$ град, см. Рисунок 2.31а) и $x = 0.9$ ($2\theta = 4.9, 17.4, 40.2, 76.5$ град, Рисунок 2.31б) близки. Аналогичный вид имели дифрактограммы сополимеров $D1_{1-x}E6_x$ с другими значениями молярной концентрации x звеньев эфира в макромолекуле.



а)



б)

Рисунок 2.31 – Рентгеновские дифрактограммы сополимеров $D1_{1-x}E6_x$ с $x = 0.5$ (а) и $x = 0.9$ (б), полученные на широкоугольном рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex600

Исследование прозрачности сополимеров $D1_{1-x}E6_x$ в ИК области спектра проводилось на Фурье спектрометре Shimadzu8400S. Для этого на прозрачных пластинах KBr были сформированы плёнки из данных сополимеров. Использовались растворы сополимеров в перфтороктане, которые наносили на подложку методом центрифугирования и затем высушивали до полного испарения растворителя. Были измерены спектры пропускания чистой пластины KBr и подложки с нанесенным полимерным покрытием. Спектр поглощения полимерного материала был получен как логарифм их отношения и представлен на Рисунке 2.32.

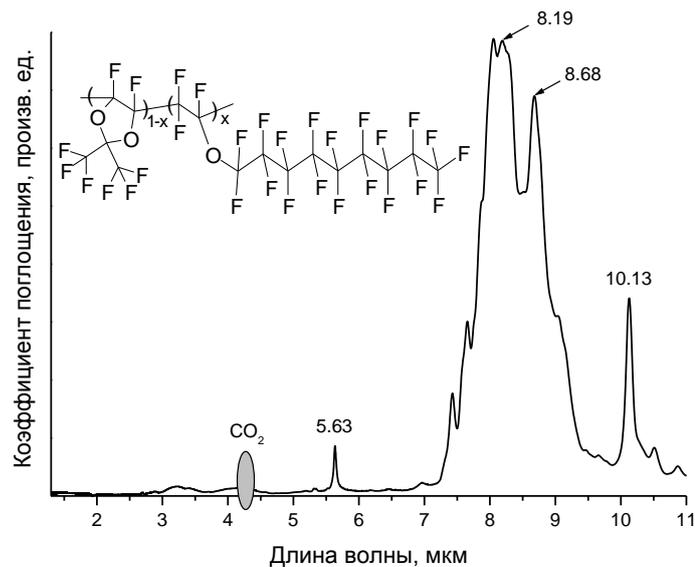


Рисунок 2.32 – Спектр ИК поглощения аморфного перфторополимера $D1_{1-x}E6_x$ с $x = 0.5$, измеренный на Фурье спектрометре Shimadzu8400S

Из Рисунка 2.32 видно, что интенсивные полосы поглощения, связанные с валентными колебаниями в CF , CF_2 и CF_3 группах сополимера, лежат в диапазоне 7 – 11 мкм. В телекоммуникационном С-диапазоне длин волн рассмотренный сополимер обладает высокой степенью прозрачности.

Для измерения показателя преломления сополимеров $D1_{1-x}E6_x$ использовался прибор призмного контакта Metricon2010/M. Методом центрифугирования на стеклянных подложках были изготовлены световедущие плёнки толщиной 1 - 10 мкм. Значение показателя преломления определялось по угловому положению m -линий в зависимостях интенсивности отражённого луча от угла падения. Измерения проводились при ТЕ и ТМ поляризации лазерного луча, что позволило определить показатели преломления n_{TE} и n_{TM} в направлениях вдоль и поперек пленки соответственно. Установлено, что значения n_{TE} и n_{TM} незначительно отличаются друг от друга, т.е. полимерные пленки являются изотропными. Зависимость среднего показателя преломления пленки $n = (n_{TE} + n_{TM})/2$ от молярной концентрации x звеньев перфторированного эфира Е6 в макромолекуле приведена на Рисунке 2.33. Как следует из этого рисунка, показатель преломления сополимеров $D1_{1-x}E6_x$ лежит в пределах $n = 1.305 - 1.325$ и снижается при уменьшении x . Отметим также, что сополимеры $D1_{1-x}E6_x$ с малыми значениями x являются стеклообразными, а с большими значениями x – резинообразными. Это свидетельствует о снижении температуры стеклования сополимеров с ростом x .

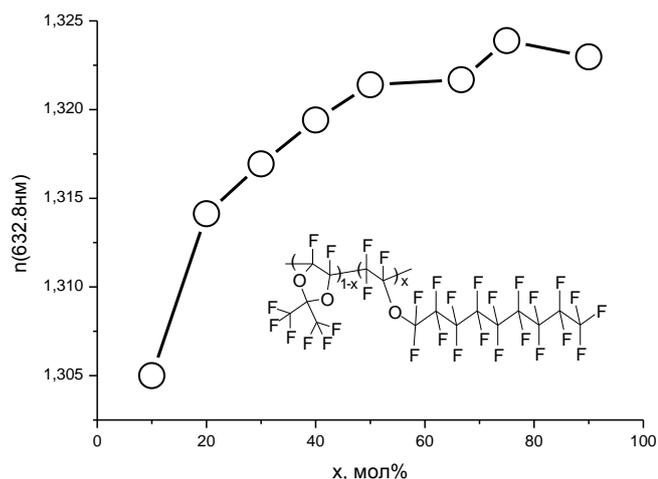


Рисунок 2.33 – Зависимость среднего показателя преломления $n = (n_{TE} + n_{TM})/2$ сополимеров $D1_{1-x}E_b_x$ на длине волны 632.8 нм от молярной концентрации x звеньев эфира в макромолекуле. На вставке представлен фрагмент структуры сополимера

2.2. Увеличение оптической прозрачности аморфных перфторполимеров, полученных при сверхвысоком давлении, путем фтордекарбоксилирования с использованием дифторида ксенона

В процессе синтеза аморфных гомо- и сополимеров из перфторированных диоксоланов и виниловых эфиров путем радикальной сополимеризации в условиях сверхвысокого давления могут происходить побочные химические реакции, например, образование димеров, радикалов, а также раскрытие диоксоланового кольца с образованием нестабильной концевой группы $-COF$ (см. Рисунок 2.16). Еще одним примером побочной реакции является формирование группы $-COF$ при полимеризации виниловых эфиров [159]



где $-R_f$ – перфторированный радикал. Последующее взаимодействие продуктов реакции с остаточными молекулами воды в реакционной ампуле или с влагой воздуха (после извлечения полимера из ампулы) ведет к формированию карбоксильных концевых групп $-(C=O)-OH$ в макромолекуле, которые также являются нестабильными [261 - 263]. Такие группы имеют интенсивные полосы колебательного поглощения с центрами вблизи ≈ 1774 и $\approx 2925 \text{ см}^{-1}$ (см. Рисунок 2.15), что приводит к увеличению коэффициента поглощения полимера в ближнем ИК диапазоне.

Как правило, для устранения $-(C=O)-OH$ групп и стабилизации полимера применяют обработку раствора перфторполимера во фторсодержащем растворителе газообразным фтором [99]. Однако, данный процесс является достаточно сложным и требует соблюдения строгих мер безопасности. В этом параграфе, на примере аморфного сополимера перфтор-2-метил-2-этил-1,3-диоксолана D3 и перфтор-*n*-пропилвинилового эфира E1 показано, что обработка дифторидом ксенона XeF_2 , который является одним из наиболее эффективных фторирующих агентов [264], приводит к фтордекарбоксилированию концевых $-(C=O)-OH$ групп, стабилизации полимера и к увеличению оптической прозрачности сополимера в ближнем ИК диапазоне [181]. Процесс обработки дифторидом ксенона является эффективным, простым и безопасным.

Сополимеры $D3_{1-x}E1_x$, где x - молярная концентрация эфирных звеньев в макромолекуле, были синтезированы с использованием метода сверхвысокого давления при 12 тыс. атм. и температуре $150\text{ }^{\circ}C$. Измерение ИК спектров поглощения сополимеров проводилось на ИК Фурье спектрофотометре Shimadzu 8400S. Для этого на полированных KBr подложках методом центрифугирования формировались пленки толщиной 12 - 16 мкм из растворов $D3_{1-x}E1_x$ в перфтордекалине. Образцы прогревались при $165\text{ }^{\circ}C$ в течение 12 часов для полного удаления растворителя. После этого измерялся коэффициент пропускания $T(\nu)$ (ν - волновое число) ИК света через структуру пленка/подложка. Спектр пропускания пленки сополимера $D3_{1-x}E1_x$ с $x = 0.5$ представлен кривой 1 на Рисунке 2.34.

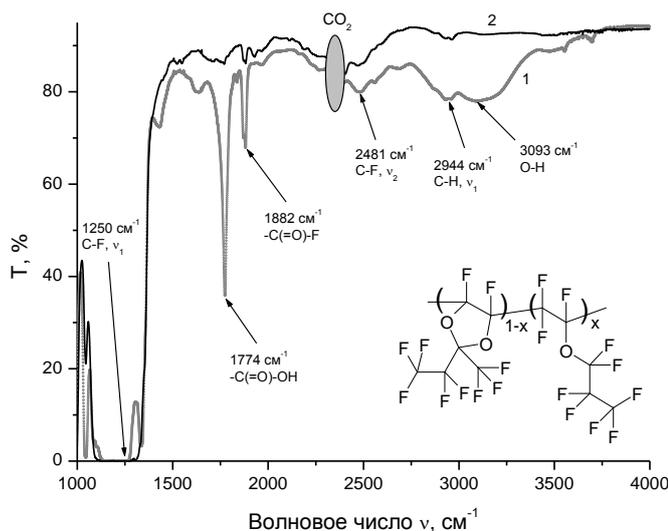


Рисунок 2.34 – Спектр пропускания $T(\nu)$ пленки из аморфного перфторированного сополимера $D3_{1-x}E1_x$ с $x = 0.5$ на KBr подложке (1). 2 - $T(\nu)$ для пленки из этого сополимера, обработанного XeF_2 . На вставке показан фрагмент структуры сополимера, где x - молярная концентрация эфирных звеньев в макромолекуле

Как видно из Рисунка 2.34, наиболее интенсивная полоса поглощения сополимера, обусловленная фундаментальным тоном ν_0 колебаний С-Ф связей, расположена вблизи 1250 см^{-1} [50]. Первый обертоном ν_1 этой связи, согласно [50], находится вблизи 2490 см^{-1} . Тон ν_0 колебаний С-Н связей лежит вблизи 2950 см^{-1} и выражен слабо (полоса поглощения вблизи 2944 см^{-1} на Рисунке 2.34), что свидетельствует о наличии лишь очень небольшого количества остаточных атомов водорода в макромолекуле сополимера. Полоса поглощения с центром вблизи 3093 см^{-1} обусловлена, по-видимому, связанными колебаниями растяжения связей О-Н в карбоксильных группах [263, 264]. Кроме того, в спектре имеются интенсивные линии поглощения с центрами 1774 и 1882 см^{-1} . Линия 1774 см^{-1} обусловлена связанными колебаниями С=О атомов в группе $-(\text{C}=\text{O})-\text{OH}$, а линию 1882 см^{-1} можно связать с колебаниями этих атомов в группе $-(\text{C}=\text{O})-\text{F}$.

Наличие карбоксильных групп, а также остаточных атомов Н в макромолекуле сополимера приводит к уменьшению его оптической прозрачности в ближней ИК области спектра, в том числе в телекоммуникационном С – диапазоне длин волн $1530 - 1565 \text{ нм}$. Для того, чтобы фтордекарбоксиллировать сополимер, использовался дифторид ксенона XeF_2 . Кривая 2 на Рисунке 2.34 представляет спектр пропускания пленки из сополимера $\text{D}_{31-x}\text{E}_{1x}$ с $x = 0.5$, обработанного XeF_2 . Обработка проводилась следующим образом. Сополимер растворялся в перфтордекалине в концентрации $10 - 12\%$. Раствор помещался в тефлоновую ампулу, туда же добавлялись кристаллы XeF_2 . После этого раствор перемешивался на магнитной мешалке при 65°C в течение 6 часов. Пленка из сополимера, обработанного дифторидом ксенона, формировалась на КВг подложке тем же способом и при тех же режимах, что и пленка из сополимера, не подвергавшегося фтордекарбоксиллированию. Из сравнения кривых 1 и 2 следует, что обработка дифторидом ксенона приводит к уменьшению линии поглощения с центром вблизи 1774 см^{-1} и полосы вблизи 3093 см^{-1} . В результате стабилизации концевых групп $-(\text{C}=\text{O})-\text{OH}$ увеличилась оптическая прозрачность сополимера в ближней ИК области спектра.

Возможная схема взаимодействия XeF_2 с карбоксильными группами в макромолекуле сополимера описывается уравнением [181]



где R_f – макромолекулярная цепь, состоящая из звеньев D3 и E1. По-видимому, процесс фтордекарбоксиллирования нестабильных концевых групп $-(\text{C}=\text{O})-\text{OH}$ дифторидом ксенона по схеме (2.4) возможен также для сополимеров из других перфторированных диоксолов и виниловых эфиров. Полученный в результате обработки XeF_2 сополимер способен к

пленкообразованию и может использоваться в качестве оболочки оптических волноводов, а также для формирования оболочки оптических кварцевых волокон [165].

Заключение к Главе 2

Проблема создания новых органических материалов, имеющих сверхвысокую оптическую прозрачность, сверхнизкий показатель преломления n и малую материальную дисперсию $dn/d\lambda$ давно привлекает внимание исследователей. Это связано со все возрастающими требованиями по уменьшению коэффициента затухания световых сигналов при их распространении по полимерному световоду (волноводу или волокну) и с необходимостью увеличения скорости передачи оптических информационных потоков. Уменьшение n приводит к снижению коэффициента затухания, обусловленного светорассеянием на оптических неоднородностях Δn материала, а также к снижению его материальной дисперсии $dn/d\lambda$, которая определяет степень расплывания световых импульсов при их распространении в материале и тем самым ограничивает скорость передачи данных. Ранее на основе теоретических оценок было предсказано, что минимальным показателем преломления $n \approx 1.29 \pm 0.03$ обладают аморфные перфторированные полимеры, в которых все атомы водорода полностью заменены на атомы фтора. Среди полимеров данного типа, известных в настоящее время, наименьшим показателем преломления $n \approx 1.29$ обладает Teflon AF2400 разработки компании Du Pont. Дальнейшее уменьшение показателя преломления и материальной дисперсии аморфных перфторполимеров может быть достигнуто, по-видимому, оптимизацией их химической структуры, а также увеличением свободного объема, связанного с наличием в полимере системы пор с размером, много меньшим длины волны оптического излучения. Последнее приводит к снижению плотности материала и, как следствие, к уменьшению n .

Методом сверхвысокого давления без использования каких-либо инициаторов реакции радикальной полимеризации синтезирован ряд новых, не описанных ранее, органических оптических материалов на основе аморфных перфторированных гомо- и сополимеров диоксоланов и виниловых эфиров. В частности, впервые синтезирован гомополимер перфторизопропилвинилового эфира. Полученные полимеры имеют низкий показатель преломления $n = 1.295 - 1.330$, что близко к показателю преломления Teflon AF2400 $n \approx 1.29$. Они обладают также малой материальной дисперсией $dn/d\lambda \approx -1 \times 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$ (т.е. даже ниже, чем у плавленого кварца $dn/d\lambda = -3.3 \times 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$), высокой оптической прозрачностью в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 850, 1300 и 1550

нм (коэффициент поглощения менее 0.1 дБ/см вблизи 1550 нм), низким двулучепреломлением, высокой температурой деструкции (более 350 °С), способны к пленкообразованию и могут быть использованы при создании различных элементов интегрально – оптических устройств.

Достоинствами метода сверхвысокого давления для синтеза аморфных перфторированных полимеров являются высокий выход конечного продукта (80% и более), отсутствие необходимости в использовании дорогостоящих инициаторов радикальной полимеризации и простота выделения конечного продукта. Важным преимуществом данного метода по сравнению с другими подходами является возможность вовлечения в сополимеризацию перфторированных мономеров, обладающих различной реакционной способностью, в том числе таких, которые с трудом вступают в реакцию радикальной полимеризации при обычных условиях вследствие стерических затруднений. Это открывает возможность получения новых оптических полимерных материалов с направленным и плавным изменением полезных свойств, например, с наперед заданной величиной показателя преломления.

В процессе синтеза сополимеров из перфторированных диоксоланов и виниловых эфиров в условиях сверхвысокого давления (10 – 16 тыс. атм.) могут происходить побочные химические реакции, например, раскрытие диоксоланового кольца, образование димеров, радикалов и т.п. Последующее взаимодействие продуктов этих реакций с влагой воздуха ведет к образованию нестабильных концевых групп $-(C=O)-OH$ в макромолекуле, и, как следствие, к увеличению коэффициента поглощения в полимере. Автором показано, что обработка дифторидом ксенона приводит к фтордекарбоксилированию $-(C=O)-OH$ групп, стабилизации полимера и увеличению его оптической прозрачности в ближнем ИК диапазоне.

На основании изложенных в Главе 2 результатов формулируется следующее положение, выносимое на защиту.

1. Оптические органические материалы на основе аморфных перфторированных сополимеров диоксоланов и виниловых эфиров прозрачны в «телекоммуникационных» диапазонах длин волн вблизи 850, 1300 и 1550 нм (коэффициент поглощения менее 0.1 дБ/см вблизи 1550 нм), обладают показателем преломления $n = 1.295 - 1.330$, малой материальной дисперсией $dn/d\lambda \approx -1 \times 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$ и могут использоваться для формирования интегрально – оптических волноводов. Сопolíмеры образуются путем радикальной полимеризации при давлении 10 – 16 тыс. атм. и температуре 100 – 170 °С без использования инициаторов.

ГЛАВА 3. Лазерные методы создания волноводных элементов интегрально – оптических устройств с использованием фторсодержащих полимерных материалов

Данная глава посвящена описанию лазерных методов формирования различных элементов интегрально – оптических устройств из фторсодержащих полимерных материалов. К таким элементам относятся многомодовые и одномодовые волноводы, массивы волноводов, оптические разветвители и направленные ответвители, волноводные интерферометры Маха – Цендера, узкополосные частотно-селективные фильтры на основе одномодовых полимерных волноводов с субмикронными брэгговскими решетками показателя преломления. Методы, которые использовались для формирования этих элементов, включают контактную УФ фотолитографию (длина волны актинического излучения $\lambda = 365$ нм), прямое лазерное рисование, формирование волноводов из α -фторакриловых мономеров под действием жесткого УФ излучения ($\lambda \leq 260$ нм) без использования инициаторов радикальной полимеризации, а также лазерное фотоосветление световедущих пленок из электрооптических полимеров с фторсодержащими хромофорами в боковой цепи. Формирование брэгговских решеток в одномодовых полимерных волноводах проводилось методом УФ интерферометрии под действием излучения гелий-кадмиевого лазера с длиной волны $\lambda = 325$ нм.

3.1. Формирование полимерных волноводов из фторсодержащих акриловых мономеров с использованием контактной УФ фотолитографии

Метод контактной фотолитографии основан на реакции радикальной полимеризации фторсодержащих акриловых мономеров под действием УФ актинического излучения с длиной волны 365 нм (интенсивная линия ртутной лампы) в присутствии фотоинициатора. В ходе реакции полимеризации происходит отверждение жидких мономеров с образованием твердого продукта (полимерной световедущей жилы волновода) [53, 57, 58, 265, 266]. При этом фторсодержащие мономеры (метакрилаты, собственно акрилаты и α -фторакрилаты) ведут себя подобно негативным фоторезистам, но отличаются от них высокой оптической прозрачностью в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 850, 1300 и 1550 нм. Полимеризация акрилатов - цепная реакция, при которой активные центры роста полимерных макромолекул являются свободными радикалами. Кинетическая схема процесса включает стадии инициирования, роста, обрыва или передачи цепи [266]. На стадии инициирования под действием актинического УФ кванта $h\nu$ происходит разложение фотоинициатора I с

образованием радикалов R^* . Эти радикалы атакуют молекулу мономера M и присоединяются к ней, образуя первичные радикалы $R-M^*$:



Стадия роста цепи заключается в последовательном присоединении молекул мономера к растущему макрорадикалу:



Обрыв цепи в ходе радикальной полимеризации заключается в бимолекулярном взаимодействии двух макрорадикалов. При этом оба радикала рекомбинируют, образуя одну молекулу:



которая теряет возможность дальнейшего роста.

При рассмотрении реакции радикальной полимеризации выделяют в качестве особого процесса т.н. стадию передачи цепи, которая заключается в переносе активного радикального центра с растущей макромолекулы на другую молекулу, присутствующую в растворе (мономер, полимер, инициатор, растворитель и т.д.); при этом сама макромолекула теряет возможность дальнейшего роста. Если образовавшийся новый радикал способен продолжать кинетическую цепь, то реакция полимеризации продолжается дальше с прежней скоростью. Если же новый радикал малоактивен, то скорость полимеризации замедляется, и реакция останавливается. Процесс передачи цепи ведет, как правило, к уменьшению молекулярной массы полученного полимера.

Радикальная фотополимеризация фторсодержащих акриловых мономеров, которые представляют собой прозрачные бесцветные жидкости с низкой вязкостью, проходит, как правило, без использования растворителей. В состав фотоотверждаемой композиции входит только смесь фторсодержащих мономеров - акрилатов и фотоинициатор, например, Irgacure-651. Иногда для удобства работы используется форполимер – раствор

фторсодержащего полимера в соответствующем мономере с добавлением фотоинициатора, имеющий более высокую вязкость, чем исходный жидкий мономер. Отметим, что использованные для формирования волноводов фторсодержащие мономеры - акрилаты, структуры которых представлены в Таблице 3.1, проявляют высокую активность в ходе радикальной фотополимеризации, что обеспечивает высокое разрешение метода. Отметим также, что данные мономеры имеют различные показатели преломления n от 1.3030 до 1.3287 вблизи 1550 нм [240]. Смешивая эти мономеры в различных молярных соотношениях, можно создавать композиции с более высоким или более низким показателем преломления для формирования световедущей жилы и оболочки полимерных волноводов соответственно.

Таблица 3.1 – Показатели преломления $n(\lambda)$ и дисперсия $dn(\lambda)/d\lambda$ ряда фторсодержащих акриловых мономеров на длине волны $\lambda = 1.55$ мкм, измеренные при 20 °С [240]

Мономер	$n(\lambda)$	$dn/d\lambda$, нм ⁻¹
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{CF}_3$	1.3077	-4×10^{-6}
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{F}_{10}-(\text{CF}_3)$	1.3287	-3×10^{-6}
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_7-\text{CF}_3$	1.3125	-3×10^{-6}
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$	1.3030	-4×10^{-6}

Идея метода контактной УФ фотолитографии заключается в том, что фотошаблон (кварцевое стекло с хромовым слоем, в котором вскрыты окна соответствующего рисунка) помещается на расстоянии H от подложки с предварительно нанесенным на нее буферным полимерным слоем, имеющим более низкий показатель преломления, и устанавливается параллельно ей, см. Рисунок 3.1. Зазор между подложкой и фотошаблоном, величина которого определяется толщиной используемых прокладок, заполняется жидкой фотоотверждаемой композицией и освещается УФ актиническим излучением с длиной волны 365 нм от ртутной лампы. При этом инициируется процесс радикальной полимеризации композиции под свободными от хрома участками фотошаблона. В результате композиция в освещенных областях превращается в полимер и отверждается, а композиция в неосвещенных областях остается жидкой. После разделения сборки образец промывается в растворителе. В процессе промывки жидкая композиция удаляется, а отвержденные участки высотой H , соответствующие рисунку фотошаблона, остаются на поверхности подложки, формируя световедущие жилы канальных оптических волноводов.

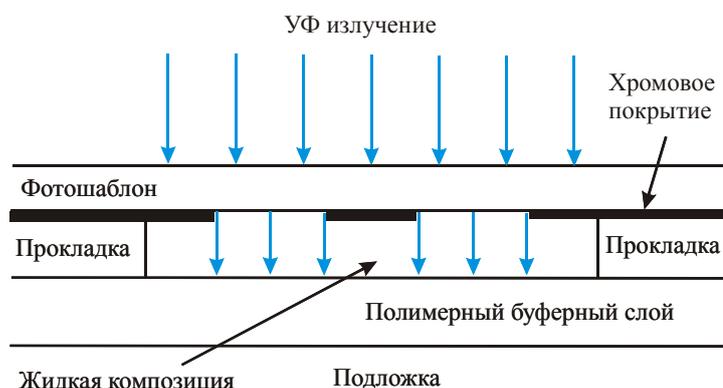


Рисунок 3.1 – Схема, иллюстрирующая ход актинического излучения при формировании световедущих жил полимерных волноводов на поверхности подложки с буферным полимерным слоем с использованием метода контактной УФ фотолитографии

Формирование фторполимерных волноводов методом контактной УФ фотолитографии на подложке, например, на поверхности печатной платы, является трехступенчатым процессом [239, 240, 267, 268-273]. Он включает следующие этапы: 1) формирование на подложке буферного полимерного слоя с более низким показателем преломления n_1 ; 2) формирование на буферном слое световедущих жил волноводов путем освещения жидкой композиции с более высоким показателем преломления n_2 УФ излучением через фотошаблон; 3) заравнивание световедущих жил покрывным полимерным слоем с низким показателем преломления n_1 , см. Рисунок 3.2.

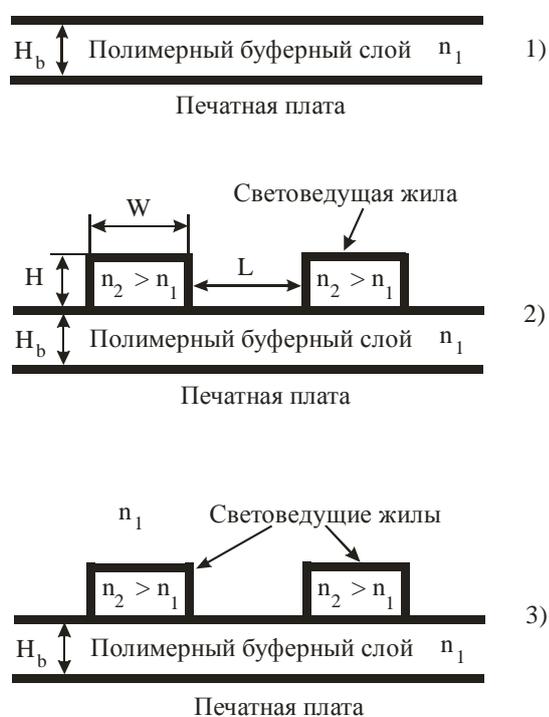


Рисунок 3.2 – Этапы формирования полимерных волноводов на печатной плате методом контактной УФ фотолитографии. n_1 и n_2 – показатели преломления буферного слоя и световедущей жилы соответственно, W – ширина, H – высота волновода. H_b – толщина буферного слоя, L – расстояние между волноводами

3.1.1. Формирование массивов многомодовых полимерных волноводов на печатной плате с использованием контактной УФ фотолитографии

Для формирования массивов многомодовых полимерных волноводов на поверхности печатной платы FR4, использовались композиции из фторсодержащих акриловых мономеров (см. Таблицу 3.1), Фотография изготовленного массива, полученная с помощью оптического микроскопа, приведена на Рисунке 3.3. Ширина и высота волноводов составляют 50 мкм, расстояние между волноводами равно 200 мкм. Видно, что световедущие жилы волноводов имеют резко очерченные края, что свидетельствует о высокой разрешающей способности метода.

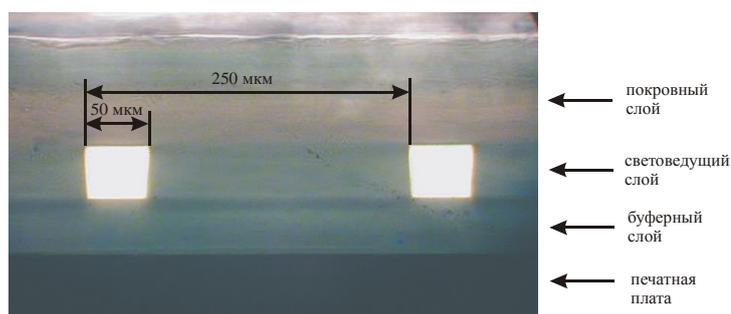


Рисунок 3.3 – Фотография массива многомодовых полимерных волноводов, изготовленных из фторакриловых мономеров на печатной плате FR4 методом контактной УФ фотолитографии под действием излучения с длиной волны $\lambda = 365$ нм. Вид с торца

Фторполимеры имеют, как правило, низкую поверхностную энергию, и, как следствие, слабую адгезию к различным поверхностям. В силу этого для увеличения адгезии фторакрилатов к печатной плате следует использовать специальные адгезивы. На Рисунке 3.4 представлена фотография массива многомодовых полимерных волноводов на поверхности печатной платы с предварительно нанесенным на нее полимерным адгезионным слоем. Световедущие жилы волноводов в массиве (светлые квадратики) имеют размеры 50 x 50 мкм.

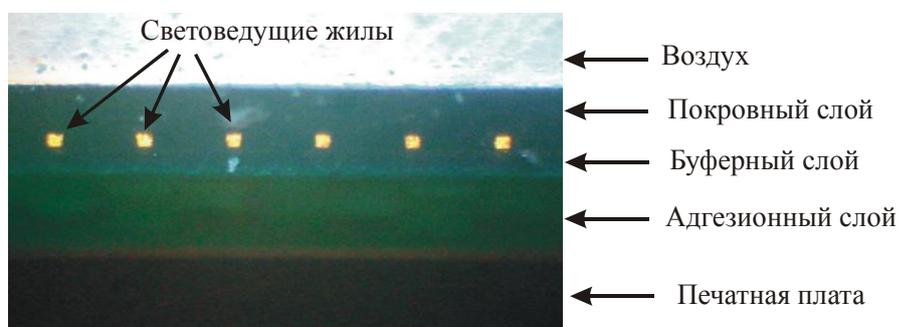


Рисунок 3.4 – Фотография полированных торцов массива полимерных волноводов из фторакрилатов на печатной плате FR4, сформированных методом контактной УФ фотолитографии

3.1.2. Создание базовых полимерных элементов интегрально-оптических устройств методом УФ фотолитографии

Метод контактной УФ фотолитографии обладает высоким пространственным разрешением и может использоваться для формирования различных фторполимерных элементов интегрально – оптических устройств, работающих в одномодовом режиме распространения оптического излучения. На Рисунке 3.5 представлена фотография массива световедущих жил одномодовых полимерных волноводов, изготовленных этим методом из фторсодержащих акриловых мономеров [240], до их зарощивания покровным полимерным слоем. Ширина световедущих жил волноводов составляет 12 мкм, высота – 10 мкм, расстояние между жилами - 38 мкм.

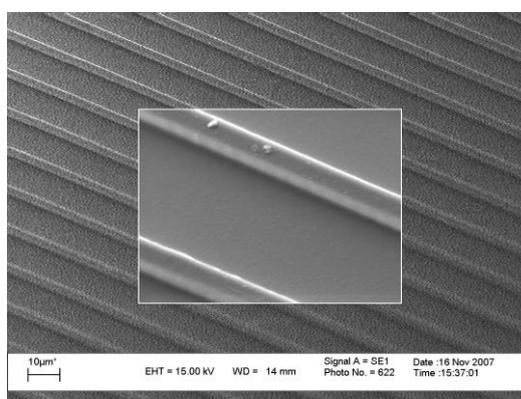


Рисунок 3.5 – Фотография массива световедущих жил одномодовых полимерных волноводов, изготовленных из фторакрилатов методом контактной УФ фотолитографии. Фото получено на сканирующем электронном микроскопе LEO1450. Ширина жил составляет 12 мкм, высота – 10 мкм, расстояние между жилами - 38 мкм

На Рисунке 3.6 дана оптическая фотография одномодовых полимерных волноводов, изготовленных на кремниевой подложке методом контактной УФ фотолитографии, после закрытия их полимерным покровным слоем. Образец получен методом скола кремниевой пластины со сформированными на ней волноводами. Ширина световедущих жил волноводов составляет 8 мкм, высота – 10 мкм.

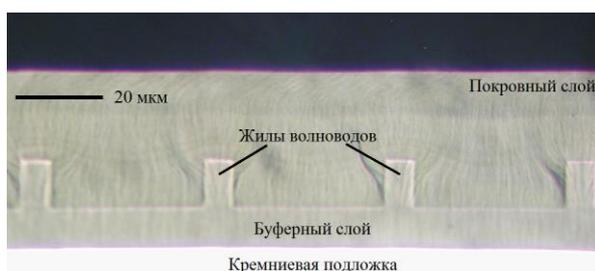


Рисунок 3.6 – Фотография массива волноводов из фторакрилатов, изготовленных на кремниевой подложке методом УФ фотолитографии, после закрытия их покровным полимерным слоем. Вид с торца

Таким образом, метод контактной УФ фотолитографии (длина волны актинического излучения 365 нм) позволяет формировать из композиций на основе фторсодержащих акриловых мономеров как многомодовые, так и одномодовые волноводы с шириной и высотой световедущей жилы от нескольких микрон до нескольких десятков микрон. Разрешение метода определяется свойствами композиции (активностью мономеров в процессе радикальной полимеризации, свойствами инициатора и т.д.) и длиной волны УФ излучения. При использовании фторсодержащих акриловых мономеров, представленных в Таблице 3.1, и длины волны 365 нм, разрешение метода составляет лучше одного микрона. Разрешение можно повысить путем использования более коротковолнового актинического излучения, а также путем использования форполимеров, обладающих повышенной вязкостью и тем самым ограничивающих скорость диффузии растущих макромолекул за границу светотени.

С использованием контактной фотолитографии могут быть сформированы и другие волноводные элементы интегрально – оптических устройств для «телекоммуникационных» диапазонов длин волн вблизи 850, 1300 и 1550 нм: изогнутые волноводы, волноводные разветвители и направленные ответвители, интерферометры Маха – Цендера, волноводы, пересекающиеся под прямым углом [240, 267, 268]. Некоторые из этих элементов представлены на Рисунке 3.7 и Рисунке 3.8. Ширина и высота волноводов на Рисунке 3.7, составляет 10 мкм, минимальное расстояние между ними 4 мкм.

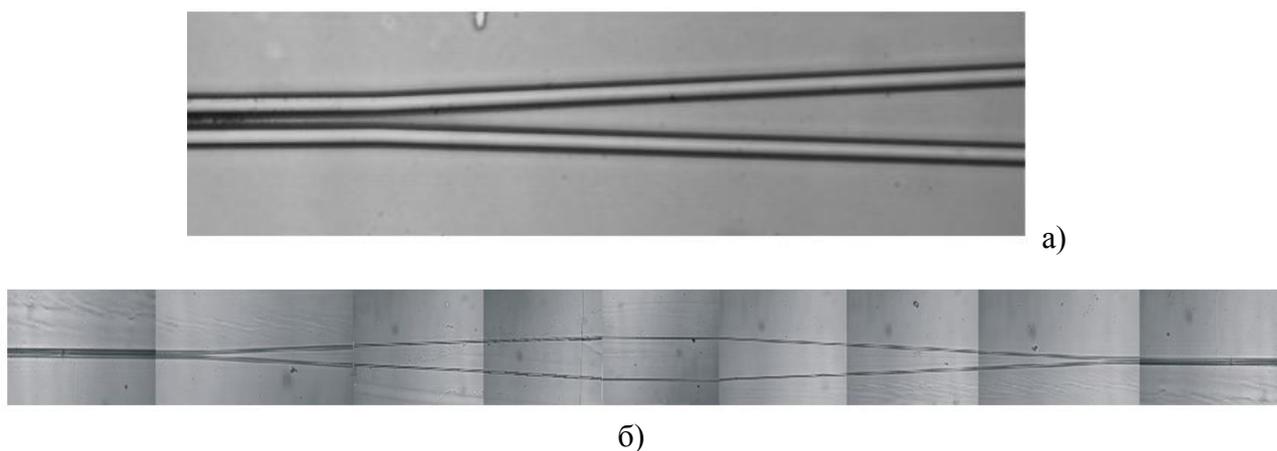


Рисунок 3.7 – Фотографии волноводных элементов полимерных интегрально – оптических устройств, изготовленных методом контактной УФ фотолитографии. Вид сверху. (а) Волноводный направленный ответвитель. (б) Интерферометр Маха – Цендера (общий вид - коллаж, составленный из фотографий различных участков интерферометра). Ширина световедущих жил волноводов 10 мкм. Длина интерферометра 12 мм

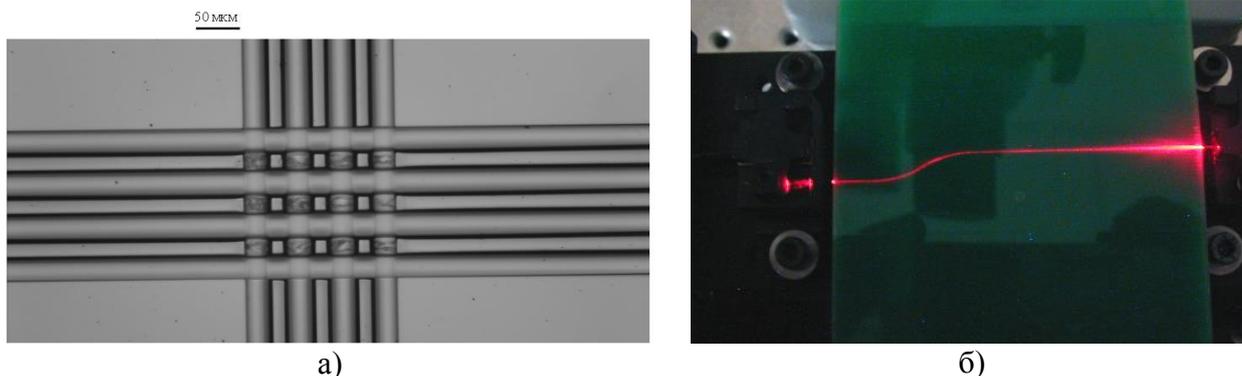


Рисунок 3.8 – (а) Фотография массива из восьми фторполимерных волноводов, пересекающихся под углом 90 град. Вид сверху. (б) Изогнутый волновод. Виден трек излучения с длиной волны 0.67 мкм, распространяющегося в волноводе

3.1.3. Формирование массивов полимерных волноводов с высокой степенью интеграции под действием актинического излучения с длиной волны 250 - 280 нм

Для увеличения степени интеграции полимерных волноводов на печатной плате необходимо уменьшать расстояние между световедущими жилами. Это предъявляет особые требования как к композициям, так и ко всему литографическому процессу. Данная задача была решена путем использования УФ излучения с длиной волны 250 – 280 нм. Это позволило повысить контраст и сформировать из фторсодержащих акриловых мономеров, представленных в Таблице 3.1, оптические волноводы с плотностью упаковки 625 шт./см (см. Рисунок 3.9), что в 2 раза превосходит плотность упаковки волноводов в оптической шине «Green Optical Link», разработанной фирмой IBM [274], см. Главу 4.

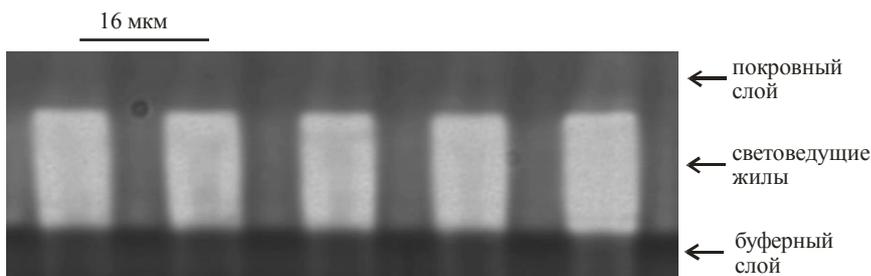


Рисунок 3.9 – Фотография массива фторполимерных волноводов, сформированных на печатной плате FR4 методом контактной УФ фотолитографии под действием излучения с длиной волны 250 – 280 нм. Вид с торца. Ширина и высота волноводов составляют 10 и 15 мкм соответственно, расстояние между световедущими жилами равно 6 мкм

3.2. Формирование фторполимерных волноводов методом прямого лазерного рисования

Создание оптических волноводов из композиций на основе фторсодержащих акрилатов можно проводить и без использования фотошаблонов, используя метод

прямого лазерного рисования. Согласно этому методу, фотоотверждение композиции и формирование световедущих жил волноводов происходит под действием сфокусированного УФ излучения, которое поточечно освещает слой композиции в зазоре между кварцевой пластиной (фотошаблон без слоя хрома) и подложкой. На Рисунке 3.10 представлены схема и фотография соответствующей установки. Актиническое излучение с длиной волны 250 - 365 нм от источника (лазера, светодиода или ртутно-ксеноновой лампы) с помощью волоконно-оптического кабеля и коллиматора фокусируется УФ объективом в слой композиции. Сборка подложка/композиция/кварцевая пластина (фотошаблон) расположена на моторизированном столике, который управляется от компьютера и перемещается в горизонтальной плоскости по заданной программе. Скорость перемещения столика выбирается таким образом, чтобы композиция в области фокусировки полностью отверждалась за время прохода светового пучка, и составила 8 мм/мин. После окончания процесса рисования сборка разбирается и промывается в растворителе, причем на поверхности подложки остаются световедущие жилы волноводов.

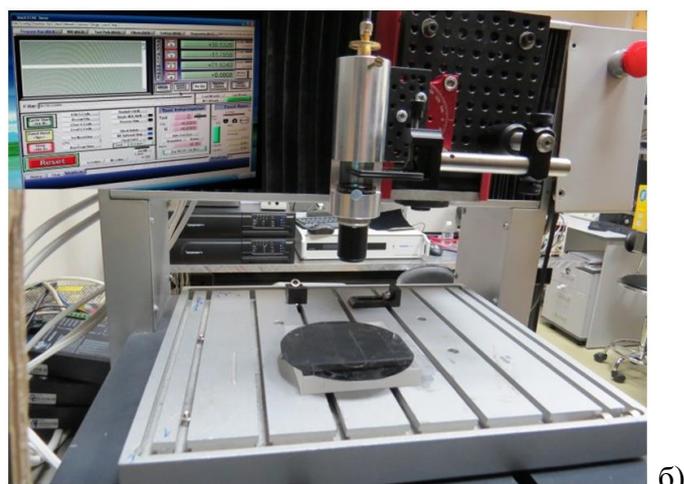
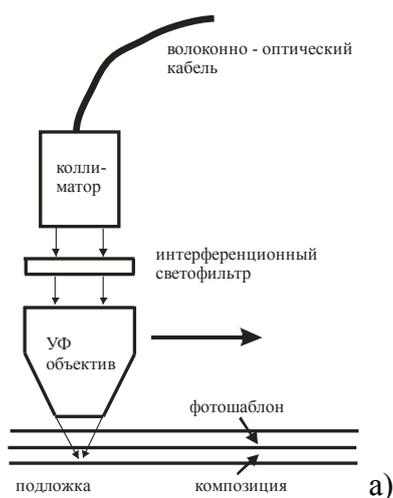


Рисунок 3.10 – Схема (а) и фотография (б) установки для прямого лазерного рисования полимерных волноводов под действием УФ излучения с длиной волны 250 – 365 нм. Тонкими стрелками показан путь ввода излучения в композицию. Толстая горизонтальная стрелка соответствует движению светового пятна относительно сборки подложка/композиция/фотошаблон, расположенной на моторизированном столике

На Рисунке 3.11 представлена фотография массива волноводов из фторсодержащих акриловых мономеров, сформированных методом прямого лазерного рисования на кремниевой подложке с термически выращенным оксидным слоем. Ширина световедущих жил волноводов составляет 8 мкм, расстояние между ними 16 мкм.

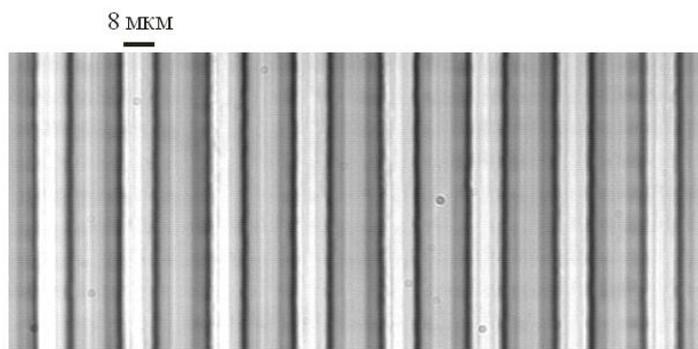


Рисунок 3.11 – Фотография массива световедущих жил фторполимерных волноводов, изготовленных с использованием метода прямого лазерного рисования. Вид сверху

Метод прямого лазерного рисования имеет такое же латеральное разрешение, что и метод контактной УФ фотолитографии, является более гибким, однако менее производительным, поскольку фотоотверждение композиции осуществляется поточечно.

3.3. Формирование оптических волноводов из α -фторакриловых мономеров под действием жесткого УФ излучения без использования фотоинициаторов

Как правило, композиции на основе фторсодержащих акриловых мономеров содержат фотоинициаторы радикальной полимеризации. Однако, использование фотоинициаторов (ФИ) может приводить к изменению цвета полимера (например, к пожелтению) и ухудшению его оптической прозрачности, что является нежелательным. Кроме того, многие ФИ плохо растворяются в мономерах, имеющих высокую степень фторирования. С другой стороны, как экспериментально [275 - 277], так и теоретически с использованием квантово – химических расчетов [278] было показано, что под действием высоко энергетичных фотонов молекулы метакриловых и акриловых мономеров могут переходить в электронно-возбужденное состояние с образованием свободных радикалов, что приводит к само-инициированию радикальной полимеризации этих мономеров. Это открывает новые возможности в развитии оптических технологий формирования полимерных фотонных устройств.

Автором впервые экспериментально продемонстрировано, что α -фторакриловые мономеры, имеющие степень фторирования более 83% и обладающие высокой оптической прозрачностью в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 850, 1300 и 1550 нм, характеризуются очень высокой активностью в процессе радикальной полимеризации, которая может быть инициирована под действием актинического УФ излучения с длиной волны $\lambda \leq 260$ нм [279]. При этом в процессе раскрытия двойных $C=C$

связей и превращения мономера в полимер коэффициент поглощения α -фторакрилатов уменьшается (эффект просветления). Это приводит к увеличению глубины проникновения УФ излучения в композицию, что позволяет формировать волноводы с более высоким аспектным отношением.

3.3.1. Свойства α -фторакрилатов, обладающих высокой степенью фторирования

Для того, чтобы акриловые мономеры имели максимально высокую оптическую прозрачность в телекоммуникационных областях длин волн, особенно в телекоммуникационном С – диапазоне спектра 1530 – 1565 нм, следует повышать их степень фторирования. С другой стороны, мономеры должны иметь высокую активность в процессе радикальной фотополимеризации, чтобы формировать полимерные волноводы с использованием контактной УФ фотолитографии или прямого лазерного рисования без применения фотоинициаторов. Для того, чтобы удовлетворить этим требованиям, были синтезированы α -фторакриловые мономеры вида



где $m = 0, 1, 3, 5$ [139]. Мономеры (3.4) содержат больше атомов фтора и более активны в процессе радикальной полимеризации, чем их аналоги – акрилаты и метакрилаты, имеют более высокие температуры стеклования и деструкции [35], и в силу этого они предпочтительны для формирования интегрально – оптических устройств. Мономеры гомологического ряда (3.4) представляют собой прозрачные бесцветные жидкости с низкой вязкостью, хорошо растворимые друг в друге. Некоторые свойства этих мономеров и соответствующих гомополимеров представлены в Таблице 3.2 [137, 257, 279].

Таблица 3.2 – Свойства фторсодержащих α -фторакриловых мономеров (3.4) и соответствующих гомополимеров. n_D – показатель преломления на длине волны $\lambda = 589.3$ нм, измеренный при 20⁰С. Степень фторирования определялась как отношение числа атомов фтора к суммарному количеству атомов водорода и фтора в молекуле мономера

Мономер $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-(\text{CF}_2)_m-\text{CF}_3$	$m = 0$	$m = 1$	$m = 3$	$m = 5$
Степень фторирования, %	83.3	85.7	88.9	90.9
n_D (мономер)	1.3159	1.3157	1.3136	1.3121
n_D (полимер)	1.3475	1.3470	1.3451	1.3438

$T_{\text{кип}}$, град С при давлении Р, мм. рт. ст. (мономер)	5 (10)	27 (10)	75 (10)	20 (1)
Твердость по Шору по шкале D (полимер)	83 ± 2	81 ± 2	79 ± 2	77 ± 2

Спектры поглощения мономера $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ и соответствующего гомополимера в телекоммуникационных диапазонах длин волн приведены на Рисунке 3.12. Видно, что коэффициент поглощения составляет 0.02, 0.04 и 0.1 дБ/см на длинах волн 850, 1300 и 1550 нм соответственно. Такой низкий коэффициент поглощения обусловлен высокой степенью фторирования α -фторакрилатов, которая достигает 90.9%, см. Таблицу 3.2.

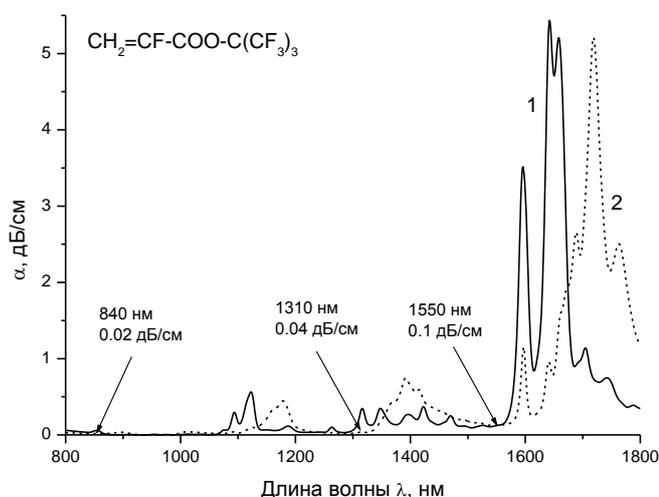


Рисунок 3.12 – Коэффициенты поглощения $\alpha(\lambda)$ мономера $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ (1) и соответствующего гомополимера (2) в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 850, 1300 и 1550 нм

3.3.2. Изготовление форполимеров из α -фторакрилатов и их характеристика

Процесс формирования полимерных волноводов под действием УФ излучения осуществляется более эффективно, если исходный мономер обладает достаточно высокой вязкостью. Поскольку α -фторакриловые мономеры (3.4) характеризуются низкой вязкостью, перед использованием их необходимо загустить (приготовить форполимер). Загущение может быть осуществлено контролируемым образом путем термоинициируемой полимеризации за счет нагрева мономеров до температуры 55 – 60 °С и выдерживания при этой температуре в течение 3 – 4-х часов. Загущение α -фторакрилатов до требуемой вязкости может быть также выполнено путем их фотополимеризации без использования каких-либо фотоинициаторов под действием УФ излучения с длиной волны $\lambda < 260$ нм. Действительно, мономеры (3.4) имеют широкую интенсивную полосу поглощения вблизи 210 нм, хвост которой простирается до 260 нм,

см. Рисунок 3.13. Представленные на этом рисунке спектры поглощения получены путем измерения коэффициентов пропускания $T_0(\lambda)$ и $T_1(\lambda)$ кварцевых кювет толщиной $L = 1$ мм, заполненных чистым растворителем (гексаном) и гексаном с небольшим количеством растворенного в нем мономера. При этом

$$T_0 = Ae^{-\alpha_{\text{hexan}}L}, T_1 = Ae^{-(\alpha_{\text{hexan}} + \alpha_{\text{monomer}})L}, \quad (3.5)$$

где α_{hexan} и α_{monomer} – коэффициенты поглощения УФ света в гексане и растворенном в нем мономере соответственно, A – коэффициент, учитывающий отражение света от границ кюветы. Из выражения (3.5) легко рассчитать спектральную зависимость $\alpha_{\text{monomer}}(\lambda)$ по формуле

$$\alpha_{\text{monomer}} = \ln(T_0 / T_1) / L, \quad (3.6)$$

где L - длина кюветы. Интенсивная полоса поглощения α -фторакрилатов вблизи 210 нм, см. Рисунок 3.13, обусловлена электронными переходами в сопряженной системе $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ в молекулах мономеров [278]. Таким образом, освещение мономеров ряда (3.4) жестким УФ излучением должно приводить к раскрытию двойных $\text{C}=\text{C}$ связей в этих мономерах и к инициированию процесса их радикальной полимеризации.

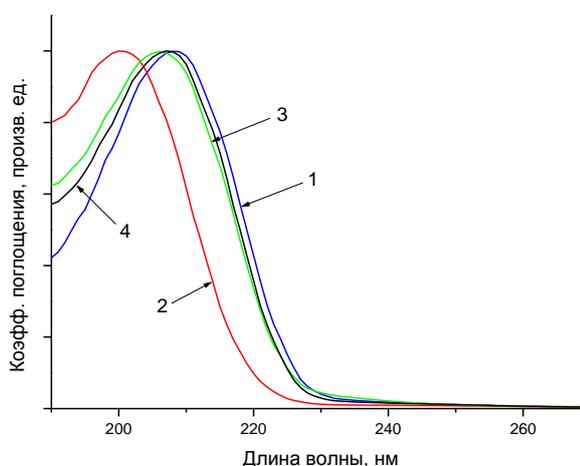


Рисунок 3.13 – Нормированные коэффициенты поглощения $\alpha(\lambda)$ мономеров $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-(\text{CF}_2)_m-\text{CF}_3$ с $m = 0$ (1), 1 (2), 3 (3) и 5 (4) в УФ области спектра, рассчитанные по формуле (3.6)

Отметим, что гомополимеры, изготовленные из α -фторакриловых мономеров гомологического ряда (3.4), легко растворяются в этих мономерах, что позволяет создавать композиции с требуемой вязкостью путем смешивания полимера и мономера в определенных весовых соотношениях.

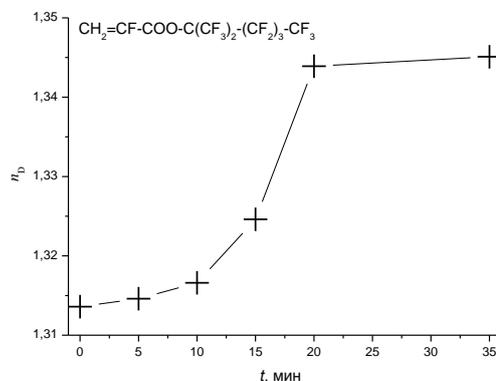
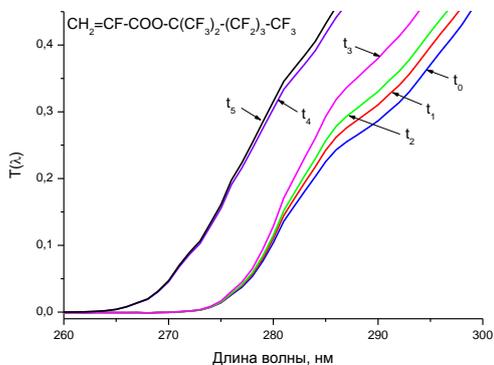
3.3.3. Иницирование реакции радикальной полимеризации α -фторакрилатов под действием жесткого УФ излучения с длиной волны 250 - 260 нм

Для того, чтобы установить, возможно ли «само-иницирование» радикальной полимеризации в α -фторакрилатах, и определить пороговую длину волны, ниже которой УФ излучение может запускать процесс фотоотверждения, мономеры (3.4) освещались излучением гелий – кадмиевого (325 нм) и неодимового (4-я гармоника, 263 нм) лазера, а также излучением Хе лампы с использованием полосовых интерференционных светофильтров. Экспериментально установлено, что полимеризация α -фторакрилатов может быть инициирована светом с длиной волны $\lambda < 260$ нм, что близко к значению $\lambda = 267$ нм, полученному с использованием квантово – химических расчетов [280].

В процессе фотополимеризации, которая сопровождается раскрытием двойных С=С связей в молекулах α -фтормономера и их превращением в макромолекулы полимера, происходит уменьшение коэффициента поглощения, что приводит к увеличению глубины проникновения УФ излучения в композицию. Ранее эффект просветления был продемонстрирован на примере метакриловых и акриловых мономеров [276, 277] и описан теоретически в работе [275]. В проведенном автором исследовании данный процесс во фторсодержащих α -фторакрилатах рассматривался впервые (см. [279]).

Мономеры (3.4) без добавления какого-либо фотоинициатора помещались в кварцевую кювету толщиной 1 мм и освещались жестким УФ излучением в диапазоне длин волн 250 – 260 нм, которое вырезалось из широкополосного спектра Хе лампы с помощью интерференционного фильтра. На Рисунке 3.14а представлена зависимость коэффициента пропускания $T(\lambda)$ УФ света через кювету с мономером $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-(\text{CF}_2)_3-\text{CF}_3$, а на Рисунке 3.14б – зависимость показателя преломления n_D этого мономера от времени экспонирования t . Видно, что в процессе полимеризации кривая $T(\lambda)$ смещается в коротковолновую область спектра, что свидетельствует о просветлении композиции. При этом ее показатель преломления монотонно возрастает. Такие же эффекты наблюдались и для других мономеров гомологического ряда (3.4). Как следует из Рисунка 3.14, кинетика радикальной фотополимеризации α -фторакрилатов характеризуется временем индукции,

в течение которого процесс образования радикалов под действием УФ излучения конкурирует с процессом их тушения ингибитором (вероятно, кислородом, растворенным в мономере). После периода индукции наступает этап лавинообразного нарастания конверсии мономера в полимер, за которым следует этап насыщения.



а)

б)

Рисунок 3.14 – Зависимость коэффициента пропускания $T(\lambda)$ УФ света через кварцевую кювету толщиной 1 мм с мономером $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-(\text{CF}_2)_3-\text{CF}_3$ (а) и показателя преломления n_D мономера (б) при различных временах экспонирования t ($t_0 = 0$, $t_1 = 5$ мин, $t_2 = 10$ мин, $t_3 = 15$ мин, $t_4 = 20$ мин, $t_5 = 25$ мин)

Увеличение показателя преломления обусловлено усадками композиции, а просветление – раскрытием двойных $\text{C}=\text{C}$ связей в ходе радикальной фотополимеризации. Действительно, на Рисунке 3.15 приведены измеренные коэффициенты пропускания $T(\lambda)$ мономера $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ в специально сконструированной микрокювете толщиной ≈ 10 мкм при увеличении времени t экспонирования. Видно, что в ходе радикальной фотополимеризации полоса поглощения с центром вблизи 210 нм исчезает. Это свидетельствует об уменьшении концентрации $\text{C}=\text{C}$ связей в композиции по мере превращения мономера в полимер.

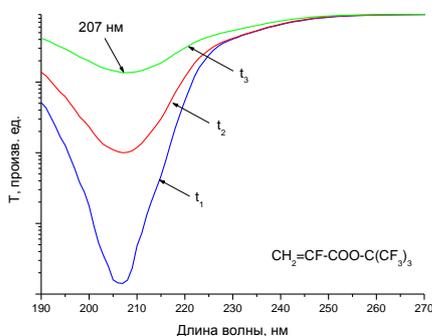


Рисунок 3.15 – Изменение коэффициента пропускания $T(\lambda)$ мономера $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ в кварцевой микрокювете толщиной 10 мкм в ходе фотополимеризации под действием актинического УФ излучения в диапазоне длин волн 250 – 260 нм. $t_1 < t_2 < t_3$

3.3.4. Формирование полимерных волноводов из фторсодержащих α -фторакрилатов методом УФ фотолитографии без использования инициаторов

Показатель преломления n_D гомополимеров, изготовленных из α -фторакрилатов (3.4), варьируется в пределах от $n_{\min} = 1.3438$ до $n_{\max} = 1.3475$ (см. Таблицу 3.2), поэтому с их помощью можно формировать волноводы с числовой апертурой $NA = \sqrt{n_{\max}^2 - n_{\min}^2}$ до 0.1. Кроме того, мономеры (3.4) хорошо сополимеризуются, что позволяет путем их смешивания в определенных весовых соотношениях создавать волноводы с заданной NA . Массивы волноводов были изготовлены из вязких композиций (форполимеров) на основе α -фторакрилатов с высоким и низким показателем преломления n . Композиция с низким n для буферного и покровного слоев изготавливалась из мономера $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-(\text{CF}_2)_5-\text{CF}_3$, а композиция с высоким n для световедущей жилы – из мономера $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$. После формирования на кремниевой подложке полимерного буферного слоя, на него тонким слоем наносилась композиция для световедущей жилы, накрывалась фотошаблоном (кварцевая пластина с хромовым покрытием, в котором сформирован рисунок волноводов) и освещалась УФ излучением в диапазоне $\lambda = 250 - 260$ нм при плотности мощности 100 мВт/см². Время экспозиции составило 12 минут (время экспозиции может быть уменьшено при увеличении мощности актинического УФ излучения). После отверждения жил сборка разделялась, и сформированная волноводная структура промывалась в органическом растворителе для удаления остатков не запolyмеризованной жидкой композиции. После этого волноводы закрывались полимерным покровным слоем с низким показателем преломления, который полимеризовался под действием жесткого УФ излучения.

Выбор оптимальной длины волны актинического излучения имеет важное значение при формировании полимерных волноводов. Если глубина проникновения УФ света в полимер меньше целевой высоты световедущей жилы, то волновод не может быть сформирован. С другой стороны, если глубина проникновения много больше высоты жилы, только часть актинического излучения участвует в процессе ее отверждения. Другая его часть, вследствие рассеяния и отражения от подложки, может попадать в темновые участки под фотошаблоном и инициировать в них процесс полимеризации, что приводит к ухудшению разрешающей способности метода. На Рисунке 3.16 показаны спектральные зависимости коэффициентов поглощения света $\alpha(\lambda)$ в области длин волн 225 – 300 нм для мономера $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ и соответствующего гомополимера. Из Рисунка 3.16 следует, что глубина проникновения света с длиной волны 260 нм в мономер по уровню 0.5 составляет 18 мкм, а в полимер – 140 мкм. Принимая во внимание эффект

просветления можно заключить, что УФ излучение с длиной волны 260 нм оптимально для формирования полимерных волноводов с высотой световедущей жилы от 50 до 100 мкм. Для формирования волноводов с меньшей высотой целесообразно использовать более коротковолновое излучение, имеющее меньшую глубину проникновения в композицию.

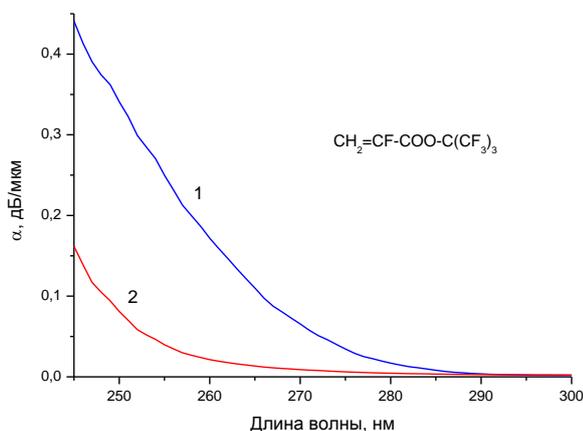


Рисунок 3.16 – Зависимость коэффициента поглощения света α от длины волны λ для мономера $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ (1) и соответствующего гомополимера (2) в УФ области спектра

На Рисунке 3.17 приведена фотография массива световедущих жил волноводов, изготовленных из α -фторакрилового мономера $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ методом коротковолновой УФ фотолитографии без применения фотоинициатора. Ширина жил и расстояние между ними составляют 50 мкм, высота жил равна 25 мкм. Такие полимерные волноводы могут быть использованы для создания различных интегрально-оптических устройств, например, высокоскоростной оптической шины передачи данных для микропроцессорных вычислительных систем на печатной плате [240, 257].

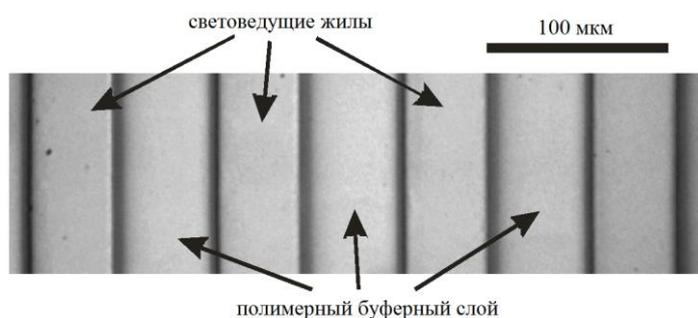


Рисунок 3.17 – Фотография массива световедущих жил полимерных волноводов, сформированных из α -фторакрилата $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ методом коротковолновой УФ фотолитографии ($\lambda = 250-260$ нм) без использования фотоинициатора. Вид сверху до закрытия волноводов полимерным покрывным слоем

3.4. Формирование волноводов в электрооптических полимерах с внедренными фторсодержащими хромофорами методом лазерного фотоосветления

Электрооптические (ЭО) полимерные материалы находят широкое применение при создании высокоскоростных интегрально – оптических переключателей [281] и модуляторов [282 - 286]. Такие материалы обычно создаются либо путем введения молекул органических хромофоров, способных изменять показатель преломления под действием приложенного электрического поля, в пассивную полимерную матрицу (система «guest – host») [287 – 289], либо путем их химического встраивания в боковые цепи полимерной макромолекулы (система «side – chain») [290 - 292]. Полимерные ЭО материалы имеют ряд преимуществ при создании модуляторов по сравнению с неорганическими электрооптическими материалами, например, ниобатом лития: более высокие скорости модуляции (110 ГГц и выше [293]), меньшие габариты и вес, лучшую технологичность и меньшую стоимость при массовом производстве. Переключатели и модуляторы из таких материалов изготавливаются в виде волноводных интерферометров Маха – Цендера, хорошо зарекомендовавших себя в подобного рода устройствах. В настоящее время волноводы из ЭО полимеров формируются, как правило, методом фотолитографии с последующим жидкофазным или реактивным ионным травлением [282, 233, 291, 293]. Такой процесс включает два этапа: сначала проводится формирование защитной амплитудной маски с целевым рисунком на поверхности световедущей пленки из ЭО полимера, а затем – селективное удаление ЭО материала, например, с использованием плазменного травления. С другой стороны, недавно было показано [294, 295], что с использованием эффекта фотоосветления хромофора можно создавать волноводы в один этап, без последующего удаления полимерного материала. Идея метода основана на эффекте уменьшения показателя преломления электрооптического полимера под действием интенсивного электромагнитного излучения видимого диапазона, вызывающего необратимую деструкцию молекул хромофора с потерей окраски (эффект фотоосветления хромофоров). Проведенные автором исследования показали, что данный метод работает для широкого класса фторсодержащих хромофоров как в системе «guest – host», так и в системе «side – chain» [296 – 299], и позволили оптимизировать длину волны актинического излучения для хромофоров с различной структурой. Экспериментально продемонстрировано, что скорость фотоосветления хромофоров максимальна, когда эта длина волны находится вблизи пика поглощения ЭО полимера.

3.4.1. Изменение оптических свойств полимерных электрооптических композитов в процессе освещения излучением видимого диапазона

Исследование эффекта лазерного фотоосветления хромофоров с потерей окраски сначала было проведено для коммерчески доступного галогенированного хромофора дисперсный красный DR13 (Disperse Red 13, Aldrich), молекулярная структура которого представлена на вставке к Рисунку 3.18. Для формирования композита типа «guest – host» использовался полимер полиметилметакрилат (ПММА). Для этого ПММА и DR13 растворялись в хлорбензоле на магнитной мешалке при 65 °С в течение 12 часов. Смесь диспергировалась ультразвуком, пропускалась через мембранный фильтр с размером пор 0.2 мкм и выдерживалась под вакуумом для удаления микропузырьков воздуха.

Пленки ПММА/DR13 с толщиной H_f от 0.1 до 7 мкм формировались из полученных растворов на кварцевых и кремниевых подложках методом центрифугирования на установке Spin-1200T (MIDAS SYSTEM, Южная Корея). Типичный спектр поглощения свеженанесенной на кварцевую подложку пленки с $H_f \approx 0.1$ мкм иллюстрируется кривой 1 на Рисунке 3.18. Видно, что композит имеет интенсивные полосы поглощения в видимой и УФ областях спектра с центрами вблизи 513 нм и 292 нм, обусловленные поглощением света молекулами хромофора. Отметим, что ЭО хромофор DR13 обладает заметным поглощением только в видимой и УФ областях спектра, в телекоммуникационном С – диапазоне длин волн 1530 – 1565 нм поглощение этого хромофора пренебрежимо мало.

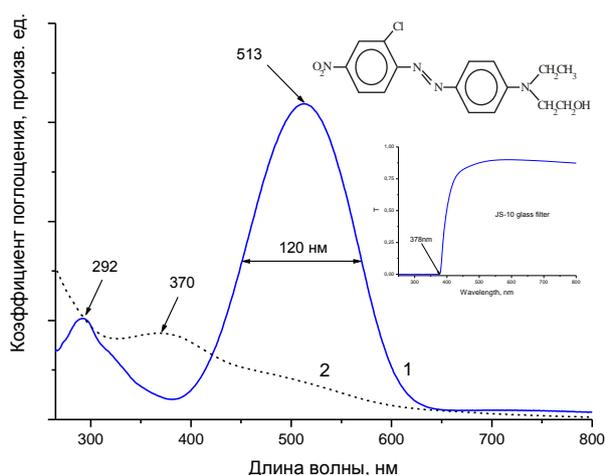


Рисунок 3.18 – Спектры поглощения пленки ПММА с внедренным хромофором DR13 до (1) и после (2) экспонирования видимым светом, сформированным из излучения ксеноновой лампы высокого давления с использованием фильтра цветного стекла ЖС-10. На вставках показана молекулярная структура ЭО хромофора DR13 и спектр пропускания фильтра ЖС-10

На Рисунке 3.19 приведена зависимость показателя преломления n композита ПММА/DR13 на длине волны 632.8 нм от концентрации ЭО хромофора, измеренная методом m – линий с использованием призмного устройства связи Metricon-2010M. Концентрация хромофора в композите определялась как весовое отношение DR13/(ПММА + DR13). Как следует из Рисунка 3.19, показатель преломления композита линейно возрастает при увеличении концентрации хромофора, в частности, при 10%-ной концентрации DR13 он превышает показатель преломления чистого ПММА на $\Delta n = 0.053$.

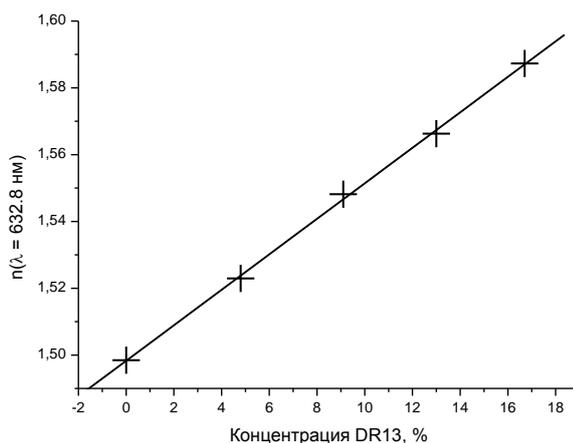


Рисунок 3.19 – Крестики – зависимость показателя преломления n полимерного композита ПММА/DR13 на длине волны 632.8 нм от концентрации ЭО хромофора DR13, измеренная на призмном устройстве связи Metricon-2010M. Сплошная линия – линейная аппроксимация

На Рисунке 3.18 приведен также спектр поглощения композитной пленки после экспонирования излучением ксеноновой лампы высокого давления через фильтр цветного стекла ЖС-10, полоса пропускания которого включает полосу поглощения хромофора DR13 с центром вблизи 513 нм. Из сравнения кривых 1 и 2 на Рисунке 3.18 следует, что в процессе экспонирования видимым светом интенсивность этой полосы уменьшается, при этом возникает новая полоса поглощения с центром вблизи 370 нм. Такое изменение спектра поглощения обусловлено необратимой деструкцией хромофора с потерей окраски (эффект фотоосветления [294, 295]). Деструкция молекул DR13 сопровождается также изменением их поляризуемости и, как следствие, изменением показателя преломления n материала. На Рисунке 3.20 представлена зависимость n пленки ПММА/DR13 с концентрацией DR13 6% на длине волны 632.8 нм от времени экспонирования. Интенсивность излучения ксеноновой лампы в выделенном фильтром ЖС-10 диапазоне 378 – 650 нм составляла в данном эксперименте $\approx 0.5 \text{ Вт/см}^2$. Из Рисунка 3.20 видно, что показатель преломления композита уменьшается в процессе фотоосветления.

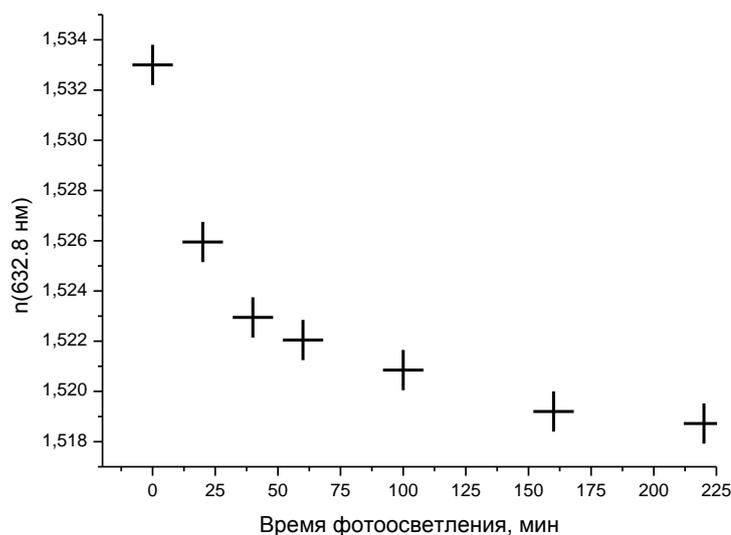


Рисунок 3.20 – Зависимость показателя преломления n композитной пленки ПММА/DR13 (концентрация DR13 6%) на длине волны 632.8 нм от времени экспонирования излучением ксеноновой лампы через фильтр цветного стекла ЖС-10

Для того, чтобы определить величину изменения показателя преломления Δn композита в телекоммуникационном S – диапазоне длин волн в процессе фотоосветления, были проведены исследования с использованием спектроскопического эллипсометра UVISEL (Horiba – Jobin – Yvon, Япония, Франция). Пленки ПММА/DR13 толщиной 5 – 7 мкм с концентрацией хромофора 5, 10 и 15% формировались на кремниевых подложках с термически выращенным оксидным слоем методом центрифугирования. Пленки отжигались в течение 24 часов при температуре 110 °С для испарения остатков растворителя и релаксации напряжений. Спектральные зависимости эллипсометрических углов Ψ и Δ в диапазоне длин волн 1000 – 1800 нм были измерены при угле падения 75°. Дисперсионные зависимости показателя преломления и толщины композитных пленок до и после фотоосветления определялись с использованием программы Optilayer [<http://www.optilayer.com>] методом фиттинга из условия наилучшего совпадения экспериментальных и теоретических зависимостей $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ в модели однородной изотропной пленки. Результаты представлены в Таблице 3.3, из которой следует, что Δn зависит от исходной концентрации хромофора в полимерной матрице и может достигать $\Delta n = 0.034$ на длине волны 1550 нм. Такое изменение показателя преломления соответствует числовой апертуре 0.32 и является достаточным для формирования оптических волноводов, работающих в телекоммуникационном S – диапазоне спектра.

Таблица 3.3 – Изменение показателя преломления Δn полимерного композита ПММА/DR13 на длине волны 1550 нм, вызванное фотоосветлением хромофора

№ образца	Концентрация хромофора DR13 в композите	n исходной композитной пленки	n пленки после фотоосветления	Δn
1	5%	1.498 ± 0.003	1.485 ± 0.003	0.013
2	10%	1.516 ± 0.003	1.490 ± 0.003	0.026
3	15%	1.526 ± 0.003	1.492 ± 0.003	0.034

Электрооптические свойства композита ПММА/DR13 были исследованы с использованием призмного устройства связи Metricon-2010M [300]. Для этого на поверхности кварцевой пластины с предварительно нанесенным на нее тонким слоем меди (нижний электрод) методом центрифугирования была сформирована пленка ПММА/DR13 толщиной 4 мкм. Сверху пленка была покрыта полупрозрачным проводящим слоем из золото-палладиевого сплава (верхний электрод), имеющим толщину ≈ 25 нм. Выстраивание ЭО хромофоров в композитной пленке, необходимое для появления ЭО эффекта, проводилось под действием постоянного электрического поля путем подачи на верхний и нижний электроды напряжения 700 – 900 В при одновременном нагреве пленки до температуры 110 °С, близкой к температуре стеклования композита. После выстраивания хромофоров, которое контролировалось по величине тока через образец, он остужался до комнатной температуры при приложенном напряжении с целью «замораживания» ориентации хромофоров в полимерной матрице [300].

Образец приводился в оптический контакт с измерительной призмой (золото – палладиевым слоем к призме), и измерялось угловое положение m – линий при ТМ поляризации падающего пучка He-Ne лазера с длиной волны 632.8 нм. При подаче управляющего напряжения на образец происходило смещение положения m – линий, причем изменение полярности напряжения приводило к их сдвигу в противоположные стороны. Из измеренного смещения m – линий, с использованием специально созданной численной программы, описывающей возбуждение волноводных мод в тонкопленочной структуре, был рассчитан ЭО коэффициент композита. Он составил $r_{33} = 8$ пм/В, что близко к значению $r_{33} = 8.6$ пм/В, полученному в работе [301] для ПММА с ковалентно присоединенным хромофором DR1.

3.4.2. Лазерное формирование канальных волноводов в световедущих пленках из полимеров с внедренными хромофорами (система «guest-host»)

Как показано в предыдущем разделе, фотодеструкция хромофора в композите ПММА/DR13 сопровождается уменьшением показателя преломления n материала. Это позволяет формировать в световедущей пленке из данного композита канальные оптические волноводы методом селективного лазерного фотоосветления, см. Рисунок 3.21. При этом под действием актинического лазерного излучения в пленке ПММА/DR13 образуются области с пониженным показателем преломления, служащие оболочкой волновода, а неэкспонированный материал, сохраняющий свои электрооптические свойства, является световедущей жилой, в которой распространяется оптическое излучение.

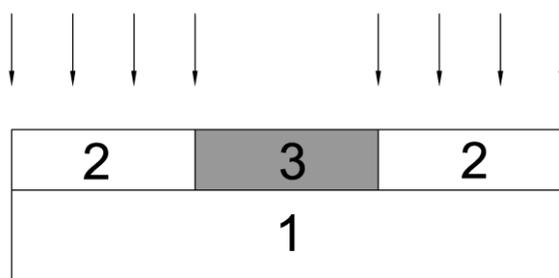


Рисунок 3.21 – Схема формирования канальных волноводов в пленке ПММА/DR13 методом лазерного фотоосветления. 1 – подложка, 2 – осветленные области пленки с более низким показателем преломления (оболочка волновода), 3 – неосветленная область пленки (световедущая жила). Стрелками показан ход актинического излучения

Слоистая тонкопленочная структура была изготовлена методом центрифугирования на кремниевой подложке с термически выращенным толстым (3.5 мкм) оксидным слоем SiO_2 [296]. Сначала на оксидированной Si подложке из раствора ПММА/DR13 в хлорбензоле формировался световедущий слой толщиной 6.5 мкм. Затем он закрывался покровным слоем из раствора чистого ПММА в хлорбензоле. Для предотвращения подтравки световедущей композитной пленки при нанесении на нее покровного слоя, между ними был сформирован тонкий (≈ 1 мкм) стоп – слой из полимера TeflonAF, имеющего показатель преломления $n(632.8 \text{ нм}) = 1.310$, см. Рисунок 3.22. В такой структуре ограничение волноводной моды в направлении, перпендикулярном плоскости световедущей пленки, реализуется за счет различия показателей преломления композита ПММА/DR13, диоксида кремния и чистого ПММА.

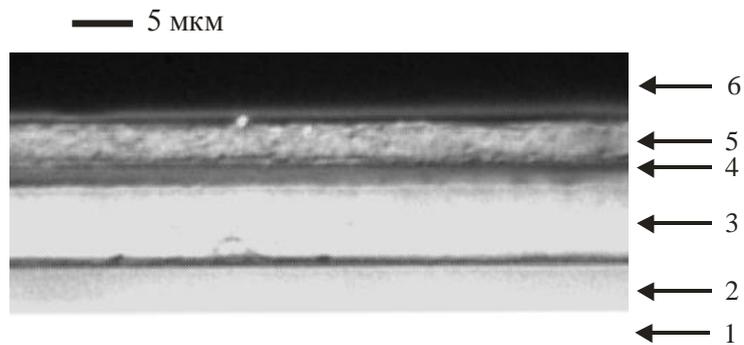


Рисунок 3.22 – Фотография слоистой волноводной структуры из ЭО полимера, изготовленной методом центрифугирования (вид с торца). 1 – Si подложка, 2 – оксидный SiO₂ слой, 3 – композит ПММА/DR13, 4 – пленка TeflonAF, 5 – слой ПММА, 6 – воздух

Для того, чтобы сформировать каналный оптический волновод, необходимо пространственное ограничение моды в плоскости световедущего слоя. С этой целью планарная структура освещалась излучением полупроводникового лазера с длиной волны $\lambda = 440$ нм через фотошаблон (хром на кварце) в соответствии с Рисунком 3.21. В результате осветления хромофора показатель преломления световедущего слоя под свободными от хрома участками фотошаблона уменьшался, что приводило к локализации моды в плоскости световедущей пленки и формированию т.н. «зарощенных» каналных волноводов. На Рисунке 3.23а представлена фотография массива волноводов, изготовленных из ЭО полимера ПММА/DR13 таким способом. Ширина осветленных участков составляет 7 мкм, расстояние между ними 9 мкм. Отметим, что темные (неосветленные) участки на Рисунке 3.23а соответствуют световедущим жилам, имеющим более высокий показатель преломления n , а светлые участки – оболочке волноводов. На Рисунке 3.23б дана фотография излучения с длиной волны 975 нм, выходящего из массива волноводов длиной $L = 15$ мм. Четко видна структура мод, соответствующая пяти волноводам в массиве.

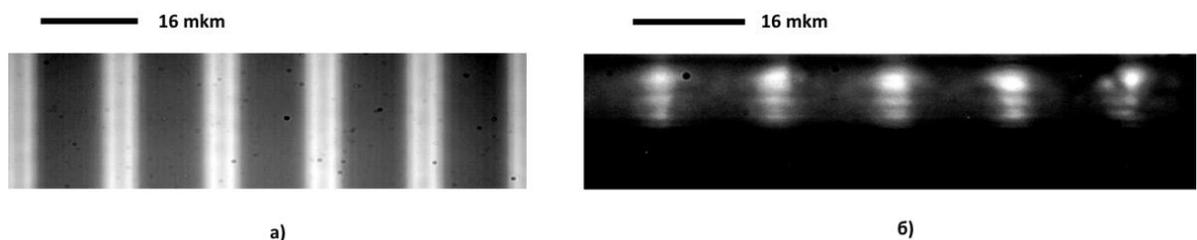
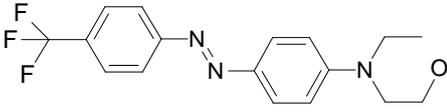
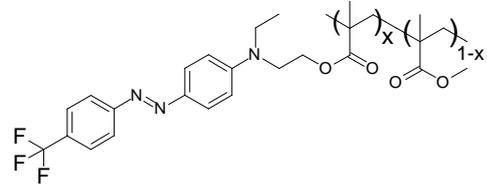
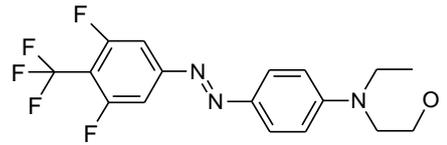
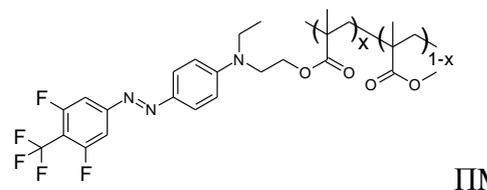
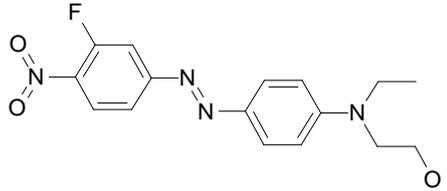
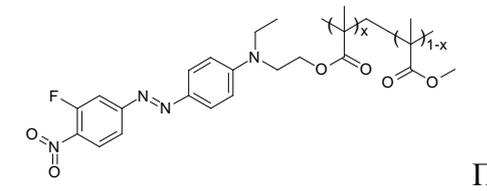
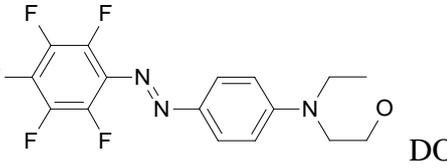
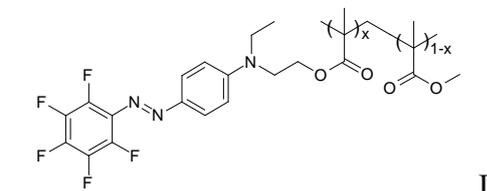


Рисунок 3.23 – (а) Фотография массива волноводов, изготовленных из ЭО полимера ПММА/DR13 методом фотоосветления (вид сверху). Темные (неосветленные) участки соответствуют световедущим жилам, светлые участки – оболочке волноводов. (б) Фотография излучения с длиной волны 975 нм, выходящего из массива волноводов длиной $L = 15$ мм (вид с торца). Светлые пятна соответствуют модам каналных волноводов

3.4.3. Лазерное формирование канальных волноводов в световедущих пленках из электрооптических полимеров с ковалентно присоединенными хромофорами в боковой цепи (система «side-chain»)

В кооперации с ИОХ РАН был синтезирован ряд новых (не описанных ранее) электрооптических акриловых полимеров с ковалентно присоединенными фторсодержащими хромофорами в боковой цепи, см. Таблицу 3.4 [297 – 299].

Таблица 3.4 – Синтезированные фторсодержащие хромофоры и электрооптические полимеры - метакрилаты. x – молярная концентрация звеньев с ковалентно присоединенным хромофором в макромолекуле полимера

№	Фторсодержащий хромофор	Электрооптический акриловый полимер
1	 <p style="text-align: center;">DO1</p>	 <p style="text-align: right;">ПММА/DO1</p>
2	 <p style="text-align: center;">DR1218</p>	 <p style="text-align: right;">ПММА/DR1218</p>
3	 <p style="text-align: center;">DR3F</p>	 <p style="text-align: right;">ПММА/DR3F</p>
4	 <p style="text-align: center;">DO2</p>	 <p style="text-align: right;">ПММА/DO2</p>

Для оценки среднего молекулярного веса M_w синтезированных электрооптических полимеров методом динамического светорассеяния был измерен гидродинамический диаметр D макромолекулярных глобул в дихлорметане с использованием анализатора размеров наночастиц/белков 90Plus_Zeta. Дихлорметан был выбран в качестве растворителя потому, что данные ЭО полимеры в нем хорошо растворяются, при этом

показатель преломления дихлорметана $n_D = 1.4244$ при $20\text{ }^\circ\text{C}$ заметно отличается от показателя преломления $n \approx 1.5$ ЭО полимеров. На Рисунке 3.24 представлена гистограмма распределения макромолекул полимера ПММА/DO1 в зависимости от D . Для сравнения на этом же рисунке дано распределение макромолекул для полимера ПММА марки ACRYREX CM-205. Как видно из Рисунка 3.24, средний гидродинамический диаметр молекул ПММА/DO1 составляет $D_{\text{avr}} = 21.6$ нм, в то время как для ACRYREX CM-205 $D_{\text{avr}} = 15.2$ нм. Принимая во внимание, что для последнего $M_w \approx 5 \times 10^5$ г/моль [302], можно оценить молекулярный вес полимера ПММА/DO1 как $M_w \approx 1.5 \times 10^6$ г/моль. Сходные значения были получены и для других ЭО полимеров.

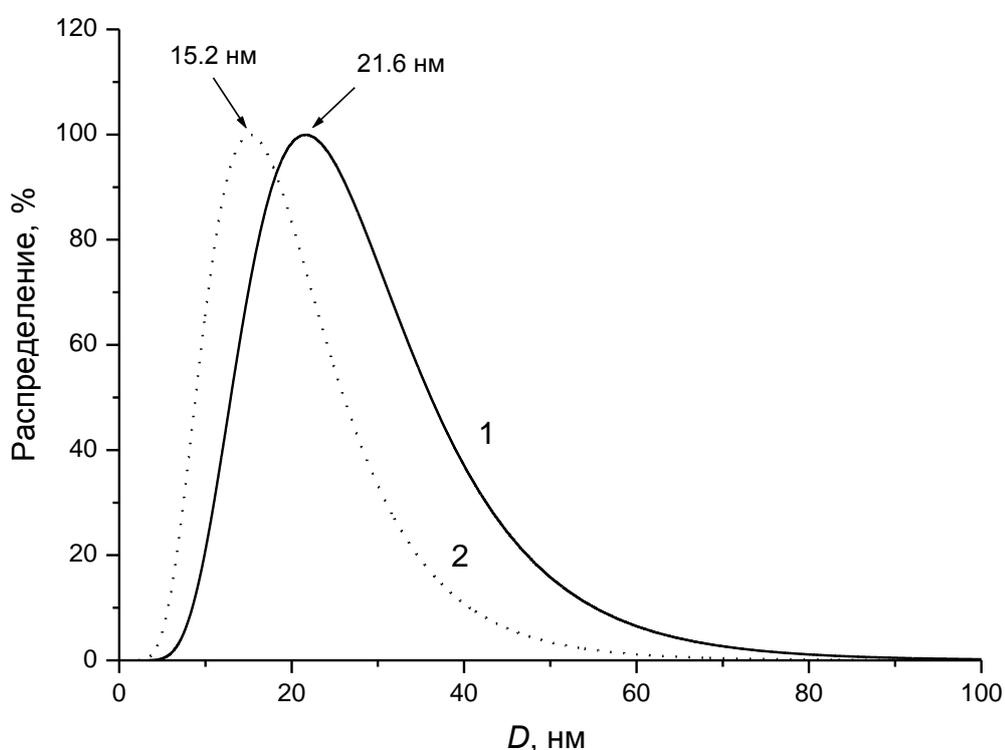
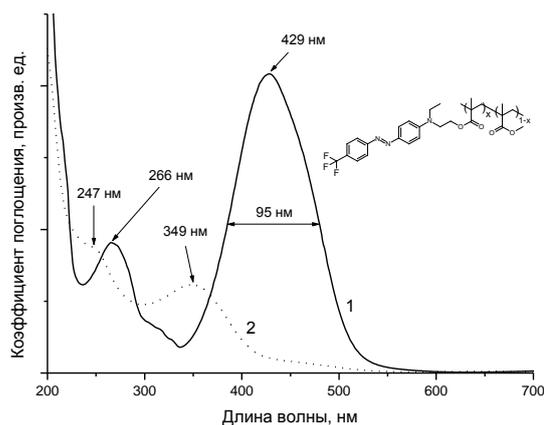
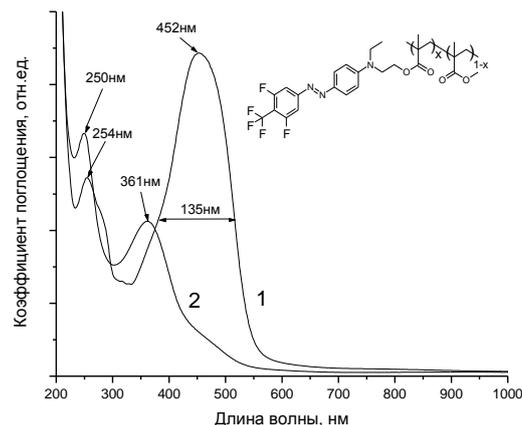


Рисунок 3.24 – Распределение макромолекул синтезированного полимера ПММА/DO1 с электрооптическим хромофором DO1 в боковой цепи (1) и ПММА марки ACRYREX CM-205 (2) в зависимости от гидродинамического диаметра D их макромолекулярных глобул, измеренное в дихлорметане

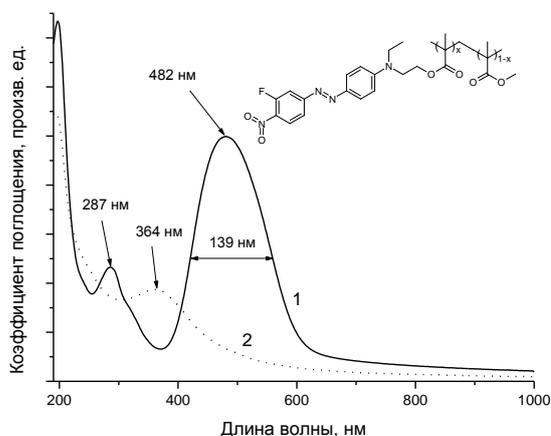
Синтезированные ЭО полимеры с хромофорами DO1, DR1218, DR3F и DO2 в боковой цепи имеют полосы поглощения с центрами вблизи 429, 452, 482 и 427 нм соответственно (см. Рисунок 3.25), т.е. в области более коротких длин волн, чем полимерный композит ПММА/DR13, см. Рисунок 3.18. Это обусловлено различием в структуре хромофоров и способах их введения в полимерную матрицу.



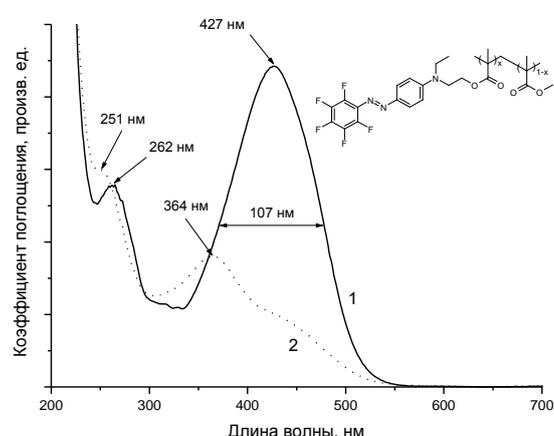
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.25 – Спектры поглощения пленок из электрооптических полимеров ПММА/DO1 с $x = 0.08$ (а), ПММА/DR1218 с $x = 0.3$ (б), ПММА/DR-3F с $x = 0.08$ (в) и ПММА/DO-2 с $x = 0.02$ (г) до (1) и после (2) экспонирования лазерным излучением. На вставках показаны молекулярные структуры ЭО полимеров, где x – концентрация звеньев с ковалентно присоединенными хромофорами в макромолекуле полимера

В процессе исследований было экспериментально установлено, что показатель преломления электрооптических полимеров типа «side – chain» монотонно уменьшается в процессе фотоосветления, причем уменьшение может достигать $\Delta n = 0.028$ (на длине волны 632.8 нм He-Ne лазера). Такое изменение является достаточным для формирования канальных оптических волноводов с числовой апертурой $NA = 0.29$. При этом максимальная скорость осветления ЭО полимера достигается при использовании актинического излучения с длиной волны, близкой к пику полосы поглощения соответствующего хромофора.

С использованием метода фотоосветления под действием актинического лазерного излучения видимого диапазона в электрооптических акриловых полимерах с

фторсодержащими хромофорами в боковой цепи были изготовлены более сложные элементы интегрально – оптических устройств: волноводные разветвители, направленные ответвители, интерферометры Маха – Цендера [297 - 299]. Так, на Рисунке 3.26 приведена фотография разветвителя 1×2 , являющегося частью волноводного интерферометра Маха – Цендера.

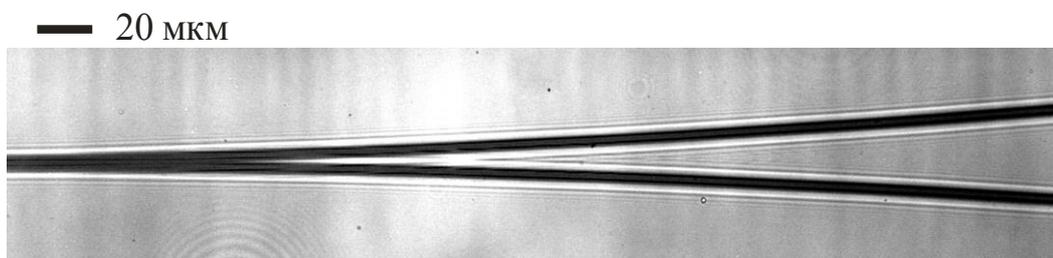


Рисунок 3.26 – Фотография волноводного разветвителя 1×2 , сформированного из композита ПММА/DO1 методом лазерного фотоосветления

На Рисунке 3.27 приведена фотография массива канальных оптических волноводов, сформированного в световедущей пленке из ПММА/DR3F под действием лазерного излучения с длиной волны 440 нм.

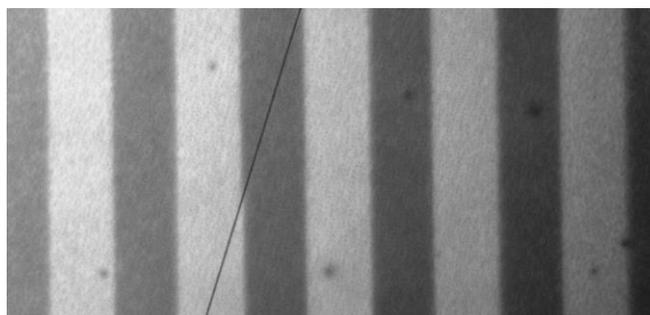


Рисунок 3.27 – Фотография массива канальных волноводов, сформированных в пленке из полимера ПММА/DR3F под действием лазерного излучения с длиной волны 440 нм. Темные полосы (неосветленные участки) являются световедущими жилами волноводов. Ширина волноводов составляет 15 мкм

Продемонстрированный метод создания канальных волноводов в полимерном электрооптическом композите может быть полезен при формировании интегрально – оптических модуляторов для телекоммуникационного С – диапазона длин волн. Для этого на подложке с предварительно нанесенным металлическим слоем формируется тонкопленочная структура, включающая буферный, световедущий и покровный слои из ЭО полимера (при этом световедущий слой имеет более высокую концентрацию хромофора и, следовательно, более высокий n , чем буферный и покровный слои). Сверху структура покрывается слоем металла, в котором методом фотолитографии формируется

амплитудная маска в виде интерферометров Маха – Цендера. Путем освещения актиническим излучением видимого диапазона через эту маску в тонкопленочной структуре создаются области с более низким показателем преломления, которые образуют оболочку волноводов. При этом молекулы хромофора, расположенные в световедущей жиле (под металлической маской), не подвергаются фотодеструкции. При подаче напряжения на верхний и нижний металлические слои происходит «выстраивание» хромофорных диполей вдоль направления поля (перпендикулярно плоскости световедущей пленки), необходимое для наведения анизотропии показателя преломления и обеспечения электрооптического эффекта. Таким образом, верхний электрод используется не только в качестве маски для формирования канального волновода, но и для создания электрического поля в материале волновода с целью управления скоростью распространения электромагнитной моды в этом волноводе.

Особенность предложенной конструкции заключается в том, что молекулы ЭО хромофора содержатся не только в сердцевине, но и в оболочке волновода, что обеспечивает возможность более эффективного управления параметрами волноводной моды под действием приложенного электрического поля. Можно ожидать, что введение хромофоров в оболочку волновода позволит уменьшить полуволновое напряжение V_{π} по сравнению со случаем, когда хромофоры внедрены только в световедущую жилу.

3.5. Лазерное рисование субмикронных брэгговских решеток в одномодовых полимерных волноводах

Узкополосные частотно-селективные волноводные фильтры для телекоммуникационного диапазона длин волн вблизи $\lambda \approx 1550$ нм привлекают внимание исследователей, поскольку они могут использоваться при создании мультиплексоров/демультиплексоров для разделения и объединения сигналов в высокоскоростных волоконно-оптических линиях связи (ВОЛС) с многоволновым уплотнением каналов (см. Главу 4 Диссертации). Такие фильтры представляют собой одномодовый полимерный волновод с субмикронной брэгговской решеткой. Представленная в данном разделе методика лазерной записи брэгговских решеток в волноводах из фторсодержащих полимерных материалов может также быть востребована при создании компактных одночастотных волноводных лазеров с распределенными брэгговскими зеркалами или с распределенной обратной связью.

Различают частотно-селективные волноводные фильтры на основе рельефных решеток и решеток показателя преломления. В первом случае рельефная решетка формируется на границе раздела между световедущей жилой и оболочкой световода. Таким методом были изготовлены, например, брэгговские фильтры на основе кварцевых волокон с боковой полировкой [303 - 309]. Во втором случае субмикронная решетка показателя преломления формируется в самой световедущей жиле волновода [310 - 319].

Второй метод более предпочтителен, поскольку он позволяет создавать фильтры с близкой к прямоугольной формой полосы отражения/пропускания, которые обладают низкими радиационными потерями. Это связано с тем, что брэгговская решетка показателя преломления формируется во всем объеме световедущей жилы (и в оболочке волновода), при этом вся мода волновода взаимодействует с решеткой. В случае же рельефной решетки, расположенной на границе жила/оболочка, только часть световой моды эффективно отражается от решетки.

Принцип действия брэгговских фильтров состоит в том, что электромагнитная мода, распространяющаяся по световоду, взаимодействует с решеткой и отражается в направлении, противоположном направлению распространения моды. При этом брэгговская длина волны, соответствующая центру полосы отражения, задается формулой $\lambda_{Br} = 2dn_{eff}$, где d – период решетки, n_{eff} – эффективный показатель преломления моды в области решетки. Ниже в этом разделе приводятся оригинальные результаты по лазерной записи аподизированных субмикронных брэгговских решеток показателя преломления в одномодовых волноводах из фторсодержащих полимеров [317].

Для создания одномодовых полимерных волноводов использовались акриловые мономеры: фторсодержащий бифункционал $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ с показателем преломления $n_D = 1.373$ на длине волны $\lambda_D = 589.3$ нм и хлорсодержащий монофункционал $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3$ с $n_D = 1.459$. Данные мономеры хорошо растворяются друг в друге и сополимеризуются. Для инициирования реакции радикальной фотополимеризации в композиции для световедущей жилы и оболочки волновода добавлялся фотоинициатор Darocur 1173 в концентрации 0.8 – 1%. Полимерные волноводы были изготовлены на кремниевой подложке методом контактной фотолитографии. Сначала на подложке был создан полимерный буферный слой с более низким показателем преломления n_1 толщиной около 14 мкм. На буферном слое, путем УФ освещения композиции с более высоким показателем преломления $n_2 > n_1$ через фотошаблон, был сформирован массив световедущих жил с шириной 8 мкм и высотой 10 мкм. Затем световедущие жилы были закрыты покровным полимерным слоем с

показателем преломления n_1 . Формирование брэгговских решеток показателя преломления с периодом $d \approx 0.53$ мкм в полимерных волноводах проводилось путем освещения волновода излучением гелий-кадмиевого лазера ($\lambda = 325$ нм) через фазовую маску. Схема, иллюстрирующая принцип записи субмикронной решетки показателя преломления во фторполимерном волноводе, представлена на Рисунке 3.28.

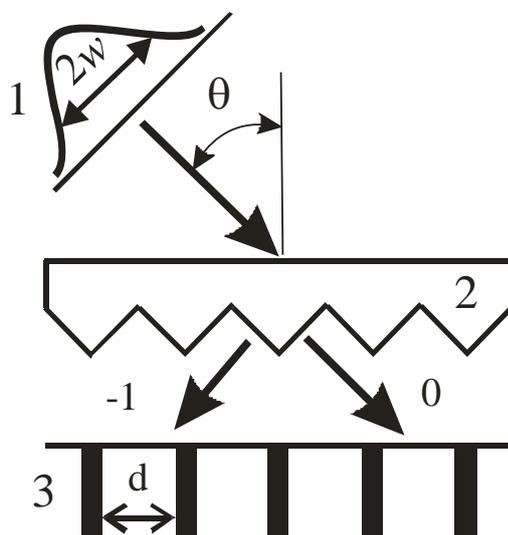


Рисунок 3.28 – Схема, иллюстрирующая принцип записи брэгговской решетки показателя преломления в полимерном волноводе. 1 – луч He-Cd лазера диаметром $2w$, 2 – фазовая маска, 3 – решетка показателя преломления с периодом d , формируемая в волноводе интерференцией дифрагировавших лучей нулевого (0) и минус первого (-1) порядков. θ - угол падения лазерного луча на фазовую маску

Фазовые маски были изготовлены из полимерного материала на кварцевой подложке методом репликации от мастер-модели [309]. В качестве мастер-модели использовалась решетка, сформированная на поверхности фосфида индия методом прямого лазерно-индуцированного жидкофазного травления [320]. Мастер-решетка имела период $d \approx 0.53$ мкм, амплитуду 0.16 мкм и треугольную форму зубцов, см. Рисунок 3.29а. На Рисунке 3.29б представлена фотография полимерной реплики от этой решетки, полученной УФ освещением жидкой композиции, находящейся в контакте с мастер-решеткой. Путем подбора показателя преломления n композиции можно изменять показатель преломления n полимерной реплики и, следовательно, отношение интенсивностей лучей первого и нулевого порядков (см. Рисунок 3.28).

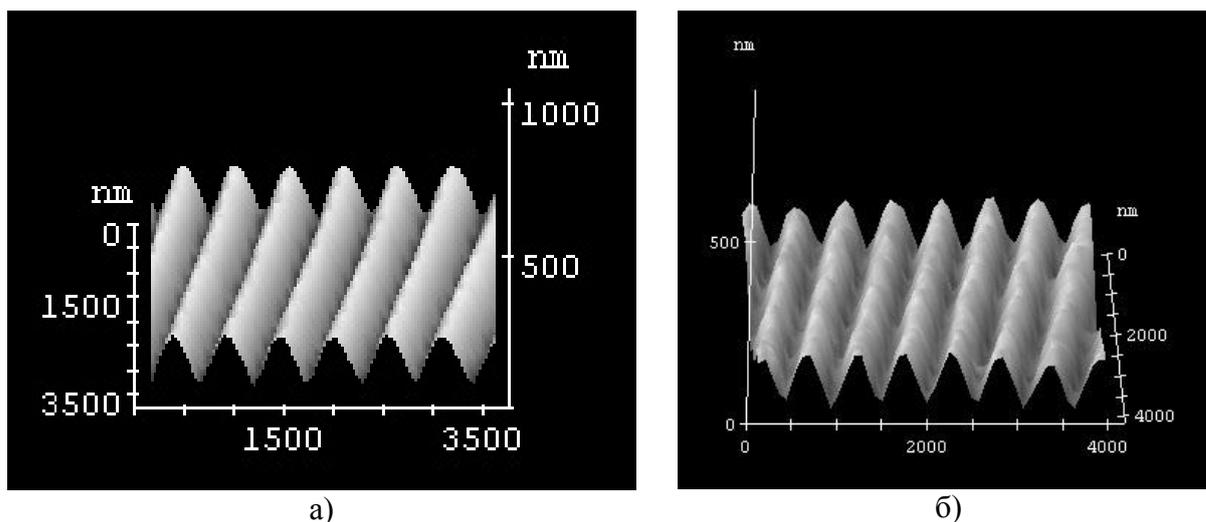


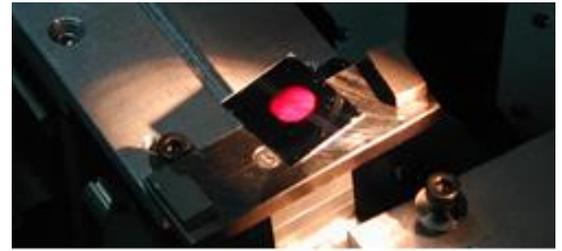
Рисунок 3.29 – Фотографии рельефной мастер-решетки, сформированной на пластине фосфида индия InP (а), и ее полимерной реплики (б), полученные на атомно-силовом микроскопе. Период решеток $d \approx 0.53$ мкм

Записанные в полимерных волноводах решетки показателя преломления являются стабильными во времени и не стираются при однородном освещении УФ излучением. По-видимому, физический механизм образования решетки в волноводе заключается в лазерно-индуцированной полимеризации остаточных непрореагировавших мономеров и вызванным этим массопереносом мономеров из темновых участков интерференционной картины в освещенные области. Это приводит к повышению показателя преломления в освещенных областях и его понижению в темновых участках, при этом средний показатель преломления в области решетки остается неизменным. Последнее является принципиально важным для создания частотно-селективных волноводных фильтров с близкой к прямоугольной формой полосы отражения/пропускания, поскольку модуляция среднего показателя преломления может приводить к появлению паразитных боковых лепестков в спектрах брэгговского отражения и пропускания.

На Рисунке 3.30 представлен общий вид лазерной установки для формирования брэгговских решеток показателя преломления в одномодовых полимерных волноводах, а также фотография дифракции белого света от решетки, записанной в массиве волноводов на кремниевой подложке.



а)



б)

Рисунок 3.30 – (а) Общий вид установки для лазерного формирования субмикронных решеток показателя преломления в полимерных волноводах. 1 – He-Cd лазер ($\lambda = 325$ нм, $P = 10$ мВт), 2 – образец (массив полимерных волноводов на кремниевой подложке), 3 – трех-координатный автоматизированный столик, 4 – система фокусировки. (б) Фотография дифракции белого света от решетки показателя преломления в массиве полимерных волноводов на кремниевой подложке

Для измерения спектральных характеристик волноводных брэгговских фильтров использовался одночастотный перестраиваемый полупроводниковый лазер Newport 2010A. Полученные в эксперименте спектры отражения $R(\lambda)$ и пропускания $T(\lambda)$ приведены на Рисунке 3.31 [317]. Как видно из этого рисунка, ширина полосы отражения $R(\lambda)$ фильтра по уровню 0.5 равна $\Delta\lambda = 0.4$ нм, а коэффициент отражения на брэгговской длине волны $\lambda_{Br} = 1559.8$ нм составляет $R > 98\%$. Соответствующий провал в спектре пропускания $T(\lambda)$ имеет такую же ширину, причем коэффициент пропускания при $\lambda = \lambda_{Br}$ составляет $T < 2\%$. Фильтр имеет близкую к прямоугольной форму полосы отражения без боковых лепестков. Это обусловлено аподизацией, т.е. плавным уменьшением коэффициента связи по мере удаления от центра решетки вследствие гауссового распределения интенсивности в пучке гелий-кадмиевого лазера. Отметим, что радиационные потери в пропускании при $\lambda < \lambda_{Br}$ (см. Рисунок 3.31б), связанные с рассеянием направляемой моды волновода в радиационные моды, незначительны. Это связано с тем, что под действием УФ лазерного излучения, прошедшего через фазовую маску, решетка показателя преломления формируется не только в сердцевине, но и в оболочке полимерного волновода.

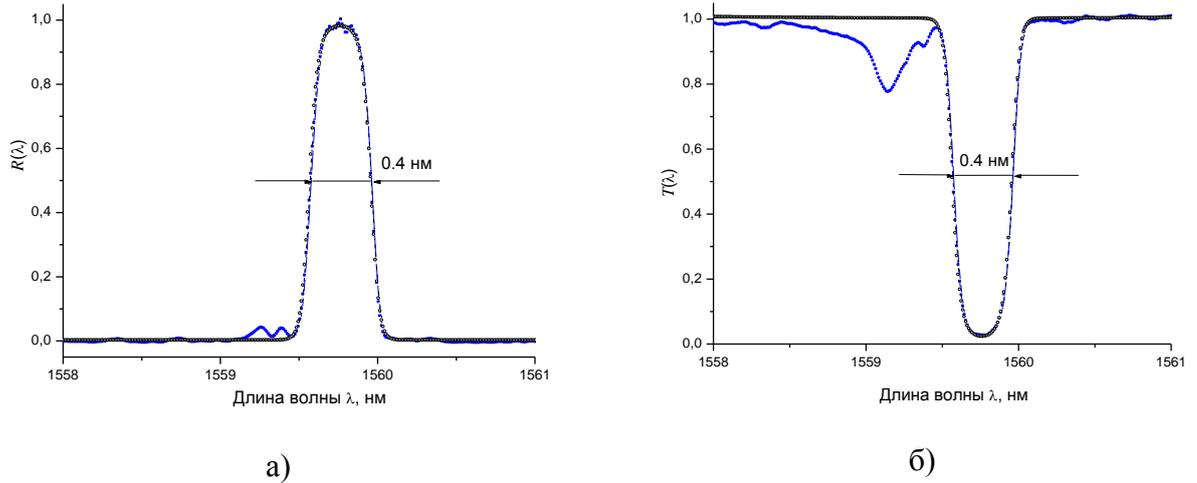


Рисунок 3.31 – Зависимости измеренных коэффициентов отражения $R(\lambda)$ (а) и пропускания $T(\lambda)$ (б) брэгговского волноводного фильтра от длины волны света λ (темные квадратики). Для сравнения кружками показаны расчетные данные для R и T , полученные с использованием теории связанных волн

Оценим амплитуду наведенного показателя преломления в волноводной брэгговской решетке. Для этого рассмотрим задачу о прохождении плоской электромагнитной волны $E_i \exp(-i\omega t + ikn_0 z)$ с амплитудой E_i и частотой ω ($k = \omega/c = 2\pi/\lambda$, где c – скорость света в вакууме, t – время, n_0 – показатель преломления в областях $z < -L/2$ и $L/2 < z$) через одномерную решетку длины L и периода d с пространственной модуляцией показателя преломления $n(z)$ вдоль оси z

$$n(z) = n_{\text{eff}} + \Delta n(z) \cos(2\pi z/d), \quad -L/2 < z < L/2. \quad (3.7)$$

В формуле (3.7) $n_{\text{eff}} \approx n_0$ – эффективный показатель преломления волновода в области решетки, $\Delta n(z)$ – медленно меняющаяся на расстояниях порядка d амплитуда решетки.

Для нахождения коэффициентов отражения и пропускания электромагнитной волны при ее взаимодействии с брэгговской решеткой воспользуемся моделью связанных волн [321, 322]. Эта модель описывает эволюцию комплексных амплитуд $A^{\rightarrow}(z)$, $A^{\leftarrow}(z)$ двух брэгговских волн, распространяющихся в волноводе в положительном и отрицательном направлении вдоль оси z в области $-L/2 < z < L/2$ и взаимодействующих между собой за счет отражения от решетки

$$dA^{\rightarrow}(z)/dz - i\delta A^{\rightarrow}(z) = i\kappa(z)A^{\leftarrow}(z), \quad dA^{\leftarrow}(z)/dz + i\delta A^{\leftarrow}(z) = -i\kappa(z)A^{\rightarrow}(z). \quad (3.8)$$

Здесь $\kappa(z) = k\Delta n(z)/2$ - пространственно - модулированный коэффициент связи, $\delta = kn_{\text{eff}} - \pi/d$ - параметр, характеризующий отстройку длины волны λ волноводной моды от брэгговской длины волны $\lambda_{\text{Br}} = 2dn_{\text{eff}}$. Система связанных волн (3.8) справедлива при выполнении условий $\Delta n(z) \ll n_{\text{eff}}, \delta \ll kn_{\text{eff}}$.

Аналитическое решение системы (3.8) для произвольной формы модуляции коэффициента связи $\kappa(z)$ в решетке и при произвольной отстройке от брэгговского резонанса δ получить не удастся. Однако в случае точного резонанса, когда $\delta = 0$, при условии отсутствия поглощения в полимерном волноводе, принимая во внимание условия сшивки электрического и магнитного полей на границах решетки $z = \pm L/2$, можно получить строгие аналитические выражения для энергетических коэффициентов отражения и пропускания при произвольном $\kappa(z)$ [317]

$$R(\lambda_{\text{Br}}) = 1 - T(\lambda_{\text{Br}}) = th^2 \left(\int_{-L/2}^{L/2} \kappa(z) dz \right). \quad (3.9)$$

Учитывая, что при записи решетки гауссовым пучком гелий-кадмиевого лазера коэффициент связи имеет форму

$$\kappa(z) = k\Delta n \exp\left(-z^2 / (w/\cos\theta)^2\right) / 2, \quad (3.10)$$

где $2w$ – диаметр лазерного пучка, θ – угол падения, из (3.9) находим

$$R(\lambda_{\text{Br}}) = th^2 \left(\frac{k\Delta n}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-z^2 / (w/\cos\theta)^2\right) dz \right) = th^2 \left(\frac{\sqrt{\pi}\Delta n}{2} kw/\cos\theta \right). \quad (3.11)$$

Принимая во внимание, что $R(\lambda_{Br}) \approx 0.98$ (см. Рисунок 3.31), $\lambda \approx 1560$ нм и $2w/\cos\theta \approx 4$ мм, из формулы (3.11) получаем оценку $\Delta n \approx 3.7 \times 10^{-4}$. Теоретически рассчитанные зависимости $R(\lambda)$ и $T(\lambda)$, полученные с использованием модели связанных волн (3.8) при гауссовой форме коэффициента связи (3.10) и $\Delta n = 3.5 \times 10^{-4}$, $2w/\cos\theta = 4.2$ мм, $\lambda_{Br} = 1559.8$ нм, показаны на Рисунке 3.31 светлыми кружками. Видно, что в области брэгговского резонанса имеет место хорошее согласие между экспериментальными и теоретическими значениями, что подтверждает справедливость сделанной оценки.

Заключение к Главе 3

Показано, что акриловые мономеры гомологического ряда $CH_2=CH-COO-R_f$, где R_f – фторсодержащий алифатический радикал, могут быть использованы для изготовления базовых элементов интегрально-оптических устройств: многомодовых и одномодовых волноводов, массивов волноводов, разветвителей и направленных ответвителей, волноводных интерферометров Маха – Цендера. Для создания таких элементов можно применять как метод контактной УФ фотолитографии, так и метод прямого лазерного рисования. Из этих мономеров сформированы массивы волноводов со степенью интеграции 625 шт./см, что в 2 раза превосходит плотность упаковки волноводов в полимерной оптической шине «Green Optical Link», разработанной фирмой IBM (см. Главу 4 диссертации).

Показатели преломления α -фторакриловых мономеров гомологического ряда $CH_2=CF-COO-C(CF_3)_2-(CF_2)_m-F$ ($m = 0, 1, 3, 5$), имеющих степень фторирования 83.3 – 90.9%, лежат в диапазоне $n_D = 1.3121 - 1.3159$ (на длине волны $\lambda = 589.3$ нм), что является рекордно низким значением для акрилатов. Впервые продемонстрировано, что эти мономеры обладают высокой активностью в процессе радикальной УФ фотополимеризации, которая может быть инициирована под действием актинического излучения с длиной волны $\lambda \leq 260$ нм без введения в композицию каких – либо дополнительных инициаторов. В процессе раскрытия двойных $C=C$ связей и превращения мономера в полимер коэффициент поглощения вещества уменьшается (эффект «просветления»). Это приводит к увеличению глубины проникновения УФ излучения в композицию, что позволяет формировать волноводы с более высоким аспектным отношением. Методом УФ фотолитографии без применения фотоинициаторов из α -фтор акрилата $CH_2=CF-COO-C(CF_3)_3$ изготовлены массивы световедущих жил волноводов.

Установлено, что освещение световедущих пленок из электрооптических полимеров с внедренными фторсодержащими хромофорами (система «guest-host») и фторсодержащими хромофорами в боковой цепи (система «side-chain») лазерным излучением видимого диапазона сопровождается уменьшением показателя преломления n полимерного материала (эффект фотоосветления), при этом изменение n может достигать $\Delta n = 0.028$ (на длине волны $\lambda = 632.8$ нм). Такое изменение является достаточным для формирования канальных оптических волноводов с числовой апертурой $NA \leq 0.29$. Максимальная скорость фотоосветления достигается при воздействии лазерным излучением с длиной волны, близкой к пику полосы поглощения соответствующего хромофора. Предложен новый метод формирования канальных волноводов в световедущих пленках из электрооптических полимеров без удаления полимерного материала. Данный метод может быть использован для создания высокоскоростных интегрально – оптических модуляторов, работающих в видимой и ближней ИК областях спектра, см. [323].

Экспериментально продемонстрировано, что под действием излучения гелий-кадмиевого лазера ($\lambda = 325$ нм) в одномодовых волноводах из фторсодержащих акрилатов могут быть сформированы аподизированные брэгговские решетки показателя преломления с периодом $d \approx 0.53$ мкм и амплитудой $\Delta n \approx 3.5 \times 10^{-4}$. Волноводы с такими решетками имеют близкую к прямоугольной форму полосы отражения/пропускания без боковых лепестков, коэффициент отражения $R > 98\%$, низкие радиационные потери и могут использоваться в качестве частотно-селективных фильтров с шириной полосы $\Delta\lambda = 0.4$ нм в телекоммуникационном С – диапазоне длин волн 1530 – 1565 нм.

На основании полученных в Главе 3 результатов формулируются следующие положения, выносимые на защиту.

1. Интегрально – оптические волноводы формируются в ходе радикальной полимеризации α -фторакриловых мономеров под действием УФ излучения с длиной волны $\lambda \leq 260$ нм в отсутствие фотоинициаторов. В процессе превращения мономера в полимер коэффициент поглощения композиции уменьшается, что позволяет формировать волноводы с более высоким аспектным отношением.
2. Освещение световедущих полимерных пленок с фторсодержащими хромофорами лазерным излучением сопровождается уменьшением показателя преломления n материала. Изменение n достигает $\Delta n = 0.028$, что достаточно для формирования волноводов с числовой апертурой до 0.29. Максимальная скорость фотоосветления

достигается при воздействии видимым светом с длиной волны, близкой к центру полосы поглощения хромофора.

3. Одномодовые волноводы из фторакрилатов с аподизированными брэгговскими решетками показателя преломления с периодом $d \approx 0.53$ мкм и амплитудой $\Delta n \approx 3.7 \times 10^{-4}$, записанными под действием излучения He-Cd лазера ($\lambda = 325$ нм), имеют близкую к прямоугольной форму полосы отражения, коэффициент отражения $R > 98\%$ и ширину полосы $\Delta\lambda = 0.4$ нм в телекоммуникационном C - диапазоне длин волн 1530 - 1565 нм.

ГЛАВА 4. Разработка и создание интегрально-оптических устройств с использованием фторсодержащих полимерных материалов

В данной главе приводятся результаты исследований в области разработки и создания ряда интегрально – оптических устройств с использованием фторсодержащих акриловых полимеров: плавно перестраиваемых аттенуаторов для телекоммуникационного диапазона длин волн вблизи 1550 нм, полностью оптических мультиплексоров – демультиплексоров для высокоскоростных волоконно-оптических линий связи с многоволновым уплотнением каналов, волноводных оптических линий задержки, а также оптоэлектронных печатных плат с высокоскоростной оптической шиной передачи данных на основе массивов полимерных волноводов для микропроцессорных вычислительных систем (ЭВМ).

4.1. Плавно перестраиваемый аттенуатор для диапазона длин волн вблизи 1550 нм на основе одномодового кварцевого волокна с боковой полировкой и фторполимерного покровного слоя

Фторсодержащие полимерные материалы обладают высоким термооптическим коэффициентом (показатель преломления n фторполимеров сильно зависит от температуры T^0) [35]. Этот эффект обусловлен, главным образом, термическим расширением полимерного материала при увеличении T^0 и может быть использован для создания плавно перестраиваемого волоконного аттенуатора, работающего в телекоммуникационном диапазоне длин волн вблизи 1550 нм [324]. Аттенуатор представляет собой отрезок одномодового кварцевого волокна с боковой полировкой, на поверхность которого нанесен слой фторсодержащего полимера. Принцип работы устройства основан на изменении условий полного внутреннего отражения для волоконной моды на полированном участке за счет термоиндуцированного изменения показателя преломления полимерного покровного слоя.

Схема аттенуатора приведена на Рисунке 4.1. Для создания устройства использовалось стандартное одномодовое в телекоммуникационном С - диапазоне длин волн 1530 – 1565 нм кварцевое волокно со ступенчатым профилем показателя преломления, диаметром сердцевины 8.3 мкм, диаметром оболочки 125 мкм и числовой апертурой 0.13. Волокно клеивалось в изогнутую канавку в кварцевом блоке и полировалось сбоку до приближения к световедущей жиле на расстояние 1 - 2 мкм [325].

Радиус кривизны волокна в канавке составлял 0.8 м, что обеспечивало длину взаимодействия моды с полированным участком 3 - 5 мм.

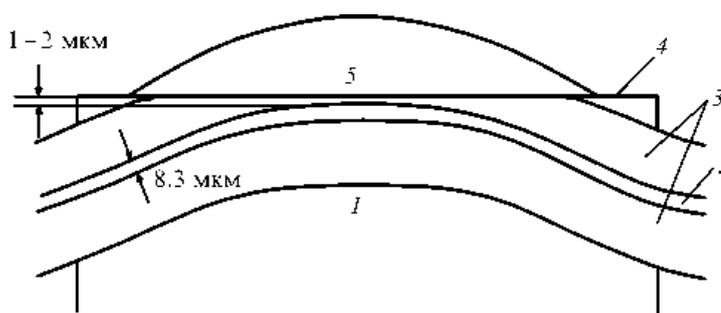


Рисунок 4.1 – Схема плавного перестраиваемого аттенюатора на основе одномодового кварцевого волокна с боковой полировкой. 1 - кварцевый блок; 2 – световедущая жила волокна; 3 - оболочка волокна; 4 - плоскость полировки; 5 – покровный слой из фторсодержащего полимера

Способная к полимеризации жидкая композиция изготавливалась из метакрилового фторсодержащего мономера $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-CH}_2\text{-R}_f$, где R_f – перфторированный алифатический радикал, с показателем преломления $n_D = 1.39$ на длине волны 589.3 нм. Сшивающим агентом являлся полифункциональный олигоглицеринметакрилат (ОГМ) с $n_D = 1.47$. Путем смешивания фторсодержащего мономера-метакрилата и ОГМ в различных пропорциях можно варьировать показатель преломления композиции и получаемого из нее полимера. При создании аттенюатора соотношение фтормономера и ОГМ выбиралось с таким расчетом, чтобы на рабочей длине волны 1550 нм показатель преломления композиции был близок к эффективному показателю преломления $n_{\text{eff}} = 1.446$ моды кварцевого волокна и несколько ниже его, а показатель преломления фторсодержащего полимера, образующегося при полимеризации этой композиции, слегка превышал n_{eff} .

В волокно заводилось оптическое излучение с длиной волны 1550 нм от полупроводникового лазера, после чего композиция наносилась на полированный участок волокна толстым (около 0.5 мм) слоем и отверждалась под действием УФ излучения. В процессе полимеризации происходила усадка материала композиции, сопровождаемая увеличением его показателя преломления, который становился выше, чем эффективный показатель преломления n_{eff} волоконной моды. При этом наблюдалось сильное уменьшение интенсивности прошедшего через волокно излучения за счет его туннелирования из световедущей жилы в полимер через тонкий слой кварцевой оболочки в области боковой полировки [12, 324]. При нагреве фторполимера происходило уменьшение его показателя преломления, обусловленное термооптическим эффектом. По

мере того, как показатель преломления полимерного слоя становился меньше n_{eff} , происходило восстановление пропускания излучения с длиной волны 1550 нм через оптическое волокно.

Для измерения температурной зависимости коэффициента пропускания света T (отношение интенсивности света, прошедшего через волокно, к интенсивности света, проходящего через волокно в полностью «открытом» состоянии аттенюатора) полированный участок волокна с нанесенным на него фторполимерным покровным слоем помещался в термостат. Температура в термостате измерялась с помощью термочувствительной микросхемы. Экспериментальная зависимость $T(\theta)$, где θ - температура полимера в градусах К, приведена на Рисунке 4.2, причем погрешность измерения T составляет ± 0.1 °С.

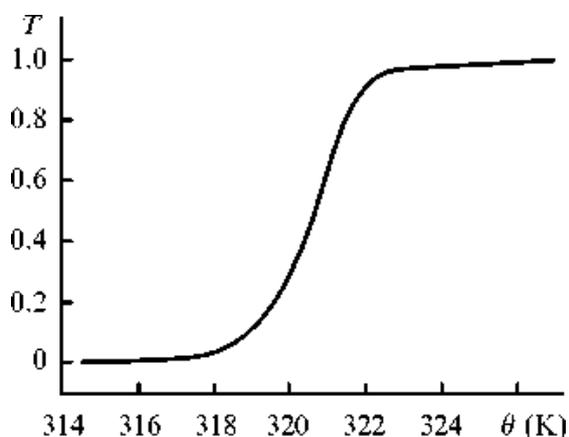


Рисунок 4.2 – Температурная зависимость коэффициента пропускания T волоконного аттенюатора на длине волны 1.55 мкм. θ - температура полимера в градусах К

Из Рисунка 4.2 видно, что изменение пропускания света через аттенюатор происходит плавно вблизи температуры перехода $\theta_0 \sim 320.7$ К. Температуру перехода можно увеличивать или уменьшать за счет изменения процентного содержания ОГМ в композиции, что изменяет показатель преломления фторполимера. Зависимость коэффициента пропускания T от температуры θ при нагреве и остывании устройства была одинакова и не менялась после многократных циклов нагревания/остывания. При увеличении температуры полимера на 10 градусов (от 316 до 326 К) коэффициент пропускания T возростал от 0.2 % до 99.9 %, что соответствует глубине модуляции 27 дБ. При этом, для увеличения T от 5 % до 95 %, соответствующего глубине модуляции 13 дБ, требовалось изменить температуру лишь на 4.2 градуса (от 318.6 до 322.8 К). Характеристики аттенюатора сохранялись неизменными при вращении плоскости поляризации входного излучения, что свидетельствует о его поляризационной

нечувствительности. Из Рисунка 4.2 также следует, что при температурах 316 - 326 К для поддержания коэффициента пропускания T с точностью $\pm 1\%$ следует стабилизировать температуру полимера с точностью ± 0.03 град. Измеренные внутренние потери в полностью открытом состоянии аттенюатора составили менее 0.2 дБ.

Оценим термооптический коэффициент dn/dT^0 полимерного материала, полученного сополимеризацией фторсодержащего метакрилового мономера и ОГМ. Для перехода аттенюатора на основе одномодового кварцевого волокна с числовой апертурой 0.13 и диаметром сердцевины 8.3 мкм из полностью закрытого в полностью открытое состояние необходимо изменить показатель преломления внешнего полимерного слоя на $dn \approx 0.004$ [290], что достигается при увеличении температуры на 10 градусов (от 316 до 326 К), см. Рисунок 4.2. Отсюда имеем $dn/dT^0 = -4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Полученная оценка хорошо согласуется с данными для термооптического коэффициента $dn/dT^0 = -(2 - 4) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ в акриловых фторполимерах, приведенными в коллективной монографии [35].

Скоростные характеристики аттенюатора измерялись путем нагрева образца излучением галогеновой лампы накаливания через оптический прерыватель с регулируемой скоростью вращения. По мере увеличения частоты прерывания глубина модуляции прошедшего сигнала уменьшалась от 3 дБ при 2 Гц до 0.3 дБ при 20 Гц. Это связано с инерционностью процессов нагрева и остывания полимерного слоя на полированной поверхности волокна. Глубина модуляции и быстродействие могут быть увеличены при использовании полимеров с большим термооптическим коэффициентом, а также путем оптимизации конструкции устройства.

Созданный аттенюатор для телекоммуникационной области длин волн вблизи 1550 нм легко интегрируется в волоконно-оптические цепи. Устройство может также использоваться в качестве датчика температуры и низкочастотного модулятора оптических сигналов.

4.2. Волноводные частотно-селективные фильтры и мультиплексоры – демультиплексоры для волоконно - оптических линий связи с многоволновым уплотнением каналов

Магистральный путь к повышению скорости передачи данных по волоконно-оптическим линиям связи (ВОЛС) состоит в расширении полосы и увеличении числа близко расположенных по частоте информационных каналов, которые вводятся в одномодовое кварцевое волокно на передающей станции (мультиплексирование) и

разделяются на приемной станции (демультиплексирование). Первоначально оптоволоконные сети, работающие в телекоммуникационном С – диапазоне длин волн 1530 – 1565 нм, поддерживали передачу данных только по нескольким частотным каналам со скоростями не более 1 – 2.5 Гбит/сек на канал (WDM технология, частотная ширина канала $\delta\lambda = 0.008 - 0.02$ нм) и расстоянием между каналами 200 и 100 ГГц ($\Delta\lambda = 1.6$ и 0.8 нм соответственно), см. Рисунок 4.3а. Однако в последнее время прогресс в разработке стабильных одночастотных полупроводниковых лазерных источников, модуляторов и полностью оптических усилителей открыл путь к созданию высокоскоростных ВОЛС, пропускающих несколько десятков и даже сотен информационных каналов через одно одномодовое волокно со скоростями до 10 - 40 Гбит/сек (а в перспективе до 100 Гбит/сек) на канал и расстоянием между каналами 50 и 25 ГГц (DWDM технология, $\Delta\lambda = 0.4 - 0.2$ нм), см. Рисунок 4.3б [309].

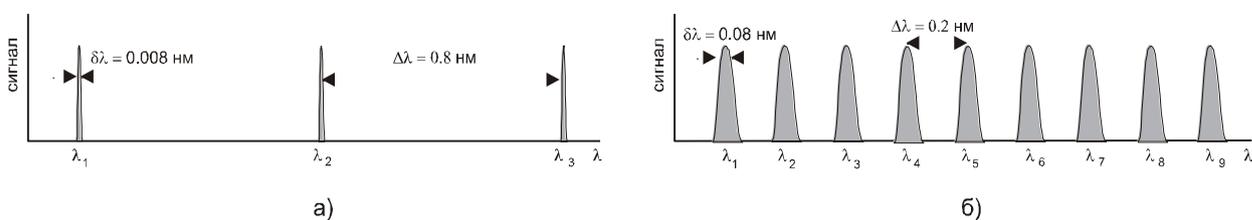


Рисунок 4.3 – Схема оптических информационных каналов, распространяющихся в одномодовом кварцевом волокне. λ - длина волны, $\delta\lambda$ - ширина канала, $\Delta\lambda$ - расстояние между каналами. а) Низкоскоростная ВОЛС с шириной полосы 0.008 нм и расстоянием между каналами 0.8 нм. б) Высокоскоростная ВОЛС с шириной полосы каналов 0.08 нм и расстоянием между каналами 0.2 нм

Для того, чтобы обеспечить доступ к требуемому информационному каналу в плотном многоканальном потоке с целью его демультиплексирования или мультиплексирования, необходимо применять узкополосные (с шириной $\delta\lambda = 0.08 - 0.4$ нм) частотно-селективные оптические фильтры, обладающие близкой к прямоугольной формой спектров отражения и пропускания и линейной фазовой характеристикой, см. Рисунок 4.4.

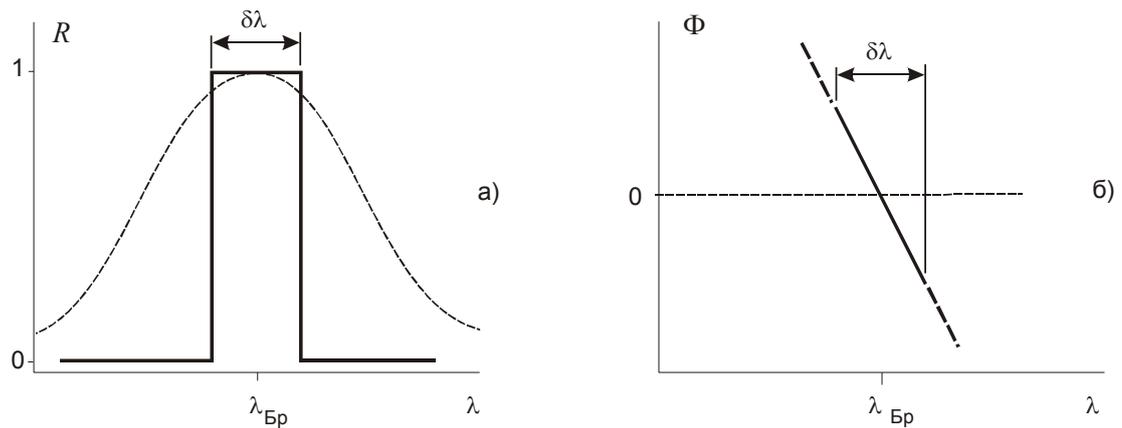


Рисунок 4.4 – Спектральные характеристики «идеального» оптического фильтра для мультиплексирования/демультиплексирования информационных каналов в высокоскоростных ВОЛС. а) Коэффициент отражения R от длины волны света λ имеет прямоугольную форму (сплошная линия). $\lambda_{\text{Бр}}$ – центральная брэгговская длина волны фильтра, $\delta\lambda$ - ширина полосы отражения. Для сравнения штриховой линией показан коэффициент отражения фильтра, имеющего гауссову форму спектра отражения. б) Фаза Φ отраженного оптического сигнала в «идеальном» фильтре линейно зависит от λ

Фильтры с прямоугольной формой полосы отражения/пропускания и линейной фазовой характеристикой не могут быть реализованы с использованием брэгговских решеток, обладающих постоянным коэффициентом связи, поскольку спектры таких решеток содержат паразитные боковые лепестки вблизи основного пика отражения, см. Главу 3 диссертации. Для создания фильтров с характеристиками, близкими к представленным на Рисунке 4.4, требуется использовать волноводные брэгговские решетки, имеющие пространственно – модулированную амплитуду и/или фазовые сдвиги [34, 312, 317, 322, 326 - 335]. Дополнительно, при создании волноводных брэгговских фильтров для С – диапазона длин волн 1530 – 1565 нм требуется использовать решетки с периодом $d \approx 0.53$ мкм, для формирования которых необходимо использовать субмикронные лазерные технологии.

4.2.1. Узкополосные оптические фильтры с близкой к прямоугольной формой полосы пропускания и линейной фазовой характеристикой на основе бигармонических брэгговских решеток с фазовыми сдвигами

В Главе 3 диссертации было показано, что фторсодержащие акриловые полимеры могут быть использованы для создания узкополосных (спектральная ширина 0.4 нм) волноводных фильтров со встроенными в них аподизированными брэгговскими решетками показателя преломления [317]. Такие фильтры имеют близкую к

прямоугольной форму полосы отражения без боковых лепестков и низкие радиационные потери в пропускании при $\lambda < \lambda_{Br}$, где λ_{Br} – брэгговская длина волна, определяемая периодом решетки. В силу этого аподизированные решетки могут быть использованы для создания полностью оптических мультиплексоров и демультиплексоров для высокоскоростных ВОЛС, работающих в телекоммуникационном С - диапазоне длин волн.

Другая возможность при создании мультиплексоров/демультиплексоров состоит в использовании бигармонических решеток показателя преломления с синусоидально – модулированной амплитудой и несколькими фазовыми сдвигами «пи» [309, 322, 330 – 335]. Форма бигармонической брэгговской решетки $n(z)$ (координата z направлена вдоль оси волновода) с периодом d описывается выражением

$$n(z) = n_{eff} + \Delta n \sin(2\pi z/D) \times \cos(2\pi z/d + \varphi) \quad (4.1)$$

где n_{eff} – эффективный показатель преломления волновода, Δn – амплитуда решетки, D – период синусоидально-модулированной амплитуды, φ – фаза решетки. Вид бигармонической решетки представлен на Рисунке 4.5, а на Рисунке 4.6 приведены спектры пропускания и отражения такой решетки, рассчитанные с использованием теории связанных волн [336, 337]. Центры полос отражения и пропускания на Рисунке 4.6 соответствуют брэгговской длине волны $\lambda_{Br} = 2dn_{eff}$, где n_{eff} – эффективный показатель преломления волноводной моды в области решетки.

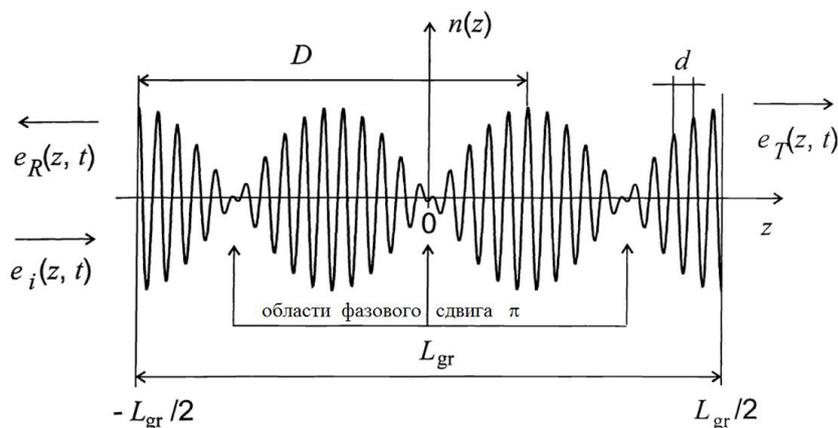


Рисунок 4.5 – Вид бигармонической брэгговской решетки показателя преломления $n(z)$ (4.1) с периодом d , синусоидально модулированной с периодом D амплитудой и периодически расположенными фазовыми сдвигами. Решетка имеет антисимметричный профиль огибающей и три распределенных фазовых сдвига «пи», расположенных при $z = 0$ и $z = \pm L_{gr}/3$. $e_i(z, t)$ – падающий на решетку оптический сигнал, $e_R(z, t)$ и $e_T(z, t)$ – отраженный и прошедший сигналы соответственно. L_{gr} – длина решетки

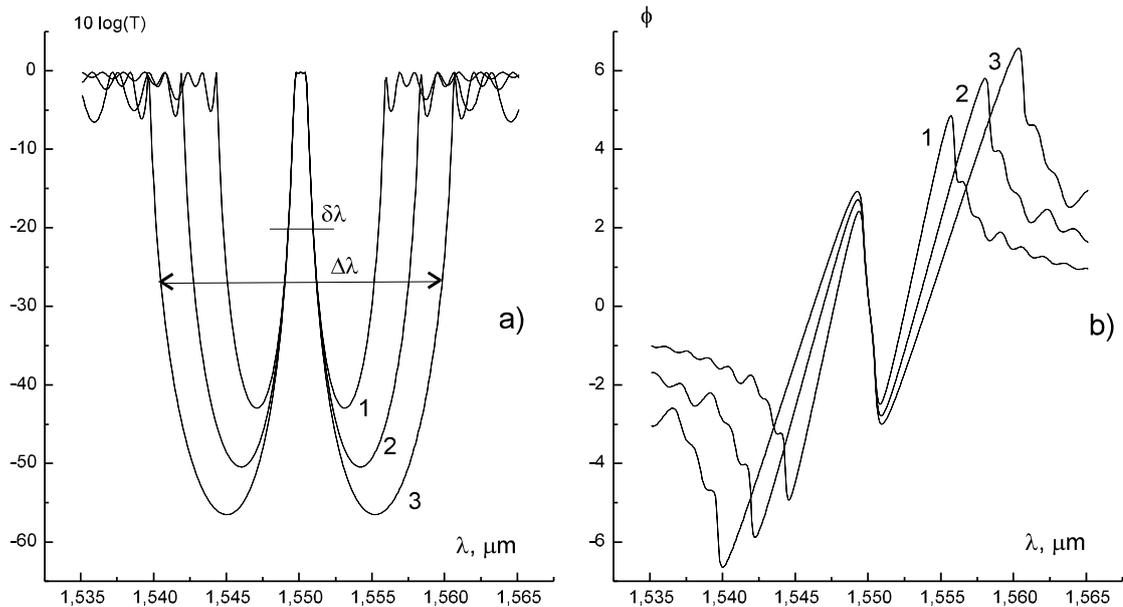


Рисунок 4.6 – Спектры пропускания бигармонической брэгговской решетки $n(z)$, представленной на Рисунке 4.5. Коэффициент пропускания T (а) и фаза ϕ прошедшего через решетку оптического сигнала (б) в зависимости от длины световой волны λ для решеток с длиной $L_{gr} = 1.5D$ и коэффициентом связи Δ_k . $\delta\lambda$ - ширина полосы пропускания, $\Delta\lambda$ - ширина запрещенной полосы. 1) $L_{gr} = 525$ мкм, $\Delta_k = 0.02$ мкм $^{-1}$; 2) $L_{gr} = 400$ мкм, $\Delta_k = 0.03$ мкм $^{-1}$; 3) $L_{gr} = 330$ мкм, $\Delta_k = 0.04$ мкм $^{-1}$. $\lambda_{бр} = 1.55$ мкм

Как видно из Рисунка 4.6, бигармоническая брэгговская решетка имеет близкий к прямоугольному спектр полосы пропускания шириной $\delta\lambda$, расположенной внутри запрещенной полосы отражения $\Delta\lambda$, и близкую к линейной фазовую характеристику в полосе пропускания решетки [309]. Преимуществом использования бигармонических решеток с фазовыми сдвигами по сравнению с аподизированными решетками без фазовых сдвигов является то, что первые обладают существенно меньшей длиной (менее 1 мм), в то время как аподизированные решетки должны иметь длину L_{gr} порядка 10 мм для того, чтобы обеспечить полосу $\delta\lambda = 0.08 - 0.2$ нм с коэффициентом отражения $R \approx 1$ [322, 335].

4.2.2. Оптические мультиплексоры – демультиплексоры на основе бигармонических брэгговских решеток

Была разработана архитектура оптических мультиплексоров/демультиплексоров для высокоскоростных ВОЛС с многоволновым уплотнением каналов, которая показана на Рисунке 4.7. Данная архитектура защищена патентом Российской Федерации [338].

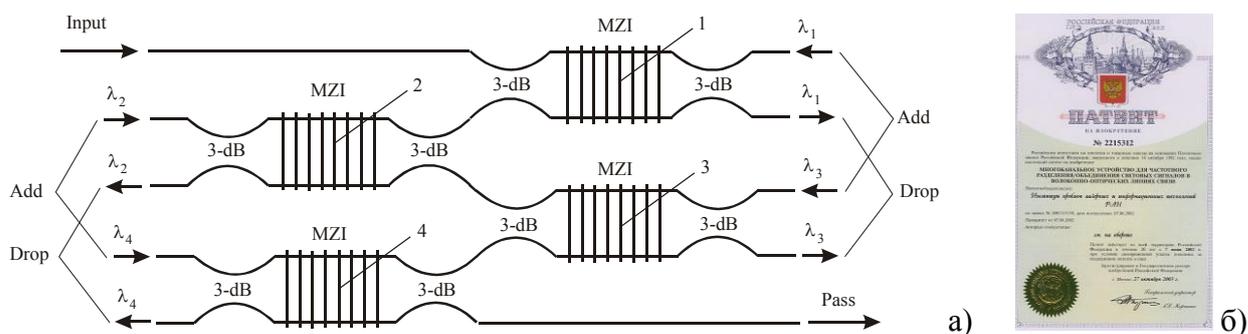


Рисунок 4.7 – (а) Архитектура 4-х канального мультиплексора/демультиплексора на основе интегрально-оптических волноводных интерферометров Маха-Цендера (MZI) с бигармоническими брэгговскими решетками. 1, 2, 3, 4 бигармонические решетки показателя преломления. $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ – несущие длины волн в многоканальном информационном потоке. Стрелками показаны направления распространения световых сигналов в режиме мультиплексирования (Add) и демультиплексирования (Drop). 3-dB – направленные 3-дБ волноводные ответвители. (б) Патент РФ № 2215312

Общий входной порт Input устройства, представленного на Рисунке 4.7а, соединен одномодовым полимерным волноводом с левым входным портом первого волноводного интерферометра MZI-1. Левый выходной порт первого интерферометра соединен с правым входным портом второго интерферометра MZI-2. Правый выходной порт интерферометра MZI-2 подсоединен к левому входному порту третьего интерферометра MZI-3, а левый выходной порт интерферометра MZI-3 подсоединен к правому входному порту четвертого интерферометра MZI-4. Такая архитектура позволяет создавать устройства с любым числом каналов путем последовательного подсоединения дополнительных интерферометров Маха-Цендера, как описано выше. При этом правый выходной порт последнего интерферометра соединен одномодовым полимерным волноводом с общим выходным портом Pass устройства.

Работа четырехканального оптического мультиплексора/демультиплексора в режиме частотного разделения информационных оптических сигналов происходит следующим образом. В общий входной порт Input мультиплексора поступают 4 световых сигнала с несущими длинами волн $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$. Эти сигналы по полимерному волноводу достигают левого входного порта интерферометра MZI-1 и через его левый 50% × 50% направленный оптический ответвитель попадают в плечи этого интерферометра. Период бигармонических брэгговских решеток 1, находящихся в плечах интерферометра MZI-1, настроен на несущую длину волны λ_1 светового сигнала, поэтому сигнал с этой длиной волны проходит через решетки 1 в плечах интерферометра и после интерференции в правом 50% × 50% направленном оптическом ответвителе поступает в правый выходной порт (Drop). В то же время сигналы с длинами волн $\lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ отражаются от решеток 1 и

через левый $50\% \times 50\%$ направленный оптический ответвитель поступают в левый выходной порт интерферометра MZI-1, который соединен с правым входным портом интерферометра MZI-2.

Период бигармонических решеток, находящихся в плечах второго интерферометра Маха-Цендера MZI-2, настроен на частоту светового сигнала с несущей длиной волны λ_2 , поэтому этот сигнал проходит через решетки интерферометра MZI-2 и поступает в его левый выходной порт, а сигналы с длинами волн λ_3, λ_4 отражаются от решеток и через правый выходной порт поступают в левый входной порт третьего интерферометра Маха-Цендера MZI-3, и т.д. Таким образом, поскольку периоды бигармонических решеток в плечах четырех последовательно соединенных интерферометров Маха-Цендера настроены на частоты сигналов с несущими длинами волн $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ соответственно, эти сигналы будут выделены из общего информационного потока и направлены в соответствующие выходные порты интерферометров. Отметим, что высокий уровень изоляции разделяемых по частоте оптических сигналов (согласно теоретическим расчетам >30 дБ) в заявляемом устройстве обеспечивается близкой к прямоугольной формой полосы пропускания бигармонических решеток, см. Рисунок 4.6.

Работа четырехканального устройства в режиме объединения световых сигналов с несущими длинами волн $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ происходит следующим образом. В правый входной порт интерферометра MZI-1 (Add) поступает информационный оптический сигнал с несущей длиной волны λ_1 , в левый входной порт интерферометра MZI-2 добавляется сигнал с λ_2 и т.д., см. Рисунок 4.7а. В результате после прохождения четырех последовательно соединенных волноводных интерферометров Маха-Цендера сигналы с несущими длинами волн $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ объединяются и поступают в общий выходной порт Pass устройства.

4.2.3. Прохождение пикосекундных оптических импульсов через бигармоническую решетку. Оптические линии задержки

Как показано выше, бигармонические брэгговские решетки, обладающие синусоидально – модулированной амплитудой и фазовыми сдвигами, имеют близкую к прямоугольной форму полосы пропускания и линейную фазовую характеристику. Последнее означает, что если на такую решетку падает световой импульс, спектральная ширина $\Delta\lambda_{\text{pulse}}$ которого меньше ширины полосы пропускания решетки $\Delta\lambda_{\text{passband}}$, см. Рисунок 4.8, то импульс проходит через решетку без искажения формы. Рассмотрим

особенности прохождения спектрально – ограниченных пикосекундных импульсов через бигармоническую решетку.

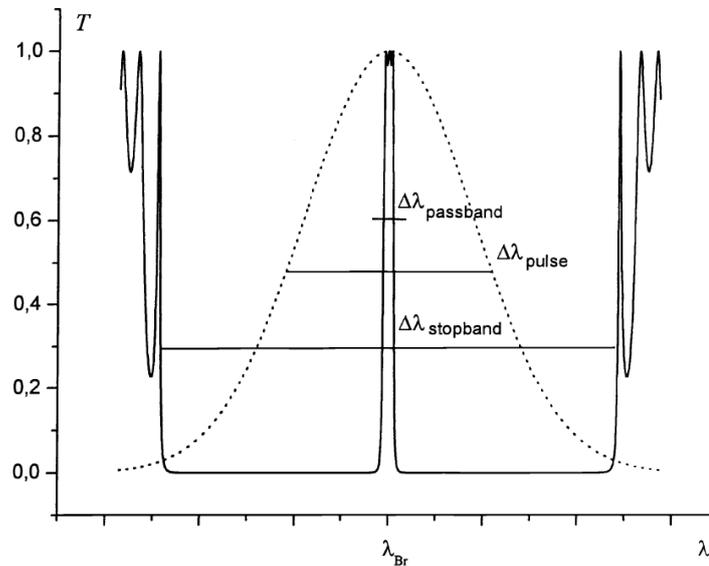


Рисунок 4.8 – Спектр пропускания $T(\lambda)$ бигармонической решетки (сплошная кривая).

$\Delta\lambda_{\text{stopband}}$ и $\Delta\lambda_{\text{passband}}$ – ширина запрещенной полосы и полосы пропускания решетки соответственно. Штриховой кривой показан Фурье – спектр гауссова импульса с шириной $\Delta\lambda_{\text{pulse}}$ и центральной длиной волны $\lambda_{\text{pulse}} = \lambda_{\text{Br}}$. Соотношение между $\Delta\lambda_{\text{pulse}}$ и $\Delta\lambda_{\text{passband}}$ определяется длительностью светового импульса. В случае «коротких» импульсов с «широким» спектром имеет место соотношение $\Delta\lambda_{\text{pulse}} > \Delta\lambda_{\text{passband}}$, а в случае «длинных» импульсов с «узким» спектром $\Delta\lambda_{\text{pulse}} < \Delta\lambda_{\text{passband}}$

Пусть спектрально-ограниченный световой импульс гауссовой формы $e_i(z, t)$ падает на бигармоническую решетку из области $z < -L_{\text{gr}}/2$ (см. Рисунок 4.5)

$$e_i(z, t) = \exp\left[-\left(n_{\text{eff}}z/c - t\right)^2 \tau_0^{-2}\right] \cos\left[\omega_0\left(n_{\text{eff}}z/c - t\right)\right] \quad (4.2)$$

где $\tau_{\text{pulse}} = 2\tau_0$ – длительность импульса, ω_0 – несущая частота, t – время, c – скорость света в вакууме. Спектральное представление импульса (4.2) гласит

$$e_i(z, t) = \int_0^{\infty} \Omega(\omega) \exp\left[i\omega\left(n_{\text{eff}}z/c - t\right)\right] d\omega + c.c.$$

$$\Omega(\omega) = \frac{\tau_0}{4\pi^{1/2}} \left\{ \exp\left[-\left(\frac{\omega - \omega_0}{2/\tau_0}\right)^2\right] + \exp\left[-\left(\frac{\omega + \omega_0}{2/\tau_0}\right)^2\right] \right\} \quad (4.3)$$

Здесь $\Omega(\omega)$ – амплитуда Фурье-гармоники с частотой ω ($\omega/c = 2\pi/\lambda$), которая соответствует длине световой волны λ . В соответствии со спектральным подходом, взаимодействие гауссова импульса (4.2), (4.3) с бигармонической решеткой (в отсутствие нелинейности оптической среды) может быть получено путем рассмотрения прохождения каждой Фурье-компоненты $\Omega(\omega)\exp[i\omega(n_{\text{eff}}z/c - t)]$ из падающего импульса [339] через решетку с использованием системы связанных волн [336, 337]

$$\begin{aligned} d\bar{A}(z)/dz + (\alpha - i\delta)\bar{A}(z) &= i\kappa(z)\exp(i\varphi)\bar{A}(z) \\ d\bar{A}(z)/dz - (\alpha - i\delta)\bar{A}(z) &= -i\kappa(z)\exp(-i\varphi)\bar{A}(z) \end{aligned} \quad (4.4)$$

В уравнениях (4.4) $A^{\rightarrow}(z)$ и $A^{\leftarrow}(z)$ – медленно меняющиеся на периоде d амплитуды брэгговских волн, распространяющихся в области решетки в положительном и отрицательном направлении вдоль оси z соответственно (см. Рисунок 4.5), α – коэффициент поглощения ($\alpha = 2\pi m/\lambda$, где m – мнимая часть комплексного показателя преломления среды), $\delta = 2\pi n_{\text{eff}}(1/\lambda - 1/\lambda_{\text{Br}})$ – параметр отстройки, который определяет отстройку длины волны λ каждой Фурье-компоненты (4.3) от центральной брэгговской длины волны $\lambda_{\text{Br}} = 2dn_{\text{eff}}$ бигармонической решетки. При этом

$$\kappa(z) = \Delta\kappa \sin(2\pi z/D) \quad (4.5)$$

($\Delta\kappa = \pi\Delta n/\lambda$) – синусоидально модулированный коэффициент связи, определяющий силу взаимодействия между брэгговскими волнами $A^{\rightarrow}(z)$ и $A^{\leftarrow}(z)$ в области решетки.

Комплексные коэффициенты отражения $R_a(\omega)$ и пропускания $T_a(\omega)$ каждой Фурье-компоненты определяются из системы связанных волн (4.4), (4.5), причем амплитуды прошедшего $e_T(z, t)$ и отраженного $e_R(z, t)$ от бигармонической решетки световых импульсов (см. Рисунок 4.5) можно записать в форме

$$e_T(z, t) = \int_0^{\infty} T_a(\omega)\Omega(\omega)\exp[i\omega(n_{\text{eff}}z/c - t)]d\omega + c.c.$$

$$e_R(z, t) = \int_0^{\infty} R_a(\omega) \Omega(\omega) \exp[-i\omega(n_{eff}z/c + t)] d\omega + c.c. \quad (4.6)$$

Спектрально-ограниченный гауссов импульс $e_i(z, t)$ (4.2), (4.3) с длительностью τ_{pulse} и центральной длиной волны $\lambda_{pulse} = 2\pi c/\omega_0$ имеет ширину полосы $\Delta\lambda_{pulse}$ и длину L_{pulse} , которые определяются соотношениями

$$\Delta\lambda_{pulse} = 4(\ln 2)^{1/2} \frac{\lambda_{pulse}^2}{\pi c \tau_{pulse}}, \quad L_{pulse} = (c/n_{eff}) \tau_{pulse} \quad (4.7)$$

Рассмотрим случай «длинного» падающего на решетку оптического импульса, когда $\Delta\lambda_{pulse} < \Delta\lambda_{passband} \ll \Delta\lambda_{stopband}$, см. Рисунок 4.9а. В этом случае форма прошедшего через бигармоническую решетку 100 пс спектрально-ограниченного гауссова импульса, рассчитанная численно с использованием теории связанных волн, показана на Рисунке 4.9б сплошной кривой. Штриховой кривой на этом рисунке показана форма импульса, прошедшего через волновод такой же длины с таким же эффективным показателем преломления n_{eff} , но без брэгговской решетки. Как следует из Рисунка 4.9б, гауссов импульс проходит через решетку без искажения формы, но испытывает задержку во времени $\Delta t = 0.235\tau_{pulse} = 23.5$ пс по сравнению с тестовым импульсом. Такая задержка обусловлена многократной «перекачкой» энергии из волны $A^{\rightarrow}(z)$ в волну $A^{\leftarrow}(z)$ и обратно при взаимодействии этих волн с решеткой. Таким образом, взаимодействие волн $A^{\rightarrow}(z)$ и $A^{\leftarrow}(z)$ приводит к «замедлению» света в области решетки.

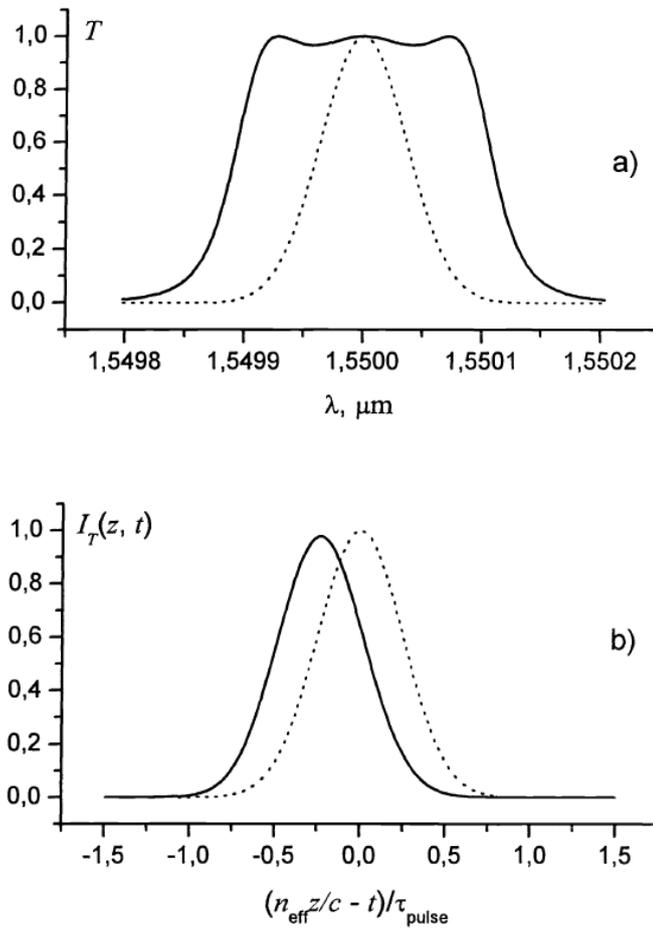


Рисунок 4.9 – Прохождение «длинного» спектрально - ограниченного гауссова светового импульса ($\lambda_{\text{pulse}} = \lambda_{\text{Br}} = 1.55$ мкм) через бигармоническую брэгговскую решетку с периодом $d = 0.527$ мкм, длиной $L_{\text{gr}} = 0.8$ мм, амплитудой $\Delta n = 0.01$ (коэффициент связи $\Delta \kappa = 0.02$ мкм⁻¹), периодом огибающей $D = L_{\text{gr}}/1.5$. Коэффициент поглощения $m = 0$, эффективный показатель преломления волновода $n_{\text{eff}} = 1.47$. (а) Спектр пропускания решетки (сплошная кривая), Фурье - спектр светового импульса (штриховая кривая). (б) Сплошная кривая - форма прошедшего через решетку 100 пс гауссова импульса. Штриховая кривая - форма импульса, прошедшего через волновод такой же длины с таким же эффективным показателем преломления n_{eff} , но без решетки

Оценим время задержки Δt_{delay} спектрально – ограниченного гауссова светового импульса в бигармонической решетке длины L_{gr} с коэффициентом связи $\Delta \kappa$. Решая аналитически систему связанных волн (4.4), (4.5) вблизи $\lambda = \lambda_{\text{Br}}$ в случае «длинного» импульса с $\Delta \lambda_{\text{pulse}} < \Delta \lambda_{\text{passband}}$, находим [334]

$$\Delta t_{\text{delay}} \approx \frac{L_{\text{gr}}}{c/n_{\text{eff}}} \left[\frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \text{ch} \left(\frac{2\Delta \kappa L_{\text{gr}}}{3\pi} \cos x \right) dx - 1 \right] \quad (4.8)$$

Из выражения (4.8) следует, что время задержки возрастает при увеличении длины решетки и ее амплитуды. Это позволяет путем формирования в волноводе бигармонических брэгговских решеток с различными L_{gr} и Δk создавать оптические линии задержки с разными Δt_{delay} .

4.3. Высокоскоростные оптические шины передачи данных на печатных платах для микропроцессорных вычислительных систем

Современное развитие микропроцессорных вычислительных систем (от персональных компьютеров до супер-ЭВМ) характеризуется постоянным повышением объемов и скоростей передачи и обработки данных. Это достигается за счет уменьшения размеров при одновременном увеличении числа элементов на кремниевом чипе, повышения тактовой частоты процессоров, а также за счет объединения нескольких процессоров в единый вычислительный модуль на печатной плате. В настоящее время скорости передачи данных между процессорами по металлическим проводникам практически вышли на физический предел, составляющий ≈ 10 Гбит/сек. Дальнейшее увеличение быстродействия компьютеров требует создания оптоэлектронных печатных плат, в которых электрическая шина на основе металлических проводников дополнена оптической шиной, в которой данные передаются от одного процессора к другому по полимерным волноводам с помощью оптических импульсов. Принципиальными преимуществами оптических волноводов по отношению к металлическим проводникам являются: на несколько порядков большая ширина полосы пропускания (до 100 ГГц на канал и более), низкий уровень рассеиваемой мощности даже при высоких тактовых частотах, отсутствие емкостных задержек и нечувствительность к электромагнитным помехам. При использовании технологии частотного уплотнения оптических информационных каналов пропускная способность полимерных волноводов может быть увеличена до 1 Тбит/сек. Использование оптических шин позволит не только значительно увеличить скорость передачи данных, но также снизить размеры и вес, обеспечить повышенную надежность работы радиоэлектронной аппаратуры.

Схема, поясняющая принцип функционирования полимерной оптической шины для связи между процессорами на печатной плате, иллюстрируется на Рисунке 4.10. Рядом с кремниевым процессором (СБИС) в плоскости печатной платы расположен массив полупроводниковых лазеров с вертикальным выводом излучения (Лазер) и массив фотоприемников (Фотоприемник). Ввод излучения из лазеров в полимерные волноводы и вывод его из волноводов к фотоприемникам может быть осуществлен с использованием

волноводов со скошенными под углом 45 град. торцами (часто на торец волновода наносится тонкая пленка металла, формируя «зеркало»). Это позволяет осуществить поворот луча на 90 град. за счет эффекта полного внутреннего отражения, тем самым обеспечивая стыковку излучателей и фотоприемников с полимерными волноводами.

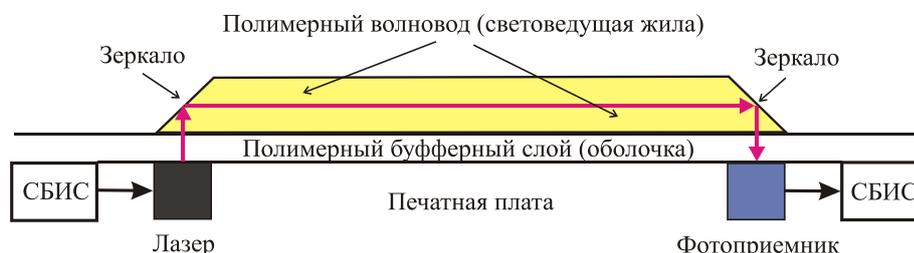


Рисунок 4.10 – Схема высокоскоростной оптической шины на печатной плате для связи между микропроцессорами (СВИС). Полимерные волноводы со скошенными под углом 45 град. торцами обеспечивают соединение с вертикально излучающими лазерами (Лазер) и фотоприемниками (Фотоприемник). Красными стрелками показан ход оптических сигналов

4.3.1. Мировые разработки по созданию полимерных оптических межсоединений на печатных платах

В настоящее время практически все мировые компании, работающие в области создания микропроцессоров, а также ведущие мировые университеты ведут исследования по созданию оптоэлектронных печатных плат [197, 246, 340 - 344]. Среди них, в частности, фирмы IBM и Intel (США), технический университет Хельсинки, компания Vario - optics (Швейцария) и др. На Рисунке 4.11 представлена фотография оптоэлектронной печатной платы «Green optical link» с встроенным в нее массивом полимерных волноводов, которая была представлена компанией IBM в 2008 году. Плата содержит несколько десятков полимерных волноводов с размерами световедущей жилы 33 x 37 мкм и расстоянием между каналами 37 мкм с пропускной способностью 10 Гбит/сек на канал.

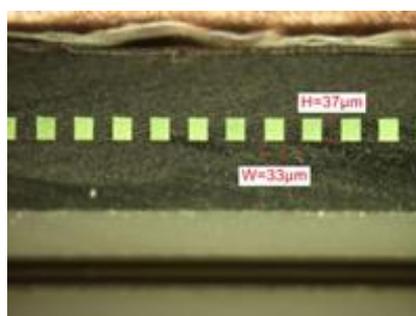


Рисунок 4.11 – Фотография образца оптической шины передачи данных на печатной плате «Green optical link», представленной фирмой IBM в 2008 году. Фото в свободном доступе

На Рисунке 4.12 дана фотография оптоэлектронной печатной платы со встроенным в нее массивом полимерных волноводов, разработанной в техническом университете Хельсинки (Финляндия) в рамках европейского проекта OHIDA (Optics on Future Printed Circuit Board in High Speed Data Transmission Applications).

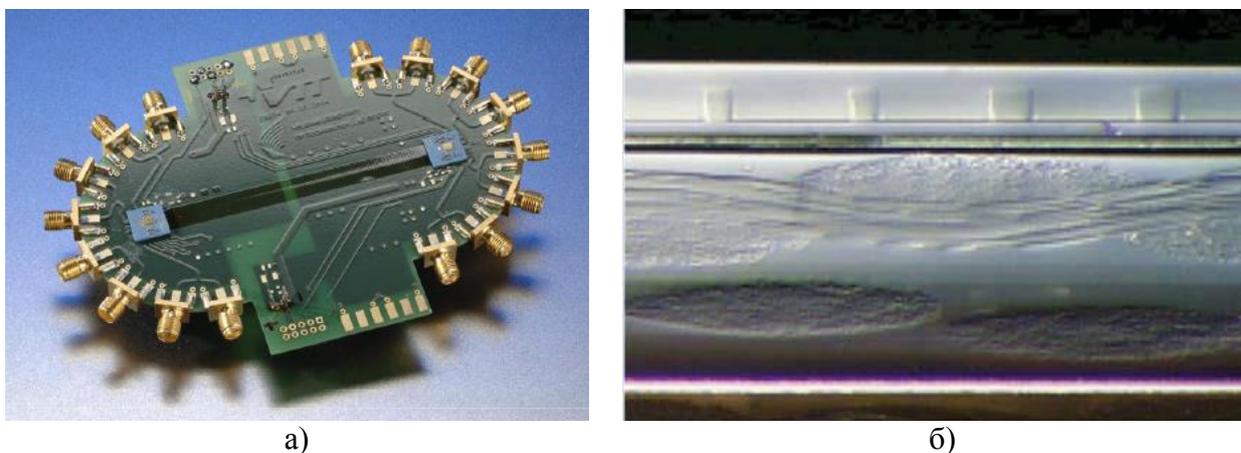


Рисунок 4.12 – Фотография макетного образца оптоэлектронной печатной платы, созданной в техническом университете Хельсинки (Финляндия) в рамках европейского проекта OHIDA. а) Общий вид платы, б) массив полимерных волноводов на плате, вид с торца

На Рисунке 4.13 приведены фотография и схема оптоэлектронной печатной платы с встроенным в нее массивом полимерных волноводов, созданной компанией Vario - optics (Швейцария). Печатная плата имеет 16 полимерных волноводов, которые расположены в двух слоях платы и имеют пропускную способность 10 Гбит/сек на канал.

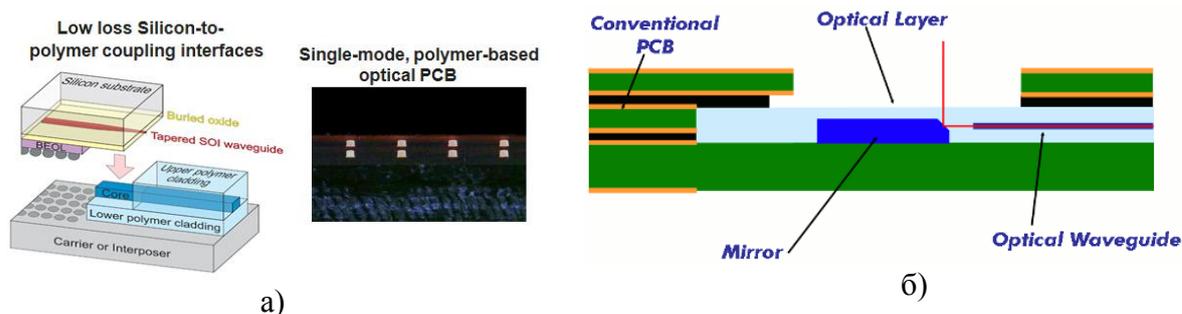


Рисунок 4.13 – (а) Печатная плата с встроенным в нее двуслойным массивом полимерных волноводов. Разработка компании Vario - optics (Швейцария). (б) Схема оптических межсоединений на плате. Материалы в свободном доступе

Следует отметить, что типы полимерных материалов, которые использовались зарубежными фирмами для создания оптических шин передачи данных и оптоэлектронных печатных плат, зарубежными компаниями, как правило, не раскрываются. В проведенном исследовании для создания оптоэлектронных плат были использованы композиции на основе фторсодержащих акриловых мономеров – моно- и

бифункционалов (см. ниже), способных к радикальной полимеризации, пленкообразованию и обладающих комплексом полезных свойств.

4.3.2. Создание высокоскоростной оптической шины на печатной плате с использованием фторсодержащих акрилатов

Совместно с НИИСИ РАН предложена и впервые в России изготовлена оптоэлектронная печатная плата с фторполимерной оптической шиной передачи данных для микропроцессорных вычислительных систем [239 - 241, 268]. Данная разработка завершена в 2007 году. Шина имеет 12 каналов передачи оптических сигналов со скоростями более 3 Гбит/с на канал. Фотография макетного образца оптоэлектронной печатной платы с оптической шиной на сборочном стенде представлена на Рисунке 4.14а, а на Рисунке 4.14б дана фотография этой платы, помещенной в кейт компьютера. Суммарная скорость передачи оптических сигналов по изготовленной оптической шине превышает $3 \times 12 = 36$ Гбит/сек.

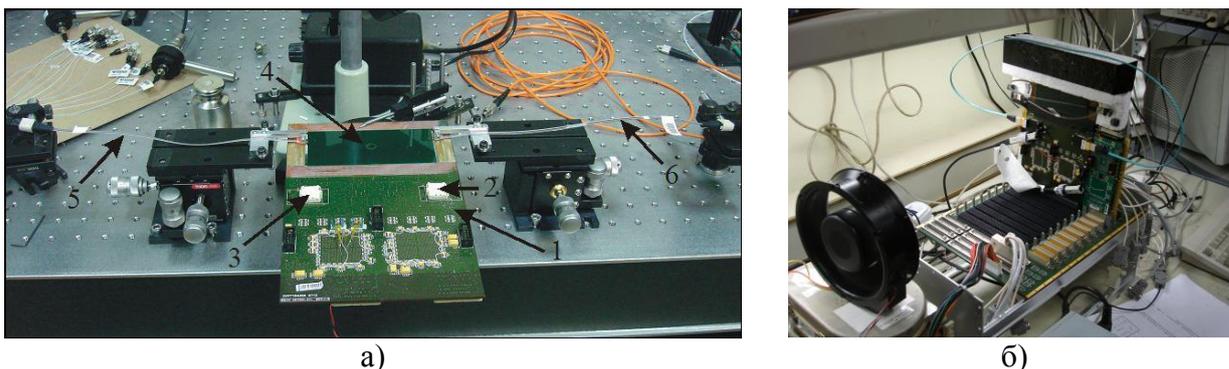


Рисунок 4.14 – Оптоэлектронная печатная плата с полимерной оптической шиной передачи данных на сборочном стенде (а) и в кейте компьютера (б). 1 – печатная плата, 2 и 3 – BGA разъемы для подключения оптических приемо-передатчиков (трансиверов), 4 – массив из 12 полимерных волноводов, 5 и 6 – многожильные волоконно-оптические кабели

Для формирования на плате световедущих жил волноводов методом контактной УФ фотолитографии (длина волны актинического излучения 365 нм) использовалась композиция *K1* из фторсодержащих акрилатов с $n_D = 1.383$, состоящая из 35% монофункционала $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_2-\text{H}$ и 65% бифункционала $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_4-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ с добавлением 1.8% фотоинициатора Irgacure651. Для формирования оболочки волноводов применялась композиция *K2* с $n_D = 1.357$, включающая 60% монофункционала $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8-\text{H}$ и 40% бифункционала $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ с добавлением 1.0%

Irgacure651. Фотографии массива фторполимерных волноводов, сформированных на печатной плате, показаны на Рисунке 4.15. Как видно из Рисунка 4.15, волноводы имеют квадратную форму с шириной и высотой 50 мкм, расстояние между волноводами – 200 мкм. Длина волноводов на печатной плате составляет 150 мм. Средний коэффициент затухания света в полимерных волноводах на рабочей длине волны 850 нм, измеренный методом последовательного среза, составил 0.15 дБ/см.

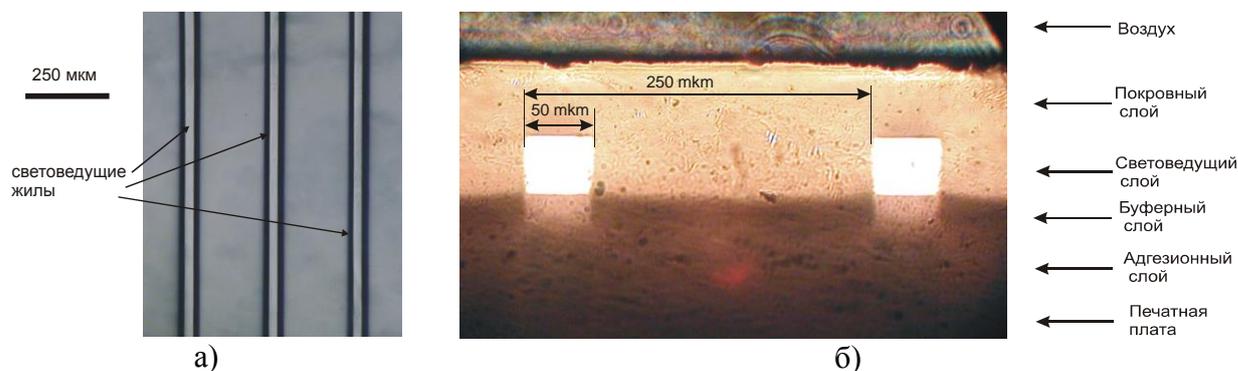


Рисунок 4.15 – Фотографии массива полимерных волноводов, изготовленных из фторсодержащих акрилатов на печатной плате и составляющих оптическую шину передачи данных. Вид сверху до закрытия световедущих жил покровным полимерным слоем (а). Вид с торца после нанесения фторполимерного покровного слоя (б)

Исследование скоростных характеристик оптической шины передачи данных проводилось на испытательном стенде, фотография которого представлена на Рисунке 4.16. В состав испытательного стенда входили: осциллограф стробоскопический Tektronix TDS 8200, осциллограф цифровой запоминающий Tektronix TDS 6804B, генератор информационных сигналов Tektronix DTG5334, оптический излучатель с длиной волны 850 нм JDS Uniphase TX10, приемник излучения JDS Uniphase RX10, оптический модуль Tektronix 80C12-10G.



Рисунок 4.16 – Фотография испытательного стенда для исследования скоростных характеристик оптической шины передачи данных на печатной плате

Для измерения скоростных характеристик оптической шины использовалась методика глазковых диаграмм. Схема измерений представлена на Рисунке 4.17. Полупроводниковый лазер с волоконным выводом излучения (рабочая длина волны 850 нм) модулируется последовательностью тестовых электрических импульсов (PRBS 10^{-23} - 1) от генератора информационных последовательностей. Излучение лазера вводится в полимерный волновод оптической шины посредством многомодового волоконно – оптического кабеля. Прошедшие по волноводу световые импульсы заводятся в оптическое волокно и подаются на вход фотоприемника. Электрические импульсы с выхода фотоприемника подаются на вход стробоскопического осциллографа, который строит глазковую диаграмму и анализирует глазок с использованием соответствующих масок.

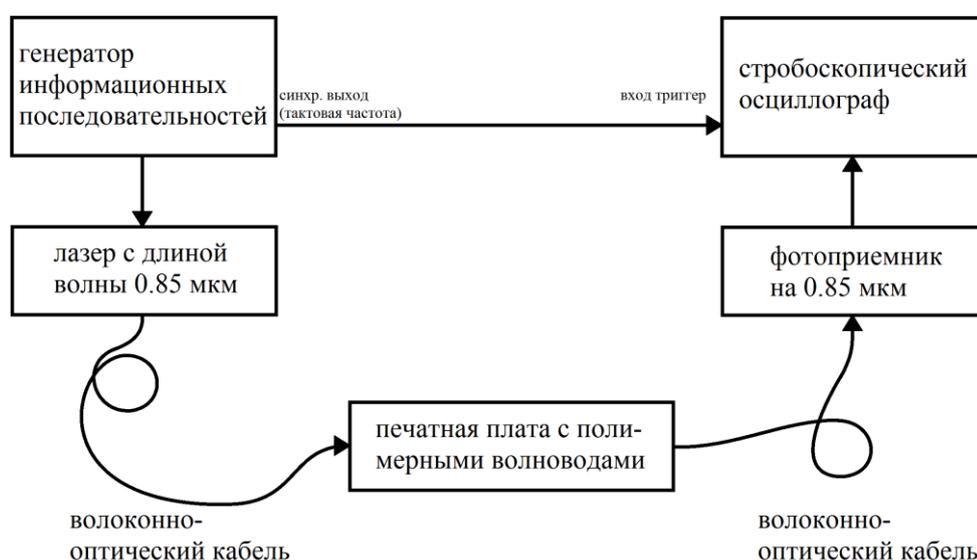


Рисунок 4.17 – Схема измерения скоростных характеристик полимерной оптической шины на печатной плате с использованием методики глазковых диаграмм

На Рисунке 4.18 представлен типичный вид глазковой диаграммы, полученный при скорости передачи данных 3.3 Гбит/с, которая ограничивалась только характеристиками используемого генератора информационных последовательностей Tektronix DTG5334. Как следует из Рисунка 4.18, глазок диаграммы широко открыт, что подтверждает работоспособность оптической шины при данных скоростях.

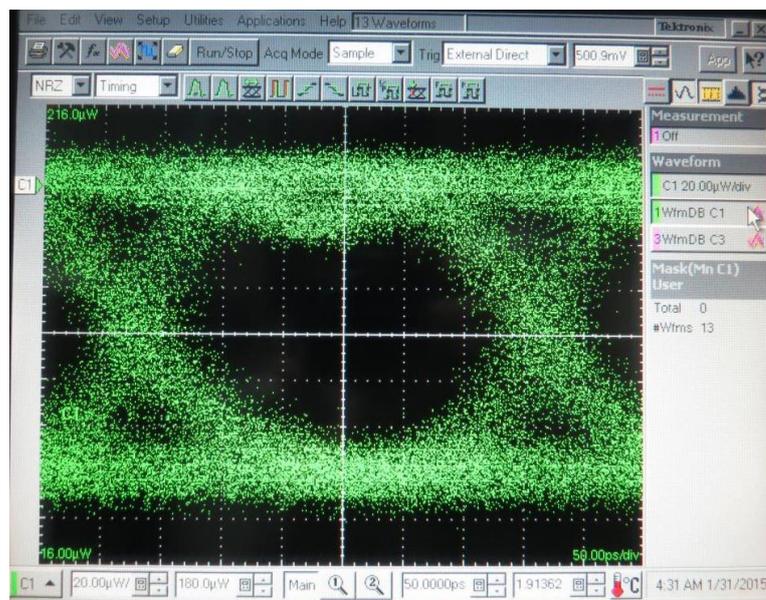


Рисунок 4.18 – Вид глазковой диаграммы при передаче последовательности оптических импульсов (PRBS $10^{23} - 1$) по оптической шине со скоростью 3.3 Гбит/с на канал

4.3.3. Формирование оптических волноводов в нескольких слоях печатной платы

При создании оптоэлектронных печатных плат с оптической шиной передачи данных желательно иметь возможность размещать полимерные волноводы в нескольких уровнях многослойной платы. Это позволяет, с одной стороны, существенно расширить пропускную способность оптической шины, а с другой - открывает новые возможности для архитектурных решений при создании оптических межсоединений для перспективных ЭВМ. Однако, размещение волноводов в нескольких уровнях печатной платы предъявляет более жесткие требования к термической стабильности используемых полимеров. В частности, они должны выдерживать кратковременный нагрев до температур 200 - 230 °С в течение нескольких десятков минут и до температур 170 - 180 °С в течение нескольких часов без ухудшения оптических свойств. Такой диапазон температур диктуется требованиями современного технологического процесса производства многослойных печатных плат, который включает термическое спекание отдельных плат при повышенном давлении.

Используемые композиции на основе фторсодержащих акрилатов удовлетворяют требованиям по термической стойкости. Это обусловлено тем фундаментальным обстоятельством, что энергия разрыва связи С-Ф выше энергии разрыва связи С-Н. Поэтому полимеры, имеющие высокую степень фторирования, более устойчивы к

повышенным температурам, чем углеводородные полимеры, например, полиметилметакрилат или полистирол.

Фотография изготовленных массивов полимерных волноводов, расположенных в двух слоях печатной платы, представлена на Рисунке 4.19 [240]. Волноводы были изготовлены методом контактной УФ фотолитографии (длина волны актинического излучения 365 нм), ширина и высота волноводов составляют 40 и 35 мкм соответственно, расстояние между ними равно 120 мкм.

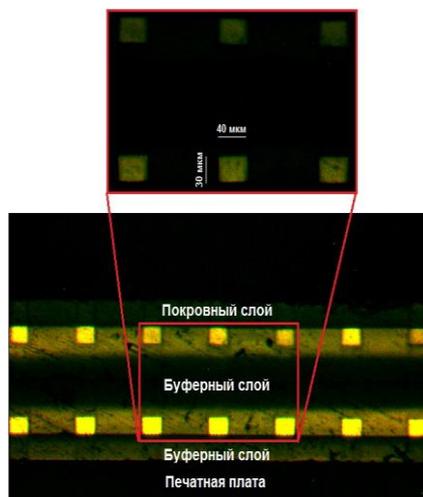


Рисунок 4.19 – Фотография двухслойного массива многомодовых полимерных волноводов, сформированных на печатной плате FR4 методом контактной УФ фотолитографии (вид с торца). Ширина волноводов составляет 40 мкм, высота - 35 мкм

4.3.4. Формирование массивов полимерных волноводов на гибких пластиковых подложках

Метод контактной УФ фотолитографии позволяет также формировать массивы волноводов из фторсодержащих полимеров на гибких пластиковых подложках, см. Рисунок 4.20 [240, 241, 268].

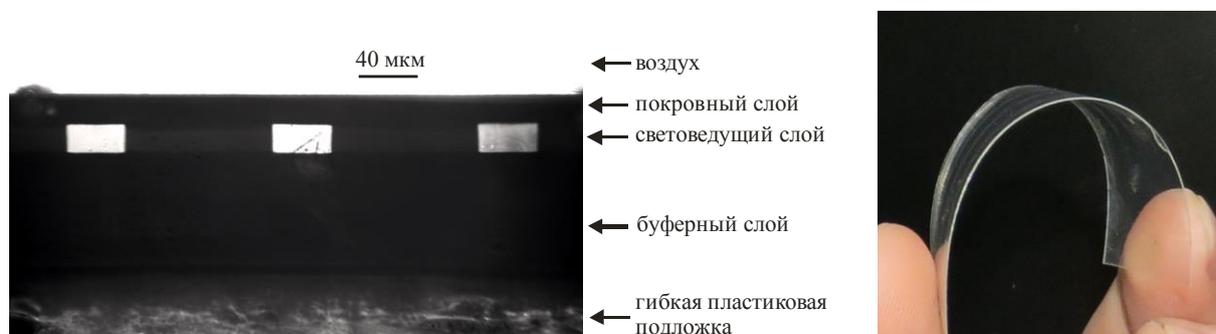


Рисунок 4.20 – Фотографии массива фторполимерных оптических волноводов, изготовленных методом УФ фотолитографии на гибких пластиковых подложках

Возможность формировать оптические волноводы на гибких подложках дает возможность создавать оптический интерконнект для связи массивов волноводов, расположенных на материнской плате компьютера (на кросс-панели, motherboard), с волноводами на дочерних платах (daughterboard), см. Рисунок 4.21.

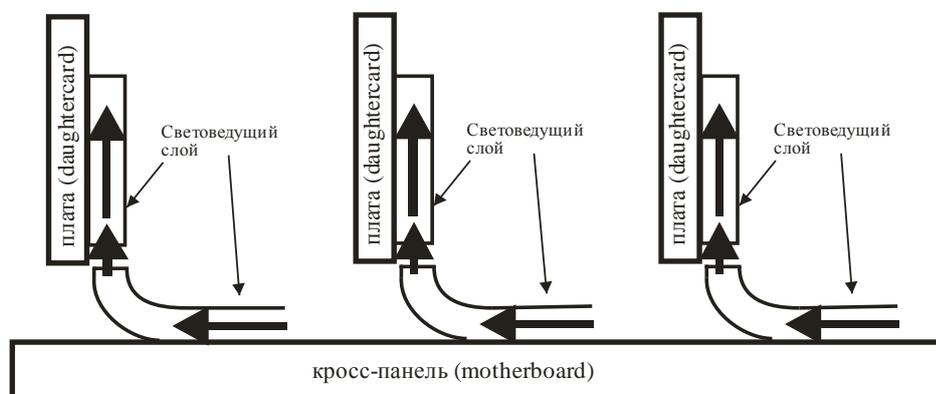


Рисунок 4.21 – Схема оптического интерконнекта для связи волноводов, расположенных на материнской печатной плате (motherboard), с волноводами на дочерних платах (daughtercard). Стрелками показан ход оптических сигналов

Таким образом, метод контактной УФ фотолитографии позволяет формировать массивы многомодовых волноводов из фторсодержащих акриловых полимеров на печатных платах, а также на гибких пластиковых подложках. Такие волноводы пригодны для создания высокоскоростных оптических межсоединений для микропроцессорных вычислительных систем повышенной производительности. Отметим также, что с использованием фторсодержащих электрооптических полимеров с ковалентно присоединенными хромофорами в боковой цепи может быть реализована высокоскоростная коммутация сигналов в оптической шине [323].

Заключение к Главе 4

С использованием фторсодержащих метакриловых полимеров создан плавно перестраиваемый аттенюатор для телекоммуникационной области длин волн вблизи 1550 нм. Аттенюатор нечувствителен к поляризации света, имеет глубину ослабления сигнала 27 дБ и легко интегрируется в волоконно-оптические цепи. Устройство может также использоваться в качестве низкочастотного модулятора оптических сигналов.

Предложена конструкция узкополосных частотно-селективных фильтров с близкой к прямоугольной формой полосы пропускания/отражения и линейной фазовой характеристикой на основе одномодовых полимерных волноводов с бигармонической

брэгговской решеткой показателя преломления, обладающей синусоидально – модулированной амплитудой и фазовыми сдвигами. Бигармонические решетки могут быть использованы для создания полностью оптических мультиплексоров/демультиплексоров для высокоскоростных волоконно-оптических линий связи с многоволновым уплотнением каналов.

С использованием теории связанных волн рассмотрено прохождение пикосекундных спектрально ограниченных световых импульсов через полимерный волновод с бигармонической брэгговской решеткой. Показано, что гауссов импульс, имеющий спектральную ширину $\Delta\lambda_{\text{pulse}} < \Delta\lambda_{\text{passband}}$, где $\Delta\lambda_{\text{passband}}$ - ширина полосы пропускания решетки, проходит через решетку без искажения формы, но испытывает задержку во времени. Данный эффект может быть использован для создания интегрально-оптических волноводных линий задержки.

Впервые в России разработан и изготовлен макетный образец высокоскоростной оптической шины передачи данных на печатной плате для микропроцессорных вычислительных систем. Оптическая шина включает массив из 12 многомодовых волноводов из фторсодержащих полимерных материалов, интегрированных в печатную плату. Скорость передачи данных по каждому волноводу составляет более 3 Гбит/с. Суммарная скорость передачи оптических сигналов по шине превышает $3 \times 12 = 36$ Гбит/сек. Полимерные оптические шины могут быть использованы при создании оптоэлектронных печатных плат для перспективных высокопроизводительных ЭВМ.

На основании изложенных в Главе 4 результатов формулируются следующие положения, выносимые на защиту.

1. Спектрально – ограниченный гауссов импульс, имеющий спектральную ширину $\Delta\lambda_{\text{pulse}} < \Delta\lambda_{\text{passband}}$, где $\Delta\lambda_{\text{passband}}$ - ширина полосы пропускания бигармонической решетки, обладающей синусоидально – модулированной амплитудой и фазовыми сдвигами, проходит через решетку без искажения формы и испытывает задержку во времени. Время задержки возрастает при увеличении длины решетки и ее амплитуды.
2. Оптическая шина передачи данных на печатной плате, включающая 12 волноводов из фторакрилатов, поддерживает скорость передачи данных по каждому волноводу более 3 Гбит/с и суммарную скорость более 36 Гбит/сек.

ГЛАВА 5. Исследование оптических свойств объемных и тонкопленочных фторполимеров методами спектроскопической рефрактометрии и призмного возбуждения волноводных мод

Полимерные тонкопленочные световоды, являющиеся основным элементом интегрально – оптических устройств, состоят из световедущей жилы с более высоким показателем преломления n и оболочки с меньшим n . Разница показателей преломления между жилой и оболочкой Δn определяет числовую апертуру волновода и влияет на такие важные параметры, как модовый состав волновода и потери излучения на изгибах. В свою очередь, материальная дисперсия жилы и оболочки влияет на степень расплывания световых импульсов при их распространении по волноводу. Именно расплывание (увеличение длительности) импульсов вследствие материальной $dn(\lambda)/d\lambda$ и волноводной дисперсии ограничивает предельные скорости передачи оптической информации по волноводу. Поэтому важное значение имеет точное знание показателя преломления и дисперсии фторсодержащих полимерных материалов, применяемых для изготовления волноводов. При этом данные параметры должны определяться на рабочей длине волны волновода, в частности, в «телекоммуникационных» диапазонах спектра вблизи 850, 1300 и 1550 нм.

В данной главе приводятся результаты по разработке и созданию двух научных приборов для исследования оптических свойств объемных и тонкопленочных фторсодержащих полимерных материалов: спектроскопического рефрактометра и спектроскопического призмного устройства связи. В отличие от зарубежных аналогов (многоволновых рефрактометров и многоволновых призмных устройств связи), работающих только на нескольких фиксированных длинах волн, эти устройства позволяют проводить измерения на любой наперед заданной длине волны света в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах, в том числе в телекоммуникационных областях спектра. Это особенно важно для определения материальной дисперсии полимеров $dn(\lambda)/d\lambda$.

Даны примеры использования спектроскопического рефрактометра и спектроскопического призмного устройства связи для определения оптических параметров частично фторированных акриловых и α -фторакриловых мономеров и полимеров, а также тонкослойных неорганических материалов.

5.1. Спектроскопический рефрактометр для измерения показателя преломления и дисперсии объемных полимерных материалов в телекоммуникационных диапазонах спектра вблизи 850, 1300 и 1550 нм

Одним из наиболее точных методов измерения показателя преломления $n(\lambda)$ и материальной дисперсии $dn(\lambda)/d\lambda$ объемных жидких и твердых сред является оптическая рефрактометрия [345, 346]. Принцип рефрактометрических методов основан на определении критического угла полного внутреннего отражения на границе между исследуемым материалом и измерительной призмой с заранее известным показателем преломления $N(\lambda)$, что обеспечивает точность измерения n на уровне $\pm 1 \times 10^{-4}$ или лучше. Однако обычные рефрактометры Аббе способны измерять показатель преломления и дисперсию материалов только на D – линии натрия ($\lambda = 589.3$ нм), а многоволновые рефрактометры Пульфриха – только на нескольких фиксированных длинах волн видимого диапазона, которые определяются имеющимися интенсивными источниками монохроматического излучения (в основном, газоразрядными лампами) [345].

Ситуация с расширением спектрального диапазона, в котором возможно измерение показателя преломления и дисперсии материала, несколько улучшилась в связи с внедрением в технику рефрактометрии в качестве монохроматических источников света лазеров и светодиодов, обладающих узким спектром излучения, а также интерференционных фильтров, способных выделять из широкополосного излучения узкий спектральный диапазон. Например, многоволновые рефрактометры, коммерчески производимые фирмами Atago (Япония) и Schmidt-Haensch (Германия), позволяют измерять показатель преломления на 5 - 7 различных длинах волн в видимой и ближней ИК области спектра. В рефрактометрах DR-M2/1550, DR-M4/1550 фирмы Atago применяется широкополосный источник света (галогеновая лампа), а монохроматическое излучение, необходимое для измерения показателя преломления на заданной длине волны, выделяется путем использования интерференционных фильтров [347]. При этом длины волн, на которых пользователь может проводить измерение показателя преломления, определяются имеющимися интерференционными фильтрами. В многоволновых рефрактометрах DSR- λ фирмы Schmidt-Haensch [348] рабочие длины волн определяются используемыми монохроматическими светодиодами. Таким образом, имеющиеся на рынке научных приборов в настоящее время рефрактометры не способны измерять показатель преломления на произвольной длине волны вблизи 850, 1300 и 1550 нм.

5.1.1. Создание спектроскопического рефрактометра для УФ, видимого и ближнего ИК диапазонов длин волн на основе рефрактометра Аббе ИРФ-454Б2М

Для измерения показателя преломления жидких и твердых сред (фторсодержащих мономеров, композиций, перфторированных полимеров и т.п.) на любой длине волны в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах, в том числе в телекоммуникационных областях спектра вблизи 0.85, 1.3 и 1.55 мкм, автором создан спектроскопический рефрактометр [349 - 353]. Рефрактометр изготовлен на основе промышленно выпускаемого рефрактометра Аббе ИРФ-454Б2М, оснащенного измерительной призмой из оптического стекла ТФ4, производства Казанского оптико-механического завода (г. Казань, Россия) [354]. В рефрактометре ИРФ-454Б2М были удалены призмы Амичи, а вместо окуляра для визуальных наблюдений установлена цифровая камера – окуляр. Освещение образца осуществлялось от монохроматора с использованием многожильного волоконно-оптического кабеля. При этом ширина спектра электромагнитного излучения, освещающего образец, составляла $\Delta\lambda = 1 - 2$ нм. Для сравнения, в многоволновых рефрактометрах DR-M2/1550, DR-M4/1550 производства фирмы Atago спектральная ширина $\Delta\lambda$ освещающего излучения составляет 2 - 8 нм, а в рефрактометре DSR- λ фирмы Schmidt-Haensch $\Delta\lambda$ составляет 9 – 18 нм. Использование монохроматического излучения с меньшей спектральной шириной позволило получить более резкое изображение границы света и тени в поле зрения спектроскопического рефрактометра и, тем самым, повысить точность измерений.

Основная техническая задача при создании спектроскопического рефрактометра состояла в обеспечении высокого уровня интенсивности монохроматического света, падающего на исследуемый образец, установленный на измерительной призме рефрактометра. Эта задача была решена с использованием специально сконструированного многожильного волоконно-оптического кабеля (ВОК), состоящего из 12 кварцевых волокон, каждое из которых имеет диаметр световедущей жилы 0.8 мм и диаметр оболочки 0.88 мм. На торце ВОК, который пристыковывался к выходной щели монохроматора, жилы располагались на линии, параллельной щели. На торце, обращенном к рефрактометру, жилы располагались на линии, параллельной ребру осветительной призмы, Рисунок 5.1. Это обеспечивало подсветку образца по схеме Пульфриха [345, 350, 355], при которой падающий на образец монохроматический свет распространяется вдоль рабочей грани измерительной призмы.

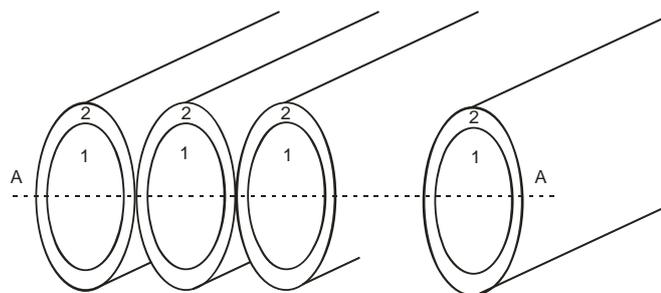


Рисунок 5.1 – Конструкция многожильного волоконно – оптического кабеля, использованного для освещения образца в спектроскопическом рефрактометре. 1 – световедущая жила, 2 – оболочка отдельного волокна. Линия AA проходит через центры двенадцати волокон ВОК

Блок-схема рефрактометра приведена на Рисунке 5.2. Отметим, что фторсодержащие мономеры и полимеры обладают большим термооптическим коэффициентом (их показатель преломления n сильно зависит от температуры T^0 , см. раздел 4.1). Поэтому для измерения n таких материалов при заданной T^0 в состав рефрактометра введен термостат 7, см. Рисунок 5.2.

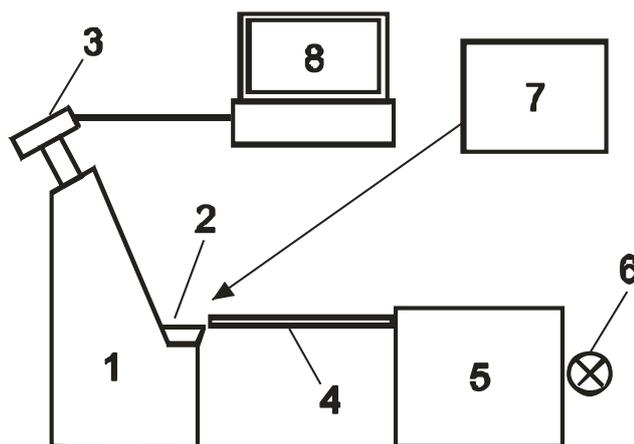


Рисунок 5.2 – Блок-схема спектроскопического рефрактометра. 1 – корпус, 2 – измерительная призма, 3 – цифровая камера - окуляр, 4 – многожильный волоконно-оптический кабель, 5 – монохроматор, 6 – широкополосный источник света (лампа накаливания), 7 – термостат, 8 – персональный компьютер. Освещение образца производится монохроматическим светом, который распространяется вдоль рабочей грани измерительной призмы (схема подсветки по Пульфриху)

Определение показателя преломления $n(\lambda)$ вещества на спектроскопическом рефрактометре производится следующим образом. Монохроматор 5 выделяет из широкого спектра лампы 6 излучение с длиной волны λ и спектральной шириной $\Delta\lambda$, которая определяется шириной раскрытия щелей монохроматора. Это излучение направляется на исследуемый объект, расположенный на измерительной призме 2 рефрактометра 1, через ВОК 4, причем для измерения $n(\lambda)$ жидкостей на призму

рефрактометра устанавливается специальная кювета. Цифровая камера – окуляр 3 передает изображение перекрестия, границы света и тени, отсчетного штриха и шкалы n_D на монитор персонального компьютера 8. Оператор подводит границу света и тени, образующуюся при освещении образца излучением с длиной волны λ , под перекрестие и считывает отсчет по шкале n_D рефрактометра. После этого отсчет по шкале n_D пересчитывается в угол β , который предельный луч образует с нормалью к выходной грани измерительной призмы, с использованием соотношения [351]

$$\sin(\beta) = \pm n_D \cos(\alpha) \mp \sqrt{N_D^2 - n_D^2} \sin(\alpha) \quad , \quad (5.1)$$

где N_D – показатель преломления измерительной призмы на длине волны 589.3 нм, α - преломляющий угол призмы. С учетом найденного угла β и известной дисперсионной зависимости $N(\lambda)$ материала призмы показатель преломления n_λ исследуемого вещества на длине волны λ определяется по формуле [349, 350]

$$n_\lambda = \sqrt{N_\lambda^2 - \sin^2(\beta)} \sin(\alpha) \pm \sin(\beta) \cos(\alpha) \quad . \quad (5.2)$$

Верхний и нижний знаки в выражениях (5.1), (5.2) согласованы. Они соответствуют случаям, когда выходящий из измерительной призмы предельный луч полного внутреннего отражения отклоняется в сторону преломляющего угла призмы или в противоположную сторону соответственно [349 – 351].

Дисперсионная зависимость $N(\lambda)$ материала измерительной призмы рефрактометра ИРФ-454Б2М была измерена на спектроскопическом гониометре ГС-5 методом наименьшего отклонения, Рисунок 5.3. Преломляющий угол призмы, измеренный на гониометре ГС-5, составил $\alpha = 61^{\circ} 59' 19''$.

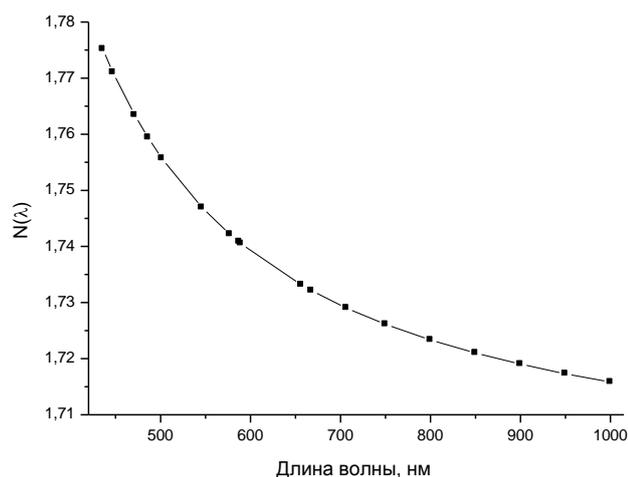


Рисунок 5.3 – Дисперсионная зависимость $N(\lambda)$ материала измерительной призмы рефрактометра ИРФ-454Б2М, измеренная на спектроскопическом гониометре ГС-5 методом наименьшего отклонения

Вид перекрестия, границы света и тени, отсчетного штриха и шкалы n_D в поле зрения цифровой камеры – окуляра, установленной на рефрактометр, при подсветке по схеме Пульфриха на различных длинах волн λ показан на Рисунке 5.4.

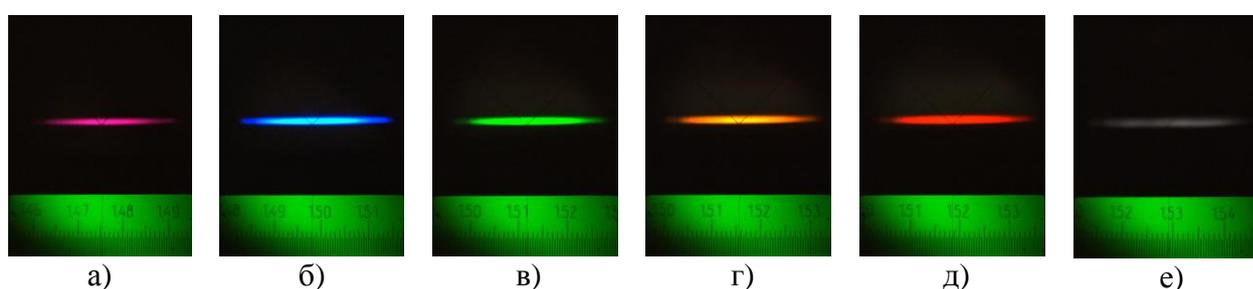


Рисунок 5.4 – Вид перекрестия, границы света и тени, отсчетного штриха и шкалы n_D в поле зрения камеры – окуляра, установленной на рефрактометр ИРФ-454Б2М, при освещении эталонного стеклянного образца монохроматическим светом по схеме Пульфриха. $\lambda = 375$ нм, $\Delta\lambda = 1$ нм (а); 450 нм, 0.2 нм (б); 545 нм, 0.05 нм (в); 589.3 нм, 0.05 нм (г); 632.8 нм, 0.05 нм (д); 1150 нм, 1 нм (е)

Подсветка исследуемого образца с помощью спектроскопического рефрактометра может также проводиться со стороны осветительной призмы по схеме Аббе [349], или со стороны измерительной призмы. Для этого использовался 19-жильный волоконно-оптический кабель с диаметром световедущей жилы каждого волокна 0.6 мм и диаметром оболочки 0.66 мм. На торце ВОК, который пристыковывался к выходной щели монохроматора, жилы располагались, как и ранее, на линии, параллельной щели. На выходном торце кабеля жилы располагались в виде шестигранника, что позволяло освещать исследуемый образец в широком диапазоне углов падения (подсветка по схеме

Аббе). Вид перекрестия, границы света и тени, отсчетного штриха и шкалы рефрактометра в поле зрения камеры - окуляра при освещении образца по схеме Аббе в синем, зеленом и красном свете показан на Рисунках 5.5а, 5.5б и 5.5в соответственно, а на Рисунке 5.5г дано изображение границы света и тени при освещении образца излучением ближнего ИК диапазона с длиной волны $\lambda = 900$ нм.

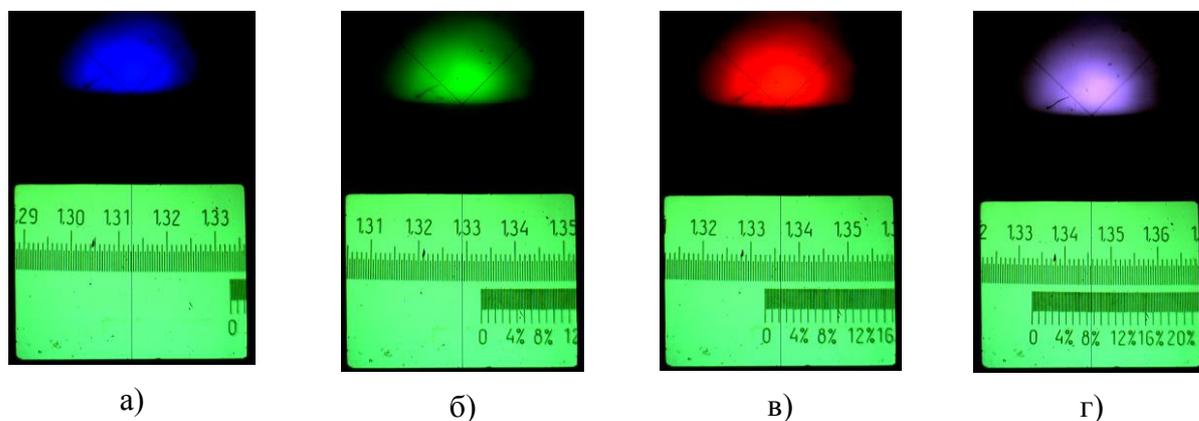
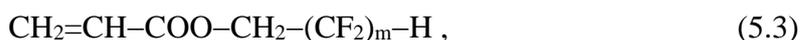


Рисунок 5.5 – Вид перекрестия, границы света и тени, отсчетного штриха и шкалы n_D рефрактометра в поле зрения камеры - окуляра при освещении тестового образца через осветительную призму по схеме Аббе монохроматическим светом с длиной волны $\lambda = 450$ (а), 550 (б), 632.8 (в) и 900 нм (г)

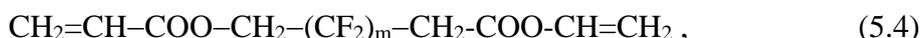
Точность измерения показателя преломления $\pm 1 \times 10^{-4}$ на спектроскопическом рефрактометре достигается, в частности, за счет уменьшения спектральной ширины освещающего монохроматического излучения до $\Delta\lambda \leq 1 - 2$ нм, которая определяется шириной раскрытия щелей монохроматора. Напомним, что в рефрактометрах DR-M2/1550, DR-M4/1550 спектральная ширина освещающего излучения составляет $\Delta\lambda = 2 - 8$ нм, а в рефрактометре DSR- λ $\Delta\lambda = 9 - 18$ нм. Таким образом, в созданном спектроскопическом рефрактометре освещение образца осуществляется светом с более высокой степенью монохроматичности.

5.1.2. Измерение показателя преломления фторсодержащих акриловых мономеров в видимом и дата-коммуникационном диапазоне длин волн вблизи 850 нм

С помощью созданного спектроскопического рефрактометра в области длин волн вблизи 0.85 мкм были исследованы дисперсионные зависимости $n(\lambda)$ ряда фторсодержащих акриловых мономеров: монофункционалов гомологического ряда



где $m = 2, 4, 6$, и бифункционалов ряда



где $m = 4, 6$. Данные вещества представляют собой прозрачные бесцветные жидкости с низкой вязкостью. Результаты измерений при температуре $T^0 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ приведены на Рисунке 5.6 [355]. Из этого рисунка видно, что мономеры имеют нормальную дисперсию в спектральном диапазоне 435 – 950 нм. При этом изменение показателя преломления отдельных мономеров в этом диапазоне достигает $\Delta n = 0.012$.

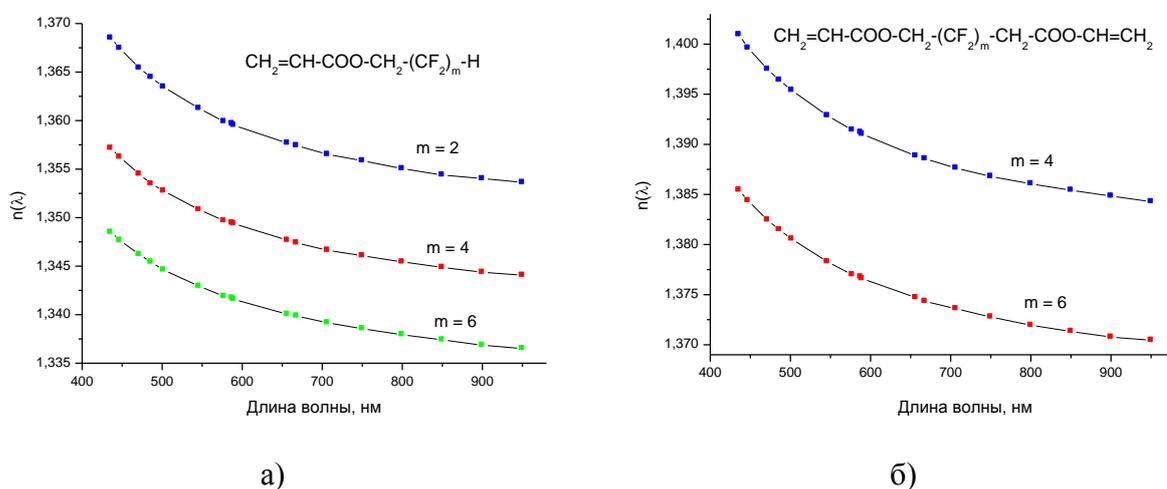


Рисунок 5.6 – Дисперсионные зависимости $n(\lambda)$ фторсодержащих акриловых мономеров (5.3) (а) и (5.4) (б), измеренные на спектроскопическом рефрактометре при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [355]

В Таблице 5.1 приведены сводные данные по показателям преломления фторсодержащих акриловых мономеров (5.3), (5.4) на длине волны $\lambda = 850 \text{ нм}$.

Таблица 5.1 – Показатели преломления мономеров (5.3), (5.4) на длине волны $\lambda = 850 \text{ нм}$, измеренные на спектроскопическом рефрактометре при $20 \text{ }^\circ\text{C}$

Мономер	Степень фторирования	$n(850 \text{ нм})$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_2-\text{H}$	40%	1.3544
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_4-\text{H}$	57.1%	1.3449
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_6-\text{H}$	66.7%	1.3374
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_4-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$	44.4%	1.3854
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$	54.5%	1.3708

Из Рисунка 5.6 и Таблицы 5.1 следует, что показатели преломления мономеров гомологического ряда (5.3) вблизи 850 нм лежат в пределах от 1.3544 до 1.3374, а мономеров ряда (5.4) - от 1.3854 до 1.3708. Увеличение степени фторирования (т.е. отношения количества атомов фтора к суммарному числу атомов водорода и фтора в молекуле) приводит к уменьшению показателя преломления мономеров. Для сравнения, в Таблице 5.2 приведены данные по показателям преломления n_D и средней дисперсии $n_F - n_C$ α -фторакриловых мономеров, обладающих более высокой степенью фторирования 83.3 – 90.9% [139]. Из Таблицы 5.2 также видно, что повышение степени фторирования приводит к уменьшению n материала.

Таблица 5.2 – Показатель преломления n_D на длине волны $\lambda = 589.3$ нм и средняя дисперсия $n_F - n_C$ фторсодержащих α -фторакриловых мономеров, измеренные при 20°C [139]

Химическая формула	Степень фторирования	n_D	$n_F - n_C$
$\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$	83.3%	1.3160	6.521×10^{-3}
$\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-(\text{CF}_2)-\text{CF}_3$	85.7%	1.3156	6.520×10^{-3}
$\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-(\text{CF}_2)_3-\text{CF}_3$	88.9%	1.3148	6.516×10^{-3}
$\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-(\text{CF}_2)_5-\text{CF}_3$	90.9%	1.3137	6.512×10^{-3}

5.1.3. Измерение показателя преломления фторсодержащих акриловых мономеров в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 1300 и 1550 нм

При использовании камеры-окуляра с кремниевой матрицей рабочий диапазон длин волн спектроскопического рефрактометра составляет 400 - 1100 нм [349 - 352], а при использовании InGaAs матрицы – от 1000 до 1600 нм [353]. Таким образом, применяя InGaAs камеру, можно расширить рабочий диапазон рефрактометра до 1600 нм, включая «телекоммуникационные» области длин волн вблизи 1300 и 1550 нм, см. Рисунок 5.7.

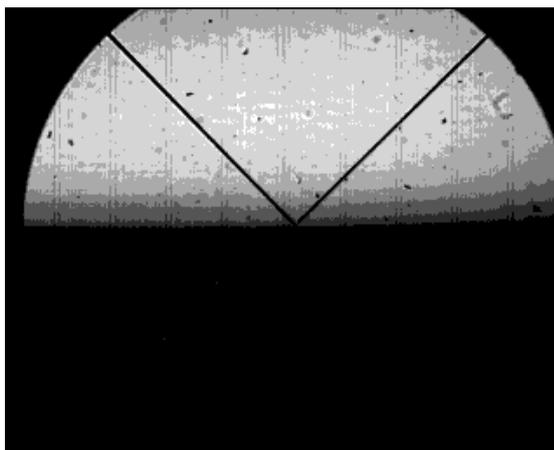


Рисунок 5.7 – Изображение границы света и тени, а также перекрестия в спектроскопическом рефрактометре, зарегистрированное InGaAs камерой (Hamamatsu). Образец освещается ИК светом с длиной волны $\lambda = 1550$ нм от монохроматора с помощью многожильного волоконно – оптического кабеля. Спектральная ширина излучения составляет $\Delta\lambda = 4$ нм. По материалам работы [353]

С использованием спектроскопического рефрактометра были измерены показатели преломления и дисперсия ряда акриловых мономеров, обладающих высокой степенью фторирования, в спектральном диапазоне 1300 – 1600 нм, в котором эти мономеры обладают высокой прозрачностью. Результаты измерений для некоторых мономеров представлены на Рисунке 5.8.

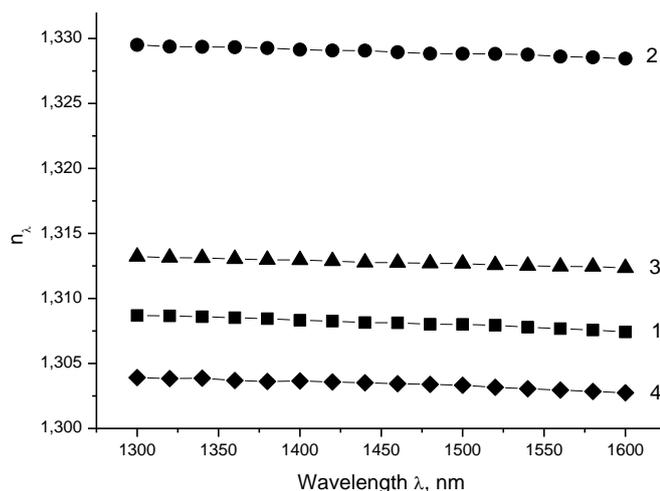


Рисунок 5.8 – Дисперсионные зависимости показателей преломления $n(\lambda)$ фторсодержащих акриловых мономеров $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{CF}_3$ (1), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{F}_{10}-\text{CF}_3$ (2), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_7-\text{CF}_3$ (3), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ (4) в спектральном диапазоне 1300 – 1600 нм, измеренные на спектроскопическом рефрактометре при 20 °С

Как следует из Рисунка 5.8, исследованные фторсодержащие мономеры обладают нормальной дисперсией в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 1.3 и 1.55 мкм. При этом их материальная дисперсия в этих спектральных областях не превышает $|dn(\lambda)/d\lambda| = 4 \times 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$.

Оценим абсолютную точность измерений показателя преломления жидких и твердых веществ на спектроскопическом рефрактометре в ближнем ИК диапазоне. Эта точность определяется статистическими ошибками оператора при подведении границы света и тени под перекрестие, а также ошибками при отсчете показателя преломления n_D по шкале рефрактометра. Также на точность измерений влияют систематические ошибки в определении преломляющего угла измерительной призмы и ее дисперсионной зависимости $N(\lambda)$ в соответствии с уравнениями (5.1), (5.2). Принимая во внимание, что преломляющий угол призмы обычно измеряется на гониометре с точностью 5", а ее показатель преломления с точностью $\pm 2.5 \times 10^{-5}$, можно заключить, что абсолютная точность измерений на спектроскопическом рефрактометре в ближней ИК области спектра составляет $\pm 1 \times 10^{-4}$. Сравнение показателя преломления тестового образца из плавленного кварца, проведенное на созданном спектроскопическом рефрактометре при $\lambda = 1550 \text{ нм}$, с литературными данными подтвердило эту оценку [353].

Конструкция рефрактометра защищена патентом Российской Федерации на полезную модель № 100267 [350], см. Рисунок 5.9.

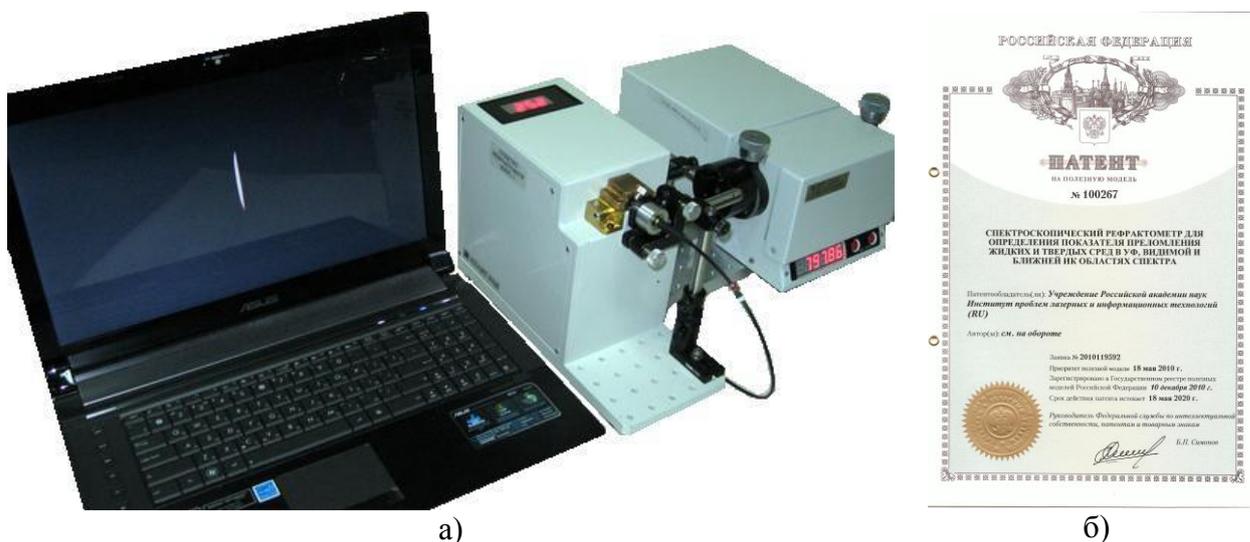


Рисунок 5.9 – (а) Внешний вид спектроскопического рефрактометра с измерительной призмой из фианита. Справа налево: монохроматор, блок рефрактометра с ВОК подсветки, персональный компьютер. (б) Патент на полезную модель № 100267 «Спектроскопический рефрактометр для определения показателя преломления жидких и твердых сред в УФ, видимой и ближней ИК областях спектра». Авторы: В.И. Соколов, М.С. Китай, Г.В. Мишаков, С.И. Молчанова, В.Я. Панченко, И.В. Соколова

Созданный спектроскопический рефрактометр был представлен на Московском международном салоне изобретений и инновационных технологий «Архимед-2013», где получил Диплом и серебряную медаль, Рисунок 5.10.



Рисунок 5.10 – Диплом Московского международного салона изобретений и инновационных технологий «Архимед-2013» за разработку «Спектроскопический рефрактометр для определения показателя преломления жидких и твердых сред в УФ, видимой и ближней ИК областях спектра»

Также диссертантом была разработана модифицированная версия спектроскопического рефрактометра, отличающаяся от вышеописанной модели тем, что в ней использовалась измерительная призма из фианита (ZrO_2). Фианит имеет более высокий показатель преломления n и более широкий диапазон оптической прозрачности, а также большую твердость, чем оптическое стекло ТФ4. Это позволило расширить спектральный рабочий диапазон рефрактометра, номенклатуру измеряемых объектов, увеличить срок службы измерительной призмы.

5.2. Измерение показателя преломления, коэффициента экстинкции и толщины световедущих пленок с использованием призмного устройства связи

Оптические параметры световедущих полимерных пленок, такие как показатель преломления n и коэффициент экстинкции m , могут существенно отличаться от таковых для объемных материалов. Кроме того, полимерные пленки могут быть анизотропными и неоднородными по толщине. Это обусловлено особенностями взаимодействия макромолекул полимера с подложкой, на которой формируется пленка, что часто приводит к их преимущественной ориентации в одном направлении (вдоль или поперек пленки), образованию системы изолированных или связанных пор и изменению плотности материала в направлении, перпендикулярном плоскости пленки [356]. Поэтому

важное значение имеет разработка методов измерения оптических параметров полимерных пленок и тонкопленочных световедущих структур.

Одним из наиболее точных методов измерения оптических параметров световедущих пленок является метод резонансного возбуждения волноводных мод с использованием призмы связи, реализуемый в геометрии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [357 - 367]. Суть метода состоит в том, что исследуемый образец (свободная пленка или пленка на подложке) приводится в оптический контакт с рабочей гранью измерительной призмы, имеющей высокий показатель преломления N_p , и освещается со стороны призмы монохроматическим световым пучком. Для лучей, падающих на границу призмы с пленкой под углами θ_m , для которых выполняется условие синхронизма $N_p \sin \theta_m = \beta_m$, $m = 0, 1, 2, \dots$, где β_m – эффективный показатель преломления волноводной моды с номером m , условие полного внутреннего отражения нарушается, и свет может проникать в пленку, возбуждая в ней соответствующую моду. При этом в угловой зависимости коэффициента зеркального отражения $R(\theta)$ светового пучка от рабочей грани призмы наблюдаются резкие и узкие минимумы, т.н. «темные» m - линии. Если известны два модовых угла θ_m , то, зная N_p , можно рассчитать β_m и, решив систему дисперсионных уравнений для волноводных мод, определить два неизвестных параметра: показатель преломления n_f и толщину H_f пленки [357, 358]. Проводя анализ $R(\theta)$ во всем диапазоне углов падения и используя метод передаточных матриц (transfer matrix method) можно также определить коэффициент экстинкции m_f материала световедущей пленки [359, 360]. Такая возможность обусловлена тем, что угловая ширина m – линии $\delta\theta$ зависит от m_f (чем выше оптические потери в материале пленки, тем больше $\delta\theta$).

Описанные в литературе методы призмного возбуждения волноводных мод в световедущей пленке [356 - 367] имеют ряд недостатков. Во-первых, они могут быть использованы лишь для структур с небольшим числом слоев (как правило, не более двух). Во-вторых, эти методы не принимают во внимание угловую расходимость зондирующего лазерного пучка, что может существенно снизить точность измерений.

В отличие от этого, в диссертационной работе представлены оригинальные методики использования призмного возбуждения волноводных мод для измерения показателя преломления, коэффициента экстинкции и толщины слоев в тонкопленочных структурах, которые содержат несколько (больше двух) слоев, обладают анизотропией и неоднородностями по толщине пленки. Разработанные методики принимают во внимание угловую расходимость лазерного пучка и позволяют измерять параметры как диэлектрических, так и тонких металлических пленок.

5.2.1. Возбуждение волноводных мод в тонкопленочной световедущей структуре ТЕ поляризованным Гауссовым световым пучком с помощью призмы связи. Теоретическое рассмотрение

Рассмотрим монохроматический гауссов световой пучок с длиной волны λ , падающий под углом θ_0 на слоистую волноводную структуру со стороны измерительной призмы, имеющей показатель преломления N_p , см. Рисунок 5.11 [368]. В дальнейшем будем полагать, что поглощение в материале призмы отсутствует, при этом диэлектрическая проницаемость призмы задается выражением $\varepsilon_p = N_p^2$. Световедущая пленка с толщиной H_f и показателем преломления n_f расположена на подложке с показателем преломления n_s . Зазор между пленкой и призмой имеет толщину H_i и может быть заполнен воздухом или иммерсионной жидкостью с показателем преломления n_i . Диэлектрические проницаемости иммерсионного слоя, пленки и подложки определяются выражениями $\varepsilon_i = (n_i + im_i)^2$, $\varepsilon_f = (n_f + im_f)^2$, $\varepsilon_s = (n_s + im_s)^2$, где m_i , m_f и m_s – коэффициенты экстинкции соответствующих сред.

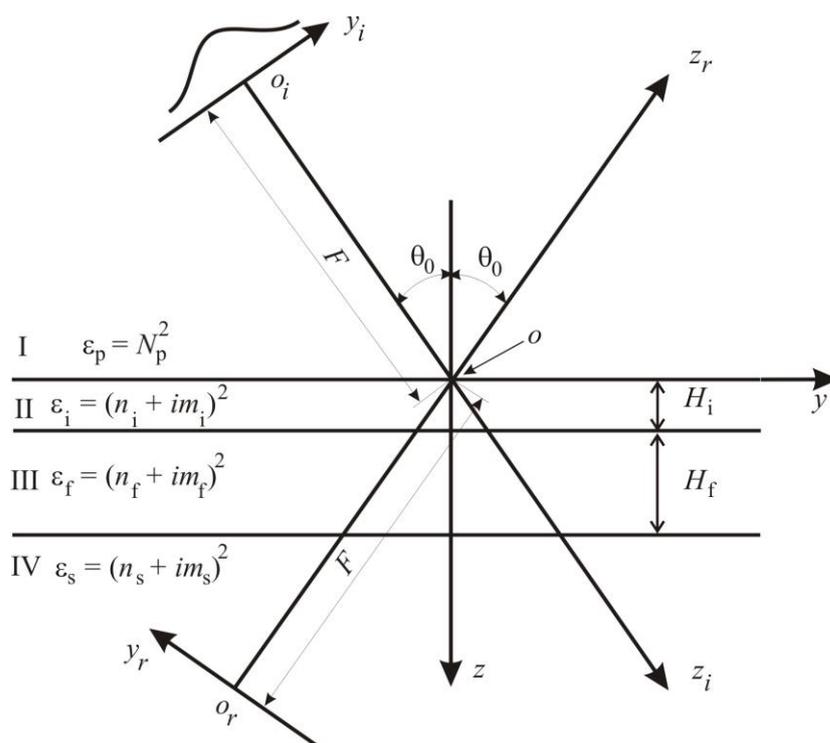


Рисунок 5.11 – Отражение Гауссова светового пучка от слоистой структуры. ε_p , ε_i , ε_f и ε_s – диэлектрические проницаемости измерительной призмы I, иммерсионной жидкости (или воздуха) II, исследуемой пленки III и подложки IV. O_i , O и O_r – центры декартовых прямоугольных систем координат, связанных с падающим пучком, слоистой структурой и отраженным лучом соответственно, причем расстояние от O_i и O_r до O равны F . H_i – толщина зазора между пленкой и призмой, H_f – толщина пленки, θ_0 – угол падения пучка

В системе координат (x_i, y_i, z_i) , связанной с падающим лучом, ТЕ-поляризованный двумерный гауссов пучок имеет вид

$$\begin{aligned} \vec{e}_i(y_i, z_i, t) &= \vec{e}_i(y_i, z_i) \exp(-i\omega t) + \text{компл. сопр.}, \\ \vec{e}_i(y_i, z_i) &= \vec{x}_i \frac{w_0}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{k_{iy}^2 w_0^2}{4} + ik_{iy} y_i + ik_{iz} z_i\right) dk_{iy}, \end{aligned} \quad (5.5)$$

где $2w_0$ – диаметр пучка в перетяжке, расположенной в плоскости $z_i = 0$, k_{iy} и $k_{iz} = \sqrt{k^2 \varepsilon_p - k_{iy}^2}$ – проекции волновых векторов $\vec{k}_i = (k_{iy}, k_{iz})$, $k = \omega/c = 2\pi/\lambda$ плоских волн из Фурье-спектра пучка на оси y_i и z_i соответственно. Представление (5.5) суть разложение гауссова пучка по плоским электромагнитным волнам. Переходя в систему координат (x, y, z) , связанную со слоистой световедущей структурой, по формулам $x_i = x$, $y_i = y \cos \theta_0 - z \sin \theta_0$, $z_i = y \sin \theta_0 + z \cos \theta_0 + F$, в обозначениях $k_y = k_{iy} \cos \theta_0 + k_{iz} \sin \theta_0$, $k_z = -k_{iy} \sin \theta_0 + k_{iz} \cos \theta_0$ для падающего гауссова пучка (5.5) получим

$$\vec{e}_i(y, z) = \vec{x} \frac{w_0}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{k_{iy}^2 w_0^2}{4} + ik_{iz} F + ik_y y + ik_z z\right) dk_{iy}. \quad (5.6)$$

С учетом выражения (5.6) отраженный от слоистой структуры световой луч можно представить в форме

$$\vec{e}_r(y, z) = \vec{x} \frac{w_0}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} R_a^s(k_{iy}) \exp\left(-\frac{k_{iy}^2 w_0^2}{4} + ik_{iz} F + ik_y y - ik_z z\right) dk_{iy}, \quad (5.7)$$

где амплитудный коэффициент отражения $R_a^s(k_{iy})$ плоских ТЕ волн из Фурье-спектра падающего пучка задается выражением [368]

$$R_a^s(k_{iy}) = \frac{k_z - i\gamma''}{k_z + i\gamma''} \left[1 + \frac{4ik_z\gamma''}{k^2(\varepsilon_p - \varepsilon_i)} \times \right. \\ \left. \frac{\left(\frac{\gamma'' - \gamma'''}{\gamma'' + \gamma'''} + \frac{\gamma'' - \gamma'''}{\gamma'' + \gamma'''} e^{-2\gamma''H_f} \right) e^{-2\gamma''H_i}}{1 + \frac{\gamma'' - \gamma'''}{\gamma'' + \gamma'''} \frac{\gamma'' - \gamma'''}{\gamma'' + \gamma'''} e^{-2\gamma''H_f} + \frac{k_z - i\gamma''}{k_z + i\gamma''} \left(\frac{\gamma'' - \gamma'''}{\gamma'' + \gamma'''} + \frac{\gamma'' - \gamma'''}{\gamma'' + \gamma'''} e^{-2\gamma''H_f} \right) e^{-2\gamma''H_i}} \right] \quad (5.8)$$

Здесь $\gamma'' = (k_y^2 - k^2\varepsilon_i)^{1/2}$, $\text{Re}\gamma'' \geq 0$, $\text{Im}\gamma'' \leq 0$; $\gamma''' = (k_y^2 - k^2\varepsilon_f)^{1/2}$, $\text{Re}\gamma''' \geq 0$, $\text{Im}\gamma''' \leq 0$; $\gamma'''' = (k_y^2 - k^2\varepsilon_s)^{1/2}$, $\text{Re}\gamma'''' \geq 0$, $\text{Im}\gamma'''' \leq 0$. Первый член в квадратных скобках в выражении (5.8) описывает отражение плоской световой волны от границы призмы, когда образец (пленка на подложке) удален. Оставшиеся члены связаны с возбуждением волноводных мод в пленке и излучением этих мод в направлении зеркального отражения, когда образец находится в оптическом контакте с призмой.

На Рисунке 5.12 представлены рассчитанные по формуле (5.8) зависимости коэффициента отражения $R_s(\theta) = |R_a^s(k_{iy})|^2$ от угла падения θ плоской ТЕ поляризованной электромагнитной волны с волновым вектором $\vec{k}_i = (k_{iy}, k_{iz})$ на границу призма – пленка, причем $\theta = \arcsin \frac{1}{N_p} \left[(k_{iy}/k) \cos \theta_0 + \sqrt{N_p^2 - (k_{iy}/k)^2} \sin \theta_0 \right]$. Параметры призмы, иммерсионного слоя, пленки, подложки и длина волны света приведены в подписи к Рисунку 5.12. Из этого рисунка видно, что в зависимости $R_s(\theta)$ наблюдаются узкие минимумы (m – линии), обусловленные резонансным возбуждением ТЕ волноводных мод в пленке. Моде с номером m соответствует угол θ_m , при котором происходит резонансное возбуждение этой моды падающей плоской волной. Ширина m – линий $\delta\theta$ определяется коэффициентом затухания моды в волноводе и обычно составляет 0.01 – 0.5 град. Отметим излом на кривой $R_s(\theta)$ при $\theta = 42.5$ град (т.н. «колено»), возникающий при выполнении условия $N_p \sin \theta = n_s$ и обусловленный туннелированием света в подложку через воздушный зазор II, см. Рисунок 5.11.

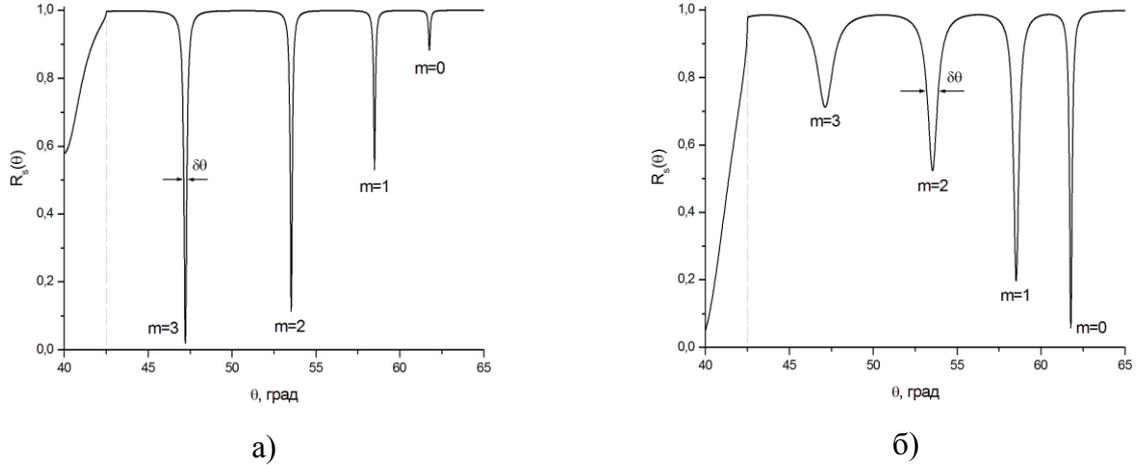


Рисунок 5.12 – Зависимости коэффициента зеркального отражения $R_s(\theta) = |R_a^s(k_{iy})|^2$ от угла падения θ при освещении границы призма - пленка плоской ТЕ - поляризованной электромагнитной волной с $\lambda = 632.8$ нм, рассчитанные по формуле (5.8). Параметры слоистой структуры: $N_p = 2.15675$, $\varepsilon_i = 1$, $\varepsilon_f = (1.92 + i \times 0.001)^2$, $H_f = 1000$ нм, $n_s = 1.45705$, $m_s = 0$. $H_i = 150$ нм (а), 60 нм (б). $m = 0, 1, 2, 3$ – номера ТЕ волноводных мод

Переходя в систему (x_r, y_r, z_r) , связанную с отраженным лучом, по формулам $x = x_r$, $y = -y_r \cos \theta_0 + (z_r - F) \sin \theta_0$, $z = -y_r \sin \theta_0 - (z_r - F) \cos \theta_0$, для отраженного от слоистой структуры пучка (см. Рисунок 5.11) получим

$$\vec{e}_r(y_r, z_r) = \vec{x}_r \frac{w_0}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} R_a^s(k_{iy}) \exp\left(-\frac{k_{iy}^2 w_0^2}{4} - ik_{iy} y_r + ik_{iz} z_r\right) dk_{iy}. \quad (5.9)$$

Формулы (5.8), (5.9) являются точными. Они справедливы при любом соотношении между шириной $2w_0$ ТЕ – поляризованного гауссова пучка в перетяжке и длиной пробега волноводной моды l в световедущей пленке, см. ниже.

Положим для простоты $\varepsilon_i = \varepsilon_s$, при этом $\gamma^{\text{II}} = \gamma^{\text{IV}}$. Будем также считать, что иммерсионный слой и подложка являются непоглощающими, т.е. $m_i = m_s = 0$. Поглощение присутствует только в пленке, комплексная диэлектрическая проницаемость которой равна $\varepsilon_f = \varepsilon_f' + i\varepsilon_f''$. Тогда, принимая во внимание малую ширину m - линий (см. Рисунок 5.12) и разлагая $R_a^s(k_{iy})$ по Тейлору вблизи $k_{iy}^m = kN_p \sin(\theta_m - \theta_0)$ по малому параметру $k_{iy} - k_{iy}^m$, из выражения (5.8) получим

$$R_a^s(k_{iy}) \approx \frac{k_{mz} - i\gamma_m''}{k_{mz} + i\gamma_m''} \left[1 + \frac{iA_m/l_m \cos \theta_0}{(k_{iy} - k_{iy}^m) - i/l_m \cos \theta_0} \right], \quad (5.10)$$

где

$$A_m = 2a_m e^{-2\gamma_m'' H_i} / [b_m \varepsilon_f'' + a_m e^{-2\gamma_m'' H_i}], \quad l_m = c_m / [b_m \varepsilon_f'' + a_m e^{-2\gamma_m'' H_i}]. \quad (5.11)$$

В формуле (5.11) l_m – длина пробега волноводной моды в световедущей пленке вдоль координаты z , см. Рисунок 5.11, а выражения для коэффициентов a_m , b_m и c_m , зависящих от параметров слоистой структуры, приведены в Приложении к Главе 5. Здесь и далее индекс m означает, что соответствующие величины относятся к волноводной моде с номером m . К примеру, параметр l_m определяет длину пробега m -й моды вдоль волновода (вдоль оси y , см. Рисунок 5.11). Первый член в знаменателе выражения для l_m (5.11) описывает затухание моды за счет поглощения света в пленке, а второй – затухание вследствие излучения волноводной моды в призму связи. Видно, что длина пробега моды уменьшается как с ростом коэффициента экстинкции в пленке (мнимой части диэлектрической проницаемости пленки ε_f''), так и с уменьшением зазора H_i между пленкой и призмой.

Будем считать, что $z_r \ll w_0 (k w_0 N_p)^3$, при этом в выражении (5.9) можно ограничиться первыми членами разложения $k_{iz} \approx k N_p - k_{iy}^2 / 2k N_p$. Тогда, подставляя (5.11), (5.10) в (5.9) и выполняя интегрирование, для отраженного луча получим

$$\vec{e}_r(y_r, z_r) = \vec{x}_r \frac{k_{mz} - i\gamma_m''}{k_{mz} + i\gamma_m''} \frac{w_0}{w(z_r)} \exp \left[ik N_p z_r - \left(\frac{y_r}{w(z_r)} \right)^2 \right] \times \left[1 - \sqrt{\pi} A_m \frac{w(z_r) / \cos \theta_0}{2l_m} \times \exp \left(\left(\frac{w(z_r) / \cos \theta_0 (1 - ik_{iy}^m l_m \cos \theta_0) + \frac{y_r}{w(z_r)}}{2l_m} \right)^2 \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{w(z_r) / \cos \theta_0 (1 - ik_{iy}^m l_m \cos \theta_0) + \frac{y_r}{w(z_r)}}{2l_m} \right) \right]. \quad (5.12)$$

Здесь $w(z_r) = w_0 \sqrt{1 + i2z_r / k N_p w_0^2}$ – комплексный радиус гауссова пучка на расстоянии z_r от перетяжки, расположенной в плоскости $z_r = 0$, $\operatorname{erfc}(z) = \left(2 / \sqrt{\pi} \right) \int_z^\infty \exp(-t^2) dt$ – спецфункция интеграл ошибок [369]. Аналитическая формула (5.12) описывает форму отраженного от

слоистой структуры гауссова пучка в условиях резонансного возбуждения волноводной моды с номером m .

Случай «широкого» гауссова пучка

Рассмотрим различные предельные случаи. Сначала проанализируем случай «широкого» гауссова пучка, когда ширина пучка в перетяжке много больше длины пробега волноводной моды $2w_0 \gg l_m$. При этом угловая расходимость падающего пучка $\Delta\theta \approx \lambda/2w_0$ много меньше угловой ширины $\delta\theta$ резонанса, связанного с возбуждением волноводной моды, см. Рисунок 5.12. Используя асимптотическое представление $\sqrt{\pi}z \exp(z^2) \operatorname{erfc}(z) \approx 1$, справедливое при выполнении условия $z \rightarrow \infty, 0 < \arg z < \pi/2$ [369], с учетом соотношения $k_{iy}^m = kN_p \sin(\theta_m - \theta_0) \approx kN_p(\theta_m - \theta_0)$ из (5.12) получим

$$|\vec{e}_r(y_r, z_r)| \approx \left| \frac{k_{mz} - i\gamma_m''}{k_{mz} + i\gamma_m''} \frac{w_0}{w(z_r)} \exp \left[- \left(\frac{y_r}{w(z_r)} \right)^2 \right] \right| \times \left| 1 - \frac{A_m}{1 - ikN_p(\theta_m - \theta_0)l_m \cos \theta_0} \right|. \quad (5.13)$$

Из выражения (5.13) следует, что широкий гауссов пучок отражается от слоистой волноводной структуры без изменения формы. При этом угловая ширина m -линии зависит от длины пробега волноводной моды и определяется соотношением

$$\delta\theta = 2/kN_p l_m \cos \theta_0. \quad (5.14)$$

Увеличение коэффициента экстинкции в пленке или уменьшение величины зазора между пленкой и призмой ведет к сокращению длины пробега волноводной моды l_m (см. (5.11)) и, согласно выражению (5.13), к увеличению угловой ширины модового резонанса. Если угол падения «широкого» гауссова пучка на слоистую структуру θ_0 равен углу θ_m , из формул (5.13) и (5.11) находим

$$|\vec{e}_r(y_r, z_r)| = \left| \frac{k_{mz} - i\gamma_m''}{k_{mz} + i\gamma_m''} \frac{w_0}{w(z_r)} \exp \left[- \left(\frac{y_r}{w(z_r)} \right)^2 \right] \right| \times \left| 1 - \frac{2a_m e^{-2\gamma_m'' H_i}}{b_m \varepsilon_f'' + a_m e^{-2\gamma_m'' H_i}} \right|, \quad (5.15)$$

где a_m и b_m определены в Приложении к данной главе.

Рассмотрим случай «слабой» связи, когда $b_m \varepsilon_f'' \gg a_m \exp(-2\gamma_m'' H_i)$, т.е. длина пробега волноводной моды определяется, в основном, поглощением в пленке. В этом случае из выражения (5.15) имеем

$$\left| \vec{e}_r(y_r, z_r) \right| = \left| \frac{k_{mz} - i\gamma_m''}{k_{mz} + i\gamma_m''} \frac{w_0}{w(z_r)} \exp \left[- \left(\frac{y_r}{w(z_r)} \right)^2 \right] \right| \times \left| 1 - \frac{2a_m}{b_m \varepsilon_f''} e^{-2\gamma_m'' H_i} \right|. \quad (5.16)$$

С использованием формулы (5.16) легко видеть, что в случае слабой связи наибольшую глубину имеют m – линии с малыми γ_m'' , т.е. моды высокого порядка, которые наименее локализованы в пленке, см. Рисунок 5.12а. В случае «сильной» связи, когда $b_m \varepsilon_f'' \ll a_m \exp(-2\gamma_m'' H_i)$ и затухание волноводной моды определяется, в основном, излучением в призму связи, из (5.15) получим

$$\left| \vec{e}_r(y_r, z_r) \right| = \left| \frac{k_{mz} - i\gamma_m''}{k_{mz} + i\gamma_m''} \frac{w_0}{w(z_r)} \exp \left[- \left(\frac{y_r}{w(z_r)} \right)^2 \right] \right| \times \left| 1 - 2 \frac{b_m \varepsilon_f''}{a_m} e^{2\gamma_m'' H_i} \right|. \quad (5.17)$$

Из выражения (5.17) следует, что в случае сильной связи наибольшую глубину имеют m – линии с большими γ_m'' , т.е. моды низкого порядка, которые наиболее локализованы в пленке, см. Рисунок 5.12б. В общем случае, когда для низших мод реализуется случай слабой связи, а для мод высокого порядка случай сильной связи, глубина m – линий сначала возрастает, а затем убывает с ростом номера моды.

Проведенное выше аналитическое рассмотрение позволяет установить количественный критерий «слабой» и «сильной» связи при резонансном возбуждении волноводных мод в световедущей пленке методом призмы. Случай «слабой» связи реализуется, когда затухание волноводной моды определяется, в основном, поглощением в пленке, а случай сильной связи - когда затухание моды определяется, в основном, излучением в призму. Этот критерий дает возможность по виду зависимости $R_s(\theta)$ определить, какой из режимов реализуется в конкретном эксперименте, и, соответственно, выбрать оптимальный алгоритм расчета параметров пленки.

Случай «узкого» гауссова пучка

Проанализируем теперь случай «узкого» гауссова пучка, диаметр которого в перетяжке много меньше длины пробега волноводной моды $2w_0 \ll l_m$. В этом случае угловая расходимость падающего пучка много больше угловой ширины m -линии. Тогда с использованием асимптотического представления $erfc(z) \approx 2$, которое справедливо при $z \rightarrow \infty$, $\pi/2 < \arg z < \pi$ [369], из (5.12) имеем

$$\begin{aligned} |\vec{e}_r(y_r, z_r)| \approx & \left| \frac{k_{mz} - i\gamma_m''}{k_{mz} + i\gamma_m''} \frac{w_0}{w(z_r)} \right| \times \left| \exp \left[- \left(\frac{y_r}{w(z_r)} \right)^2 \right] - 2\sqrt{\pi} A_m \frac{w(z_r)/\cos \theta_0}{2l_m} \times \right. \\ & \left. \times \exp \left(\left(\frac{w(z_r)/\cos \theta_0}{2l_m} (1 - ik_{iy}^m l_m \cos \theta_0) \right)^2 + \frac{y_r/\cos \theta_0}{l_m} (1 - ik_{iy}^m l_m \cos \theta_0) \right) \right]. \end{aligned} \quad (5.18)$$

Первый член во втором модуле выражения (5.18) описывает гауссов пучок, отраженный от границы призмы, а второй член связан с возбуждением волноводной моды в слоистой структуре. Из выражения (5.18) следует, что интенсивность отраженного пучка затухает и осциллирует по закону $\exp(y_r/l_m \cos \theta_0) \cos(k y_r N_p \sin(\theta_m - \theta_0))$ при $y_r \rightarrow -\infty$.

На Рисунке 5.13 представлено теоретически рассчитанное распределение интенсивности $|\vec{e}_r(y_r, z_r = const)|^2$ в поперечном сечении отраженного луча при падении «узкого» гауссова пучка на световедущую слоистую структуру в условиях одновременного возбуждения трех волноводных мод с $m = 0, 1, 2$. Расчеты проводились с использованием формул (5.7) и (5.8). Параметры падающего луча, пленки и подложки приведены в подписи к Рисунку 5.13.

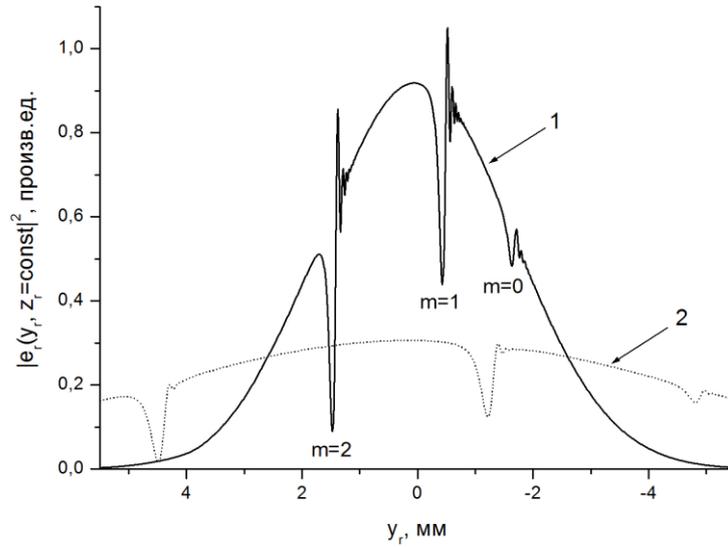


Рисунок 5.13 – Рассчитанное по формулам (5.7), (5.8) распределение интенсивности в поперечном сечении отраженного луча при падении гауссова пучка с $\lambda = 632.8$ нм, $2w_0 = 2.83$ мкм, $\theta_0 = 45.62^\circ$ и $F = 0$ на слоистую структуру. Параметры призмы и структуры: $N_p = 2.15675$, $\varepsilon_i = 1$, $H_i = 160$ нм, $\varepsilon_f = (1.6 + i \times 0.001)^2$, $H_f = 1400$ нм, $n_s = 1.45705$, $m_s = 0$, $z_r = 5$ см (1), 15 см (2). $m = 0, 1, 2$ – номера волноводных мод

Как видно из Рисунка 5.13, в зеркально отраженном луче имеются три m – линии, соответствующие модовой структуре волновода. Справа от m – линий, в направлении распространения волноводных мод, наблюдаются осцилляции интенсивности пучка. Эти осцилляции обусловлены тем, что падающий гауссов пучок возбуждает волноводную моду с номером m , которая распространяется вдоль световедущей структуры на расстояние l_m и излучается в направлении зеркального отражения, где интерferирует с частью пучка, отраженного от рабочей грани призмы. Отметим, что в дальней зоне (при $z_r \rightarrow \infty$) амплитуда осцилляций уменьшается в соответствии с выражением (5.18). Осцилляции интенсивности в поперечном сечении зеркально отраженного от слоистой структуры луча наблюдались экспериментально, что подтверждает справедливость проведенного выше теоретического анализа, см. Рисунок 5.14.

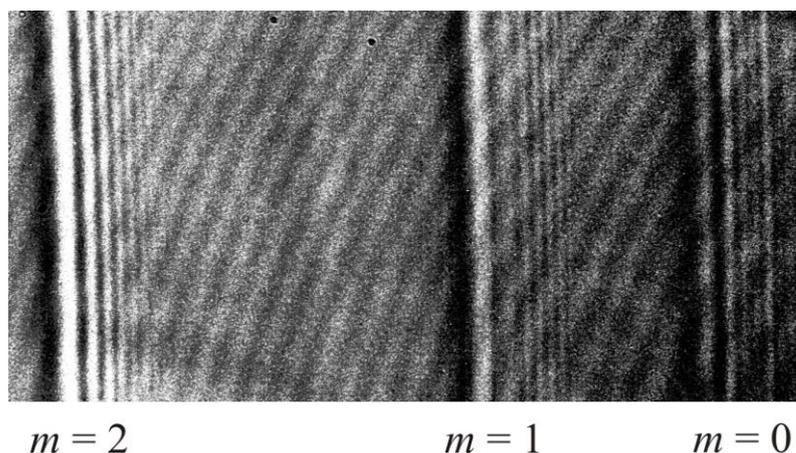


Рисунок 5.14 – Осцилляции интенсивности в поперечном сечении отраженного луча вблизи m – линий при освещении пленки Al_2O_3 с $H_f \approx 1.6$ мкм на кварцевой подложке сходящимся световым пучком с длиной волны 589.3 нм. $m = 0, 1, 2$ – номера ТЕ волноводных мод

Проведенное в данном разделе аналитическое рассмотрение особенностей отражения гауссова светового пучка от слоистой световедущей структуры выполнено для ТЕ – поляризации зондирующего луча [368]. Все полученные результаты качественно справедливы и в случае ТМ поляризованного гауссова пучка [370].

5.2.2. Измерение коэффициента экстинкции световедущих диэлектрических пленок методом призмы в геометрии нарушенного полного внутреннего отражения с учетом толщины зазора между призмой и пленкой

Метод призмного возбуждения волноводных мод, реализованный в имеющихся на современном рынке научных приборов устройствах (например, в призмном устройстве связи Metricon2010), позволяет определять только показатель преломления n_f и толщину H_f пленки, но не ее коэффициент экстинкции m_f . При этом в работах [359, 360] показана принципиальная возможность одновременного измерения n_f , m_f и H_f с использованием этого метода. Данная возможность обусловлена большой чувствительностью угловой ширины m – линий $\delta\theta$ (см. Рисунок 5.12) к коэффициенту экстинкции m_f материала пленки.

Действительно, рассмотрим возбуждение волноводных мод в световедущей пленке с показателем преломления n_f и коэффициентом экстинкции m_f в геометрии НПВО, представленной на Рисунке 5.11. На Рисунке 5.15 даны рассчитанные зависимости коэффициентов отражения $R_s(\theta) = |R_a^s / E_i^s|^2$ и $R_p(\theta) = |R_a^p / H_i^p|^2$ от угла падения θ на

границу призма - пленка для ТЕ- и ТМ-поляризованной плоской электромагнитной волны. Параметры призмы, иммерсионного слоя, пленки, подложки и длина волны света приведены в подписи к Рисунку 5.15. Сплошные кривые на этом рисунке соответствуют пленке с малым коэффициентом экстинкции $m_f = 0.001$, а штриховые – пленке с большим коэффициентом экстинкции $m_f = 0.005$. Видно, что увеличение коэффициента экстинкции в материале пленки ведет к увеличению ширины m - линий, при этом их угловое положение практически не меняется.

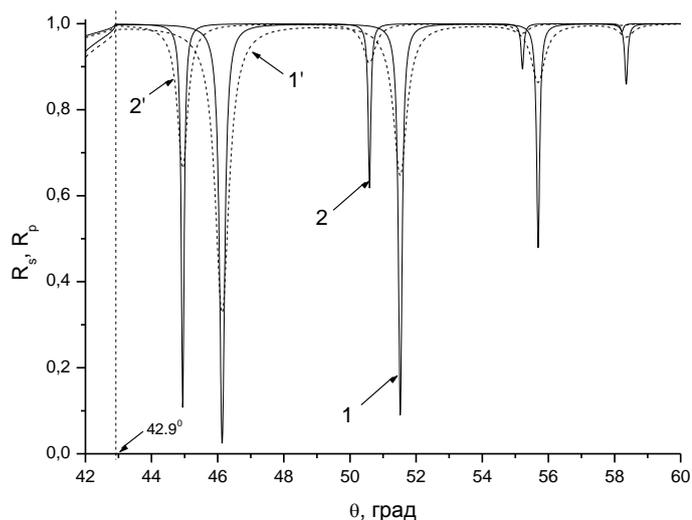


Рисунок 5.15 – Зависимости коэффициентов отражения $R_s(\theta)$ и $R_p(\theta)$ при освещении границы призма - пленка плоской электромагнитной волной с $\lambda = 632.8$ нм в случае ТЕ (1, 1') и ТМ (2, 2') поляризации. $N_p = 2.14044$, $\epsilon_i = 1$, $H_i = 150$ нм, $H_f = 1082$ нм, $n_s = 1.45705$, $m_s = 0$. Кривые 1 и 2 относятся к случаю $\epsilon_f = (1.840 + i \times 0.001)^2$, кривые 1' и 2' – к случаю $\epsilon_f = (1.840 + i \times 0.005)^2$

Однако, измеренная в эксперименте угловая ширина $\delta\theta$ m – линий зависит также от толщины H_i зазора между измерительной призмой и световедущей пленкой, см. Рисунок 5.1. Значение H_i определяет соотношение потерь, которые испытывает волноводная мода за счет поглощения в пленке и потерь, обусловленных переизлучением моды в призму связи. Непринятие во внимание потерь второго типа может привести к существенной ошибке в измерении коэффициента экстинкции. Поэтому автором была разработана методика одновременного измерения n_f , m_f и H_f , которая учитывает величину H_i и справедлива как в случае «слабой», так и в случае «сильной» связи. Для практической реализации предложенного метода был разработан алгоритм решения обратной задачи (т.е. расчет показателя преломления, коэффициента экстинкции и толщины пленки из

измеренных зависимостей $R_s(\theta)$, $R_p(\theta)$) и составлена соответствующая численная программа, реализованная на языке программирования ФОРТРАН.

Измерение коэффициентов отражения проводилось на модернизированном призмном устройстве связи Metricon-2010M при сканировании образца ТЕ и ТМ поляризованным лучом гелий-неонового лазера с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм. Модернизация устройства связи заключалась в том, что с помощью светоделительной пластины часть зондирующего лазерного луча ответвлялась на опорный фотоприемник, что позволило исключить дрейф интенсивности лазерного луча в процессе измерений.

Для определения абсолютных коэффициентов отражения измерялись угловые зависимости интенсивности зондирующего луча, отраженного от рабочей грани измерительной призмы, когда образец находится в оптическом контакте с призмой (в этом случае в зависимости $R(\theta)$ наблюдаются m -линии) и когда образец удален от призмы (m -линии отсутствуют). Коэффициенты зеркального отражения определялись как отношение этих зависимостей. Измеренные зависимости $R_s(\theta)$ и $R_p(\theta)$ для пленки оксида кремния SiO_x с $x \approx 1$ толщиной $H_f \approx 1$ мкм, сформированной на кварцевой подложке, представлены на Рисунке 5.16 сплошными линиями.

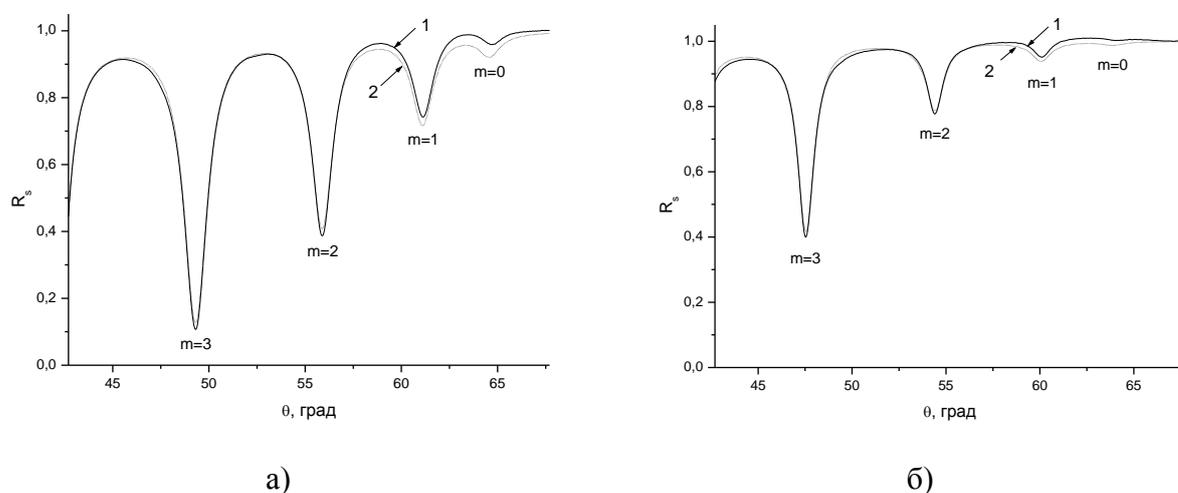


Рисунок 5.16 – Зависимости коэффициентов отражения $R_s(\theta)$, $R_p(\theta)$ для пленки $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, измеренные на модернизированном призмном устройстве связи Metricon-2010M (1), и рассчитанные при оптимальных значениях n_f , m_f , H_f , H_i (2) в случае ТЕ (а) и ТМ (б) поляризации падающего лазерного луча с $\lambda = 632.8$ нм

Из Рисунка 5.16 следует, что в пленке наблюдаются четыре ТЕ и четыре ТМ волноводные моды. Оптические постоянные n_f , m_f и толщина пленки H_f определялись путем минимизации функционала «невязки»

$$\phi = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (R_{\text{exp}}(\theta_i) - R_{\text{thr}}(\theta_i))^2}, \quad (5.19)$$

определяющего среднеквадратичное отклонение между экспериментально измеренными $R_{\text{exp}}(\theta)$ и теоретически рассчитанными $R_{\text{thr}}(\theta)$ значениями коэффициентов отражения. При этом также рассчитывалась толщина H_i воздушного зазора между пленкой и призмой. Оптические постоянные подложки полагались равными $n_s = 1.45705$, $m_s = 0$. Найденные оптимальные значения n_f , m_f , H_f и H_i , при которых достигается наилучшее согласие теоретических и экспериментальных значений $R(\theta)$ во всем диапазоне углов падения, представлены в Таблице 5.3. Зависимости $R_s(\theta)$ и $R_p(\theta)$, рассчитанные при оптимальных значениях n_f , m_f , H_f и H_i , показаны на Рисунке 5.16 штриховыми линиями. Сравнение измеренных и рассчитанных кривых $R_s(\theta)$, $R_p(\theta)$ показывает их хорошее согласие.

Таблица 5.3 – Параметры n_f , m_f , H_f и H_i пленки $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, рассчитанные из угловых зависимостей $R_s(\theta)$ и $R_p(\theta)$ для $\lambda = 632.8$ нм. Для сравнения приведены значения n_f , m_f , H_f , рассчитанные для этой же длины волны методом спектроскопии пропускания

Метод определения n_f , m_f , H_f и H_i	n_f	m_f	H_f , нм	H_i , нм
n_f , m_f , H_f и H_i , рассчитанные из зависимости $R_s(\theta)$	1.9677	0.011	1003.3	88.6
n_f , m_f , H_f и H_i , рассчитанные из зависимости $R_p(\theta)$	1.9595	0.011	1012.3	75.7
n_f , m_f , H_f , измеренные методом спектроскопии пропускания	1.9664	0.010	1007	-

Как следует из Таблицы 5.3, значения коэффициента экстинкции пленки, определенные в случае ТЕ и ТМ поляризации зондирующего лазерного луча, совпадают и равны 0.011. При этом рассчитанные толщины пленки различаются на 9 нм, т.е. точность определения H_f составляет $\pm 0.5\%$. Толщина воздушного зазора между призмой и пленкой, определенная как среднее из значений, полученных в случае ТЕ и ТМ поляризации, составляет $H_i = 82.2 \pm 6.5$ нм. Измерения, проведенные при различной толщине зазора H_i между измерительной призмой и пленкой, показали, что точность измерения n_f составляет $\pm 2 \times 10^{-4}$. Различие в значениях $n_f = 1.9677$ и $n_f = 1.9595$, полученных для ТЕ и ТМ поляризации, обусловлено анизотропией материала пленки.

Для проверки точности предложенного метода измерения n_f , m_f , H_f тонких пленок, параметры пленки $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ были определены с использованием спектроскопии пропускания. На Рисунке 5.17а сплошной кривой представлен коэффициент пропускания

$T(\lambda)$ данной пленки, измеренный на спектрофотометре Cary-50 при нормальном падении. Толщина и оптические постоянные пленки $n_f(\lambda)$, $m_f(\lambda)$ были определены с использованием коммерческой программы Optichar методом минимизации среднеквадратичного отклонения между экспериментальной и теоретической кривыми $T(\lambda)$ с использованием дисперсионной модели Коши $n_f(\lambda) = A_0 + A_1/\lambda^2 + A_2/\lambda^4$, $m_f(\lambda) = B_0 + B_1/\lambda^2 + B_2/\lambda^4$, где A_i и B_i ($i = 0, 1, 2$) – константы. Рассчитанные значения толщины пленки H_f , показателя преломления n_f и коэффициента экстинкции m_f на длине волны 632.8 нм представлены в последней строке Таблицы 5.3. На Рисунке 5.17б показаны найденные зависимости $n_f(\lambda)$ и $m_f(\lambda)$, а на Рисунке 5.17а - соответствующая им теоретически рассчитанная кривая $T(\lambda)$.

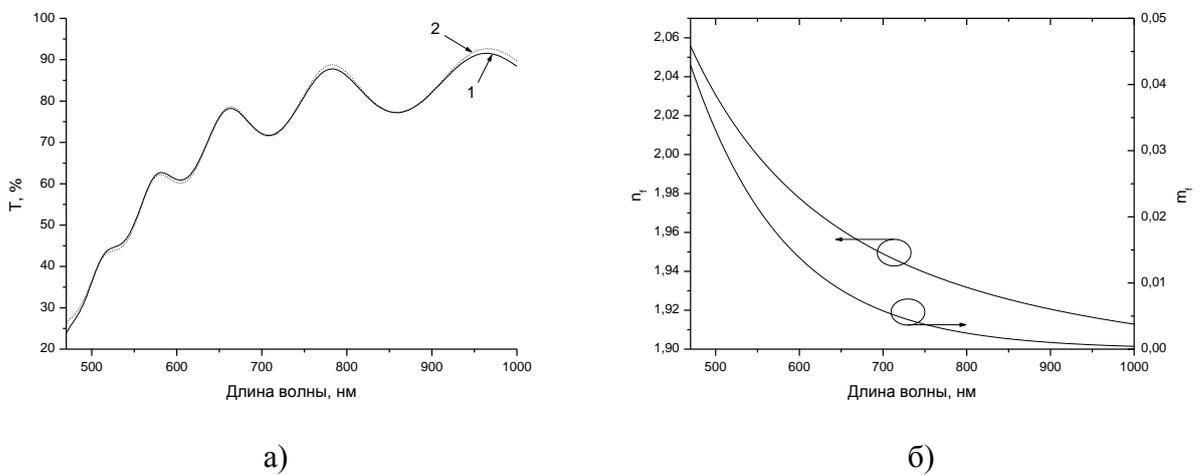


Рисунок 5.17 – (а) Зависимость коэффициента пропускания $T(\lambda)$ для пленки оксида кремния SiO_x с $x \approx 1$ на подложке из кварцевого стекла, измеренная при нормальном падении (1), и рассчитанная при оптимальных значениях $n_f(\lambda)$, $m_f(\lambda)$, $H_f = 1007$ нм (2). (б) Зависимости $n_f(\lambda)$ и $m_f(\lambda)$, при которых достигается наилучшее согласие экспериментальных и теоретических значений $T(\lambda)$. Оптические постоянные подложки: $n_s = 1.45705$, $m_s = 0$

Сравнение значений показателя преломления n_f , коэффициента экстинкции m_f и толщины H_f пленки, полученных методом призмного возбуждения волноводных мод и методом спектроскопии пропускания, показывает их хорошее согласие. Это подтверждает работоспособность и эффективность описанного выше подхода к определению оптических параметров световедущих пленок. Предложенный метод также показал свою эффективность для анализа пленок из аморфных частично фторированных и перфторированных полимеров [371 - 373].

5.2.3. Исследование оптических свойств неоднородных по толщине световедущих пленок

Световедущие полимерные пленки, формируемые на различных подложках методом центрифугирования из растворов, могут быть неоднородными по толщине, что обусловлено взаимодействием макромолекул с поверхностью подложки, порообразованием и наличием переходных слоев на границе пленки с подложкой и воздухом. Ранее метод НПВО уже использовался для измерения показателя преломления $n_f(z)$ неоднородных по толщине z пленок [356, 374 - 377], однако при следующих существенных ограничениях: $n_f(z)$ является непрерывной и монотонно спадающей при $z \geq 0$ функцией, максимум которой находится на границе пленки с воздухом. Для преодоления этих ограничений был разработан новый метод измерения распределения показателя преломления $n_f(z) = n_f + \Delta n_f(z)$ по толщине пленки [378], который справедлив для произвольной формы модуляции $n_f(z)$ в пределе слабого градиента $\Delta n_f(z)/n_f \ll 1$, где n_f – среднее значение показателя преломления пленки, $\Delta n_f(z)$ – его модуляция. Такой подход является оправданным, поскольку в значительном числе практически важных случаев градиент показателя преломления в полимерных световедущих пленках мал.

Изложим идею данного метода. В случае однородной по толщине пленки значения эффективных показателей преломления волноводных мод β_m определяются только ее толщиной H_f и показателем преломления n_f (при заданных показателях преломления покровного слоя n_i и подложки n_s , см. Рисунок 5.11), поэтому по двум измеренным значениям модовых углов θ_i можно рассчитать два неизвестных параметра пленки H_f и n_f . Если же пленка неоднородна по толщине, т.е. имеется градиент показателя преломления вдоль координаты z (Рисунок 5.11), то форма волноводных мод искажается, что ведет к смещению β_m и угловых положений m -линий. Из величины смещения положения m -линий для нескольких волноводных мод можно восстановить распределение показателя преломления $n_f(z)$ в поперечном сечении пленки.

Рассмотрим световедущую пленку с модулированной по толщине диэлектрической проницаемостью

$$\varepsilon_f(z) = \varepsilon_f + \Delta\varepsilon(z), \quad |\Delta\varepsilon(z)/\varepsilon_f| \ll 1 \quad (5.20)$$

где $\varepsilon_f = n_f^2$ – невозмущенное значение диэлектрической проницаемости, $\Delta\varepsilon(z)$ – возмущение, зависящее только от координаты z . Электромагнитные поля $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) \exp(-i\omega t) + c.c.$, $\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r}) \exp(-i\omega t) + c.c.$, где $\vec{r} = (x, y, z)$, в трехслойном диэлектрическом волноводе без поглощения, образованном подложкой, пленкой и покровным слоем (иммерсионная жидкость или воздух) для ТЕ мод можно записать в виде: в покровном слое с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_1 = n_i^2$

$$\vec{E}^I(y, z) = \vec{x} A^I e^{i\beta ky + \gamma^I z}, \quad \vec{H}^I(y, z) = - \left(\vec{y} \frac{i\gamma^I}{k} + \vec{z} \beta \right) A^I e^{i\beta ky + \gamma^I z}, \quad (5.21)$$

где A^I – комплексная амплитуда волны в покровном слое, $k = 2\pi/\lambda$, λ – длина волны света в вакууме, $\gamma^I = k(\beta^2 - \varepsilon_1)^{1/2}$, $\gamma^I \geq 0$; в подложке с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_3 = n_s^2$

$$\vec{E}^{III}(y, z) = \vec{x} A^{III} e^{i\beta ky - \gamma^{III} z}, \quad \vec{H}^{III}(y, z) = \left(\vec{y} \frac{i\gamma^{III}}{k} - \vec{z} \beta \right) A^{III} e^{i\beta ky - \gamma^{III} z}, \quad (5.22)$$

где A^{III} – амплитуда волны в подложке, $\gamma^{III} = k(\beta^2 - \varepsilon_3)^{1/2}$, $\gamma^{III} \geq 0$; в пленке с зависящей от координаты z диэлектрической проницаемостью

$$\vec{E}^{II}(y, z) = \vec{x} e^{i\beta ky} (A_1 e_1(z) + A_2 e_2(z)), \quad (5.23)$$

$$\vec{H}^{II}(y, z) = - \left[\vec{y} \frac{i}{k} \left(A_1 \frac{de_1(z)}{dz} + A_2 \frac{de_2(z)}{dz} \right) + \vec{z} \beta (A_1 e_1(z) + A_2 e_2(z)) \right] e^{i\beta ky},$$

где A_1 и A_2 – амплитуды волн $e_1(z)$ и $e_2(z)$ в пленке, которые соответствуют двум линейно независимым решениям уравнения

$$d^2 e(z)/dz^2 + k^2 (\varepsilon_f(z) - \beta^2) e(z) = 0. \quad (5.24)$$

Волновое уравнение (5.24) может быть решено аналитически в пределе $\Delta\varepsilon(z)/\varepsilon_f \rightarrow 0$ для произвольной формы модуляции $\Delta\varepsilon(z)$ (5.20). Два линейно независимых решения этого уравнения имеют вид [378]

$$e_{1,2}(z) = e^{\pm i\gamma'' z} \left(1 \pm \frac{ik^2}{2\gamma''} \int_{z_0}^z \Delta\varepsilon(\xi) d\xi \right) \mp \frac{ik^2}{2\gamma''} e^{\mp i\gamma'' z} \int_{z_0}^z \Delta\varepsilon(\xi) e^{\pm i2\gamma'' \xi} d\xi, \quad (5.25)$$

где $\gamma'' = k(\varepsilon_f - \beta^2)^{1/2}$, $\gamma'' \geq 0$.

Принимая во внимание вид решения (5.21) – (5.25), и проводя сшивку электромагнитных полей на границах пленка-иммерсия $z = H_i$ и пленка-подложка $z = H_i + H_f$ (см. Рисунок 5.11), получим дисперсионное уравнение для определения эффективных показателей преломления β_m ТЕ мод волновода

$$\left[\gamma'' (\gamma' + \gamma''') \cos(\gamma'' H_f) + (\gamma' \gamma''' - (\gamma'')^2) \sin(\gamma'' H_f) \right] + \operatorname{Im} \left[\frac{k^2 (\gamma'' + i\gamma')}{2\gamma''} \left((\gamma''' - i\gamma'') e^{-i\gamma'' H_f} \int_0^{H_f} \Delta\varepsilon(z) dz - (\gamma''' + i\gamma'') e^{i\gamma'' H_f} \int_0^{H_f} \Delta\varepsilon(z) e^{-i2\gamma'' z} dz \right) \right] = 0. \quad (5.26)$$

Первый член в квадратных скобках в уравнении (5.26) является дисперсионным уравнением для ТЕ мод невозмущенного волновода с постоянным показателем преломления, а второй член связан с модуляцией показателя преломления $n_f(z)$ по толщине пленки. Уравнение (5.26) справедливо для ТЕ мод трехслойного волновода без поглощения при произвольной форме модуляции $n_f(z)$ в пределе малого градиента $|\Delta\varepsilon(z)/\varepsilon_f| \ll 1$ для случая «слабой» связи, при этом интегрирование в (5.26) производится по всей толщине пленки.

Аналогично, электромагнитные поля для ТМ мод трехслойного волновода можно представить в форме: в покровном слое с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_1 = n_i^2$

$$\vec{H}^I(y, z) = \vec{x} B^I e^{i\beta k_y + \gamma^I z}, \quad \vec{E}^I(y, z) = \left(-y \frac{i\gamma^I}{k\varepsilon_1} + z \frac{\beta}{\varepsilon_1} \right) B^I e^{i\beta k_y + \gamma^I z}; \quad (5.27)$$

в подложке с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_3 = n_s^2$

$$\vec{H}^{III}(y, z) = \vec{x} B^{III} e^{i\beta k_y - \gamma^{III} z}, \quad \vec{E}^{III}(y, z) = \left(-y \frac{i\gamma^{III}}{k\varepsilon_3} + z \frac{\beta}{\varepsilon_3} \right) B^{III} e^{i\beta k_y - \gamma^{III} z}; \quad (5.28)$$

в пленке с зависящей от координаты z диэлектрической проницаемостью

$$\begin{aligned}\vec{H}^{\text{II}}(y, z) &= \vec{x} e^{i\beta ky} [B_1 h_1(z) + B_2 h_2(z)], \\ \vec{E}^{\text{II}}(y, z) &= \left[\vec{y} \frac{i}{k\varepsilon_f(z)} \left(B_1 \frac{dh_1(z)}{dz} + B_2 \frac{dh_2(z)}{dz} \right) + \vec{z} \frac{\beta}{\varepsilon_f(z)} (B_1 h_1(z) + B_2 h_2(z)) \right] e^{i\beta ky}.\end{aligned}\quad (5.29)$$

В уравнениях (5.27) – (5.29) B^{I} и B^{III} – амплитуды ТМ волн в воздушном зазоре между пленкой и призмой (см. Рисунок 5.11) и в подложке соответственно, а B_1 и B_2 – амплитуды волн $h_1(z)$ и $h_2(z)$ в пленке, которые соответствуют двум линейно независимым решениям уравнения

$$\frac{d^2 h(z)}{dz^2} - \frac{1}{\varepsilon_f(z)} \frac{d\varepsilon_f(z)}{dz} \frac{dh(z)}{dz} + k^2 (\varepsilon_f(z) - \beta^2) h(z) = 0. \quad (5.30)$$

Аналитическое решение волнового уравнения (5.30) в пределе $\Delta\varepsilon(z)/\varepsilon_f \rightarrow 0$ для произвольной формы модуляции $\Delta\varepsilon(z)$ можно представить в форме

$$\begin{aligned}h_{1,2}(z) &= e^{\pm i\gamma^{\text{II}} z} \left[1 \pm \frac{ik}{2\gamma^{\text{II}}} \int_{z_0}^z \left(k\Delta\varepsilon(\xi) \mp \frac{i\gamma^{\text{II}}}{k\varepsilon_f} \frac{d\Delta\varepsilon(\xi)}{d\xi} \right) d\xi \right] \mp \\ &\mp \frac{ik}{2\gamma^{\text{II}}} e^{\mp i\gamma^{\text{II}} z} \int_{z_0}^z \left(k\Delta\varepsilon(\xi) \mp \frac{i\gamma^{\text{II}}}{k\varepsilon_f} \frac{d\Delta\varepsilon(\xi)}{d\xi} \right) e^{\pm i2\gamma^{\text{II}} \xi} d\xi.\end{aligned}\quad (5.31)$$

Проводя сшивку электромагнитных полей (5.27) – (5.31) на границах пленки $z = H_i$ и $z = H_i + H_f$ (см. Рисунок 5.11), получим дисперсионное уравнение для ТМ мод [378]

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{\gamma''}{\varepsilon_f} \left(\frac{\gamma'}{\varepsilon_1} + \frac{\gamma'''}{\varepsilon_3} \right) \cos(\gamma'' H_f) + \left(\frac{\gamma'}{\varepsilon_1} \frac{\gamma'''}{\varepsilon_3} - \left(\frac{\gamma''}{\varepsilon_f} \right)^2 \right) \sin(\gamma'' H_f) \right] - \\
& - \operatorname{Im} \frac{i\gamma''}{\varepsilon_f} \left[\left(\frac{\gamma'''}{\varepsilon_3} - \frac{i\gamma''}{\varepsilon_f} \right) \frac{\Delta\varepsilon(z=0)}{\varepsilon_f} + \left(\frac{\gamma'}{\varepsilon_1} - \frac{i\gamma''}{\varepsilon_f} \right) \frac{\Delta\varepsilon(z=H_f)}{\varepsilon_f} \right] e^{-i\gamma'' H_f} + \operatorname{Im} \left(\frac{\gamma'}{\varepsilon_1} - \frac{i\gamma''}{\varepsilon_f} \right) \frac{ik}{2\gamma''} \times \\
& \times \left[\left(\frac{\gamma'''}{\varepsilon_3} - \frac{i\gamma''}{\varepsilon_f} \right) e^{-i\gamma'' H_f} \int_0^{H_f} \left(k\Delta\varepsilon(z) + \frac{i\gamma''}{k\varepsilon_f} \frac{d\Delta\varepsilon(z)}{dz} \right) dz - \right. \\
& \left. - \left(\frac{\gamma'''}{\varepsilon_3} + \frac{i\gamma''}{\varepsilon_f} \right) e^{i\gamma'' H_f} \int_0^{H_f} \left(k\Delta\varepsilon(z) + \frac{i\gamma''}{k\varepsilon_f} \frac{d\Delta\varepsilon(z)}{dz} \right) e^{-i2\gamma'' z} dz \right] = 0. \quad (5.32)
\end{aligned}$$

Первый член в квадратных скобках в уравнении (5.32) является дисперсионным уравнением для ТМ мод невозмущенного волновода с постоянным показателем преломления, а остальные члены связаны с модуляцией показателя преломления $n_f(z)$ по толщине пленки. Уравнение (5.32) справедливо для ТМ мод трехслойного волновода без поглощения при произвольной форме модуляции $n_f(z)$ в пределе малого градиента $|\Delta\varepsilon(z)/\varepsilon_f| \ll 1$ для случая «слабой» связи. Интегрирование в (5.32) производится по всей толщине световедущей пленки.

С использованием дисперсионных уравнений (5.26) и (5.32) можно рассчитать эффективные показатели преломления β_{th} ТЕ и ТМ волноводных мод и, соответственно, угловые положения m – линий при заданной толщине H_f и заданной форме модуляции показателя преломления $n_f(z)$ диэлектрической пленки, если известны показатели преломления подложки и покровного слоя. Рассмотрим теперь пример использования этих уравнений для решения обратной задачи, т.е. для определения H_f и $n_f(z)$ пленки из измеренных угловых положений m – линий.

Диэлектрическая пленка монооксида кремния SiO с толщиной $H_f \approx 1.1$ мкм была изготовлена термическим осаждением в вакууме на подложку SiO₂. На Рисунке 5.18 представлены экспериментально измеренные зависимости коэффициентов отражения $R(\beta)$ от этой пленки для ТЕ и ТМ поляризованного излучения в геометрии НПВО. Измерения проводились на призмном устройстве связи Metricon-2010M при освещении пленки лучом гелий-неонового лазера с длиной волны 632.8 нм через измерительную призму из фианита ZrO₂ с $N_p(\lambda = 632.8 \text{ нм}) = 2.13825$. При измерении эффективных показателей преломления $\beta_{\text{exp}}(m)$ волноводных мод использовалась минимальная сила прижима пленки к призме, при которой соответствующий минимум в зависимости $R(\beta)$ был еще отчетливо виден. Это делалось с целью обеспечить условие «слабой» связи (см. раздел

5.2.1), когда наличие измерительной призмы с высоким показателем преломления в непосредственной близости к пленке не изменяет угловые положения m - линий и справедливы дисперсионные уравнения (5.26), (5.32). Измерение $\beta_{\text{exp}}(m)$ для каждой волноводной моды проводилось несколько раз, результаты усреднялись с целью повышения точности. По результатам анализа собранных данных можно заключить, что точность измерения β_{exp} при многократных измерениях на приборе Metricon-2010M составила $\pm 2 \times 10^{-5}$.

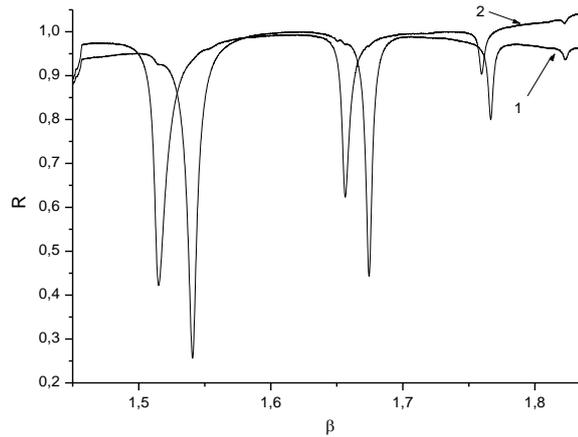


Рисунок 5.18 – Измеренные зависимости коэффициента отражения R от параметра $\beta = N_p \sin(\theta)$ при освещении пленки монооксида кремния SiO на подложке из кварца лазерным лучом с длиной волны 632.8 нм в геометрии НПВО в случае ТЕ (1) и ТМ (2) поляризации. N_p – показатель преломления измерительной призмы, θ - угол падения луча на образец

Из Рисунка 5.18 видно, что в пленке SiO наблюдаются четыре ТЕ и четыре ТМ моды. Значения эффективных показателей преломления этих мод представлены в столбце 2 Таблицы 5.4.

Таблица 5.4 – Экспериментально измеренные и теоретически рассчитанные значения эффективных показателей преломления β_{exp} и β_{thr} для ТЕ и ТМ мод в пленке SiO

№ моды m (поляризация)	$\beta_{\text{exp}}(m)$	$\beta_{\text{thr}}(m)$, рассчитанные при $\varepsilon_f(z) = n_f^2 = \text{const}$	$\beta_{\text{thr}}(m)$, рассчитанные при $\varepsilon_f(z) = n_f^2 + az + bz^2$
$m = 0$ (ТЕ)	1.82309	1.82232	1.82309
$m = 1$ (ТЕ)	1.76653	1.76762	1.76653
$m = 2$ (ТЕ)	1.67435	1.67435	1.67435
$m = 3$ (ТЕ)	1.54102	1.54102	1.54102

$m = 0$ (ТМ)	1.82236	1.82150	1.82236
$m = 1$ (ТМ)	1.75917	1.75974	1.75917
$m = 2$ (ТМ)	1.65530	1.65531	1.65530
$m = 3$ (ТМ)	1.51281	1.51281	1.51281

Принимая во внимание измеренные значения $\beta_{\text{exp}}(m)$ и, минимизируя функционал «невязки»

$$\Delta = \sum_{i=0}^3 |\beta_{\text{exp}}(i) - \beta_{\text{thr}}(i)|, \quad (5.33)$$

где β_{thr} – найденные из дисперсионных уравнений (5.26), (5.32) теоретические значения показателей преломления волноводных мод, можно рассчитать параметры пленки H_f и $n_f(z)$. Предположим сначала, что показатель преломления постоянен по толщине пленки. Тогда, минимизируя по H_f и n_f функционал (5.33), для ТЕ мод получим $H_f = 1076.1$ нм и $n_f = 1.84033$, а для ТМ мод находим $H_f = 1081.6$ нм, $n_f = 1.84187$. Соответствующие этим значениям H_f и n_f эффективные показатели преломления волноводных мод β_{thr} приведены в третьем столбце Таблицы 5.3, а минимальные значения функционала Δ_{min} даны в Табл. 5.5.

Таблица 5.5 – Минимальные значения Δ_{min} функционала (5.33) и соответствующие им параметры пленки SiO₂, рассчитанные из анализа ТЕ и ТМ мод

ТЕ, $\varepsilon_f = n_f^2 = \text{const}$			ТМ, $\varepsilon_f = n_f^2 = \text{const}$		
Δ_{min}	H_f	n_f	Δ_{min}	H_f	$n_f(z)$
1.86×10^{-3}	1076.1 нм	1,84033	1.44×10^{-3}	1081.6 нм	1.84187
ТЕ, $\varepsilon_f(z) = n_f^2 + az + bz^2$			ТМ, $\varepsilon_f(z) = n_f^2 + az + bz^2$		
Δ_{min}	H_f	n_f	Δ_{min}	H_f	$n_f(z)$
менее 1×10^{-5}	1079.6 нм	$n_f = 1.86021$ $a_1 = -1.12 \times 10^{-3}$ $a_2 = 1.282 \times 10^{-6}$	менее 1×10^{-5}	1085.5 нм	$n_f = 1.86027$ $a_1 = -8.38 \times 10^{-4}$ $a_2 = 9.4 \times 10^{-7}$

Как видно таблиц 5.4 и 5.5, в предположении о постоянстве показателя преломления по толщине пленки, минимальные значения функционала (5.33) ни при каких H_f и n_f не опускаются ниже 1×10^{-3} и имеет место сильное несоответствие экспериментально измеренных эффективных показателей преломления волноводных мод с их теоретически рассчитанными значениями. Причина такого несоответствия может заключаться в том, что показатель преломления $n_f(z)$ непостоянен по толщине пленки. В таблицах 5.3 и 5.4 представлены также значения β_{thr} , Δ_{min} , H_f и $n_f(z)$, рассчитанные в предположении о наличии градиента показателя преломления в пленке вида

$$\varepsilon_f(z) = n_f^2 + a_1 z + a_2 z^2, \quad (5.34)$$

где a_1 и a_2 – константы. Значения, представленные в нижней строке Табл. 5.5, получены путем минимизации функционала (5.33) по H_f , n_f , a_1 и a_2 , а в последнем столбце таблицы 5.4 приведены рассчитанные значения $\beta_{thr}(m)$ для волноводных мод. Как следует из таблиц 5.3 и 5.4, учет градиента $n_f(z)$ обеспечивает существенно более низкое значение Δ_{min} и отличное согласие между измеренными и рассчитанными значениями β_m . При этом толщины $H_f = 1079.6$ нм и $H_f = 1085.5$ нм, найденные из угловых положений ТЕ и ТМ мод в случае градиентной пленки, различаются на 5.9 нм. Таким образом, ошибка в определении толщины градиентной пленки методом возбуждения волноводных мод не превышает $\pm 0.3\%$.

Вид распределения показателя преломления $n_f(z)$ по толщине пленки, при котором достигается наилучшее согласие экспериментальных и теоретических значений β_m , представлен на Рисунке 5.19. Из этого рисунка следует, что отклонение показателя преломления $n_f(z)$ от средних значений $\langle n_f(z) \rangle = 1.8309$ для ТЕ мод и $\langle n_f(z) \rangle = 1.8365$ для ТМ мод не превышает 4%, т.е. выполняется условие малого градиента. Из Рисунка 5.19 также видно, что показатель преломления $n_f(z)$ имеет минимум в центральной части пленки, повышаясь к ее границам с подложкой и с воздухом. Такая форма профиля $n_f(z)$ может быть вызвана напряжениями в пленке SiO, вследствие чего атомы кремния диффундируют к границе пленки с подложкой. Это приводит к уменьшению стехиометрического параметра x оксида кремния SiO_x и повышению показателя преломления пленки вблизи ее границы с подложкой. Поскольку напряжения, как правило, максимальны вблизи границы пленки с подложкой, диффузия атомов кремния

происходит наиболее сильно из ближайших к подложке областей пленки. Это объясняет, почему показатель преломления пленки на границе с воздухом выше, чем в ее середине.

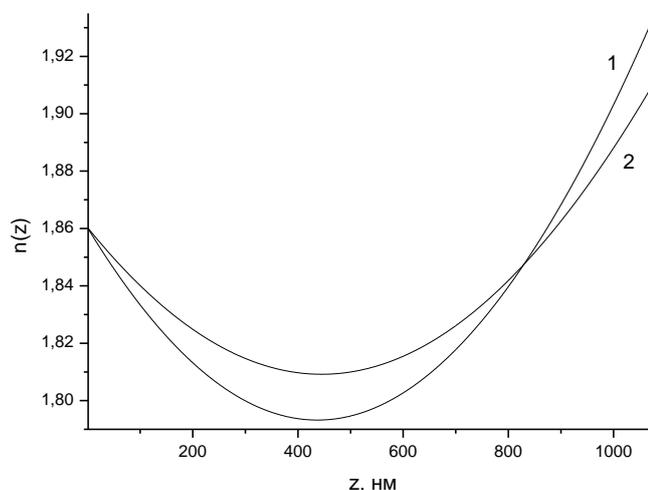


Рисунок 5.19 – Распределение показателя преломления $n_f(z)$ по толщине пленки SiO, при котором достигается наилучшее согласие экспериментальных и теоретических значений β_m для TE (1) и TM (2) волноводных мод

5.2.4. Анализ оптических свойств многослойных тонкопленочных структур с использованием призмного устройства связи

До недавнего времени метод призмного возбуждения волноводных мод применялся только для исследования однослойных или двухслойных световедущих структур. Автором впервые продемонстрирована возможность использования данного метода для определения оптических свойств тонкопленочных структур, когда число слоев в структуре больше десяти [379].

Диэлектрическая структура, содержащая одиннадцать чередующихся слоев из сульфида цинка ZnS и двойного фторида магния и бария MgBaF₄ была изготовлена на подложке из кварцевого стекла. Формирование структуры проводилось на вакуумной установке VTC – 900 PO методом резистивного испарения при температуре подложки 150 °С и давлении в камере 7×10^{-6} мБар. Слои наносились в автоматическом режиме с кварцевой системой управления скоростью конденсации и системой контроля толщины слоев, причем скорость конденсации поддерживалась с точностью лучше 1%, точность фиксации толщины каждого слоя - лучше 2%. Это позволяло свести к минимуму различие в диэлектрических проницаемостях и толщинах слоев при каждом повторном нанесении. Схема структуры изображена на Рисунке 5.20. В дальнейшем будем полагать, что слои I,

III, V, VII, IX, XI из ZnS имеют одинаковую толщину H_1 и одинаковую диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_1 = (n_1 + im_1)^2$. Слои II, IV, VI, VIII, X из MgBaF₄ имеют одинаковую толщину H_2 и одинаковую диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_2 = (n_2 + im_2)^2$. Показатели преломления и коэффициенты экстинкции слоев равны n_1, n_2 и m_1, m_2 соответственно, H – полная толщина структуры.

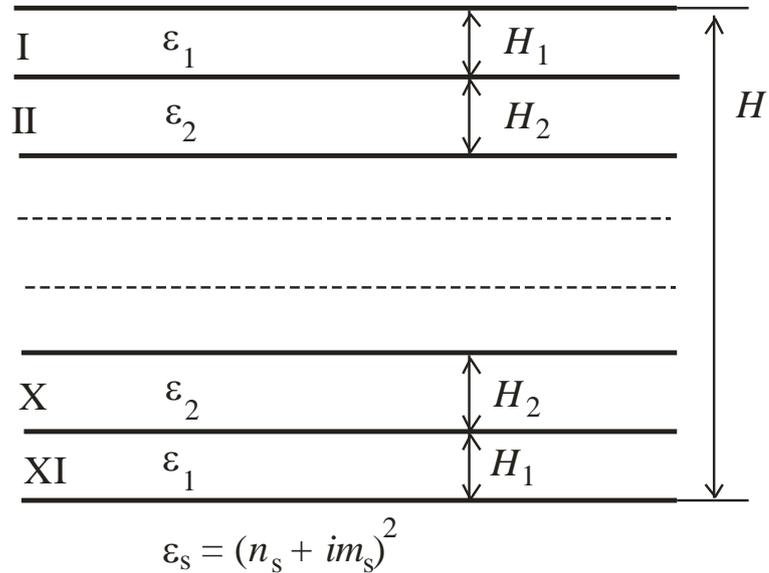


Рисунок 5.20 – Схема многослойной тонкопленочной структуры на подложке из кварцевого стекла с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_s = (n_s + im_s)^2$, содержащая 11 чередующихся слоев I, II, ..., X, XI из сульфида цинка ZnS и двойного фторида магния и бария MgBaF₄ с диэлектрическими проницаемостями ε_1 и ε_2 соответственно. Пояснения см. в тексте

Измерение коэффициентов отражения света от многослойной структуры, представленной на Рисунке 5.20, проводилось с использованием модернизированного призмного устройства связи Metricon-2010M с нормировкой на спектр отражения от измерительной призмы в отсутствие образца. Измеренные коэффициенты отражения $R_s(\theta)$ и $R_p(\theta)$ для ТЕ и ТМ поляризации зондирующего лазерного пучка с длиной волны 632.8 нм приведены на Рисунке 5.21. Как видно из этого рисунка, в случае ТЕ поляризации падающего пучка в структуре обнаружено три m – линии с $m = 0, 1, 2$, а в случае ТМ поляризации – две m – линии с $m = 0, 1$. Таким образом, на длине волны 632.8 нм данная многослойная структура поддерживает три ТЕ и две ТМ волноводные моды.

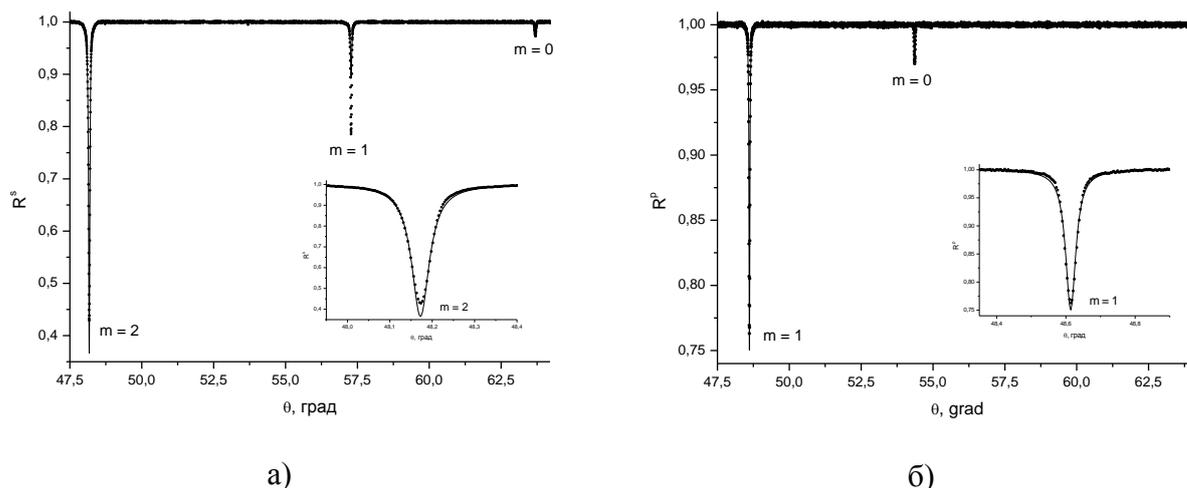


Рисунок 5.21 – Измеренные (точки) и рассчитанные (сплошные линии) коэффициенты зеркального отражения $R_s(\theta)$, $R_p(\theta)$ при падении ТЕ (а) и ТМ поляризованного (б) лазерного пучка с длиной волны 632.8 нм на структуру, включающую одиннадцать чередующихся слоев ZnS и MgBaF₄. $m = 0, 1, 2$ – номера m – линий в порядке уменьшения эффективного показателя преломления волноводных мод. На вставках в увеличенном масштабе приведены зависимости $R_s(\theta)$, $R_p(\theta)$ вблизи m – линий с $m = 2$ (ТЕ) и $m = 1$ (ТМ)

Для численного моделирования коэффициентов отражения света от многослойной структуры были созданы расчетные программы, описывающие отражение плоских ТЕ и ТМ волн от такой структуры. Оптические параметры слоев ZnS и MgBaF₄ находились, как и ранее, путем минимизации функционала «невязки» (5.19). В использованной модели полагалось, что диэлектрические проницаемости и толщины всех слоев ZnS одинаковы, то же относится к слоям MgBaF₄. Поэтому минимизация функционала «невязки» проводилась по семи параметрам: показателю преломления n_1 , коэффициенту экстинкции m_1 и толщине H_1 слоев сульфида цинка, показателю преломления n_2 , коэффициенту экстинкции m_2 и толщине H_2 слоев двойного фторида магния и бария, а также толщине зазора H_i между образцом и измерительной призмой. В качестве иллюстрации на Рисунке 5.22 приведена зависимость функционала «невязки» ϕ (5.19) от n_1 при оптимальных значениях остальных параметров, полученная для случая ТЕ поляризации. Видно, что функционал имеет четко выраженный минимум, положение которого по n_1 может быть определено с точностью ± 0.0001 .

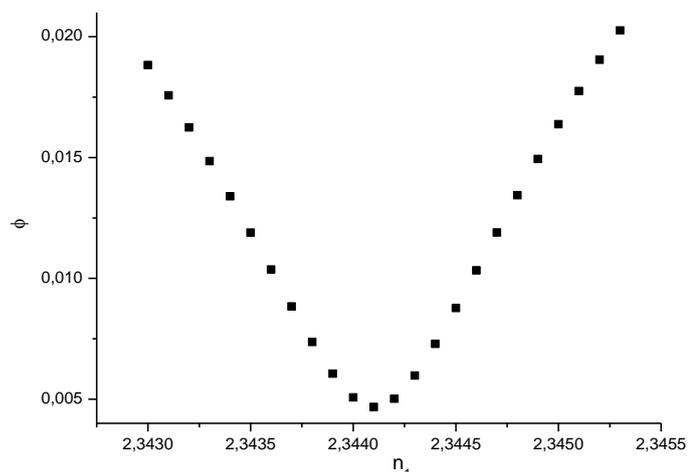


Рисунок 5.22 – Зависимость функционала «невязки» ϕ (5.19) от n_1 при оптимальных значениях параметров m_1, H_1, n_2, m_2, H_2 и H_1 , полученная для случая ТЕ поляризации зондирующего лазерного луча ($\lambda = 632.8$ нм). Пояснения см. в тексте

Значения $n_1, m_1, H_1, n_2, m_2, H_2$, при которых «невязка» ϕ между $R_{\text{thr}}(\theta)$ и $R_{\text{exp}}(\theta)$ минимальна, являются искомыми параметрами для данной многослойной структуры. Результаты расчета $R_s(\theta), R_p(\theta)$ представлены на Рисунке 5.21 сплошными линиями, найденные оптические параметры структуры приведены в Таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Показатели преломления n_k , коэффициенты экстинкции m_k и толщины слоев H_k ($k = 1, 2$) в структуре из одиннадцати чередующихся слоев ZnS и MgBaF₄ (см. Рисунок 5.20), рассчитанные в случае ТЕ и ТМ поляризации падающего светового луча с длиной волны 632.8 нм

Поляризация	n_1	m_1	H_1 , нм	n_2	m_2	H_2 , нм
ТЕ	2,3441	0.0007	55.0	1.4904	0.0001	57.4
ТМ	2,3496	0.0005	56.0	1.4948	0.0004	56.6

Как видно из Таблицы 5.6, показатели преломления слоев ZnS, найденные в случае ТЕ и ТМ поляризации падающего излучения, составляют $\langle n_1 \rangle = 2.3469 \pm 0.0027$ и близки к показателю преломления объемного сульфида цинка $n(632.8 \text{ нм}) = 2.3505$ [380]. Показатели преломления слоев MgBaF₄ составляют $\langle n_2 \rangle = 1.4926 \pm 0.0022$, что близко к значению 1.4715, полученному в работе [381]. Некоторое отличие в показателях преломления, измеренных при ТЕ и ТМ поляризации, может быть связано с анизотропией тонкопленочных слоев в структуре. Средние толщины слоев ZnS и MgBaF₄, найденные из измеренных значений H_1, H_2 для различных поляризаций лазерного луча, составляют

$\langle H_1 \rangle = 55.5 \pm 0.5$ нм и $\langle H_2 \rangle = 57.0 \pm 0.4$ нм соответственно, т.е. различие не превышает $\pm 1\%$. Это подтверждает работоспособность предложенного метода и справедливость выбранной модели.

В последующих работах было показано, что метод призмного возбуждения волноводных мод может быть использован для определения оптических параметров не только диэлектрических, но и металлических пленок с толщиной меньшей, чем глубина скин – слоя [382].

5.2.5. Создание спектроскопического призмного устройства связи

В настоящее время в мире существуют только две фирмы, которые коммерчески выпускают призмные устройства связи в виде отдельных приборов. Эти устройства, в том числе модели Metricon-2010M [383] и SPA-4000 [384], выпускаемые фирмами Metricon Corp. (США) и Sairon Technology Inc. (Южная Корея) соответственно, позволяют измерять толщину и показатель преломления тонкопленочных структур только на нескольких фиксированных длинах волн в УФ, видимой или ближней ИК области спектра. Значения этих длин волн определяются типом используемых лазеров и лежат в пределах от 400 до 1600 нм. Кроме того, данные устройства работают только в пределе «слабой» связи, не позволяют определять коэффициент экстинкции пленок и не способны анализировать тонкопленочные структуры с количеством слоев более двух.

Для преодоления указанных недостатков было создано спектроскопическое призмное устройство связи [385 – 387], которое дает возможность определять не только толщину H_f , показатель преломления n_f и дисперсию $dn_f/d\lambda$ тонкопленочных диэлектрических структур на любой длине волны света в диапазоне 400 – 1000 нм, но и определять коэффициент экстинкции тонких пленок как в случае «слабой», так и в случае «сильной» связи (см. раздел 5.2.1). Расширение функциональных возможностей призмного устройства связи достигнуто путем применения новых технических и конструктивных решений, а также разработкой собственных математических моделей и алгоритмов расчета для определения оптических параметров тонких пленок из угловых зависимостей коэффициентов отражения для ТЕ и ТМ поляризации зондирующего светового пучка. Оптическая схема устройства приведена на Рисунке 5.23, где жирными стрелками показан ход световых лучей.

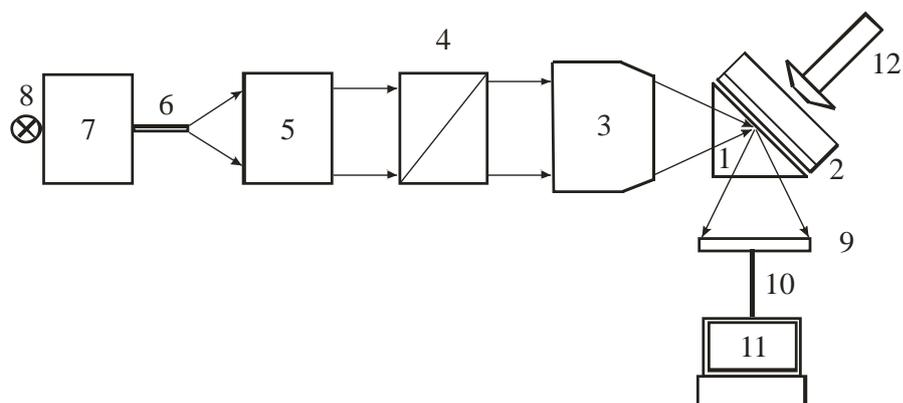


Рисунок 5.23 – Оптическая схема спектроскопического призмного устройства связи. 1 – измерительная призма, 2 – исследуемая пленка на подложке, 3 – микроскопический объектив, 4 – поляризационная призма Глана, 5 – коллиматор, 6 - волоконно-оптический кабель, 7 – монохроматор, 8 - широкополосный источник света (ксеноновая газоразрядная лампа или галогеновая лампа накаливания), 9 - CCD матрица, 10 – USB кабель, 11 – персональный компьютер (ПК), 12 - пневматический толкатель

Принцип работы устройства состоит в следующем. Исследуемая тонкопленочная структура 2 (свободная пленка или пленка на подложке) приводится в оптический контакт с гипотенузной гранью измерительной призмы 1 посредством пневматического толкателя 12. В области оптического контакта зазор между призмой и пленкой составляет $H_i \leq \lambda/2$ (типично 20 – 200 нм). Область оптического контакта освещается со стороны призмы сходящимся монохроматическим пучком световых лучей с длиной волны λ и спектральной шириной $\delta\lambda$ с помощью волоконно-оптического кабеля 6, присоединенного к выходной щели монохроматора 7, коллиматора 5, призмы Глана 4 и микроскопического объектива 3. Отраженный от области оптического контакта призмы с пленкой пучок световых лучей регистрируется фоточувствительной матрицей 9, соединенной USB кабелем 10 с ПК 11. На Рисунке 5.24 показан вид m -линий в поле зрения матрицы при освещении пленки SiO₂, нанесенной на кварцевую подложку, сходящимся ТЕ поляризованным монохроматическим пучком света.

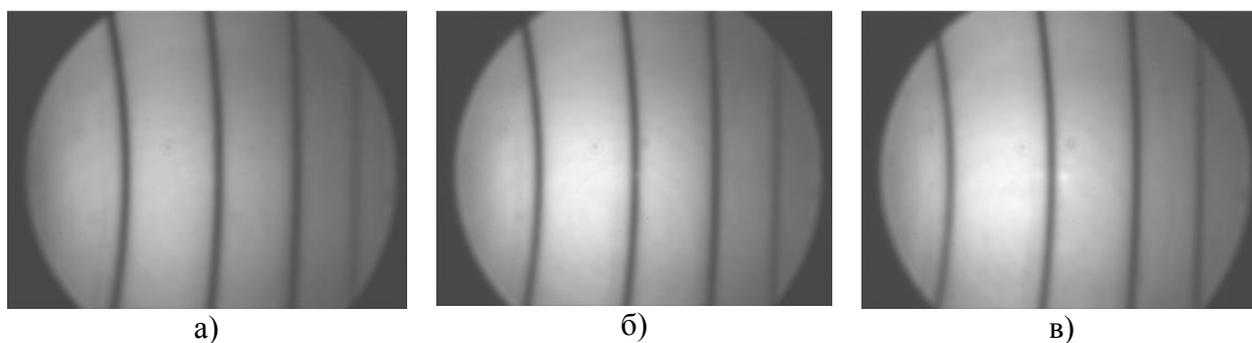


Рисунок 5.24 – Вид поля зрения CCD матрицы при освещении пленки SiO₂ сходящимся ТЕ поляризованным пучком света с длиной волны $\lambda = 675$ нм (а), 700 нм (б) и 725 нм (в)

Нормируя распределение интенсивности света на матрице на соответствующее распределение интенсивности в отсутствие образца, получаем распределение интенсивности света в поперечном сечении отраженного луча, см. Рисунок 5.25.

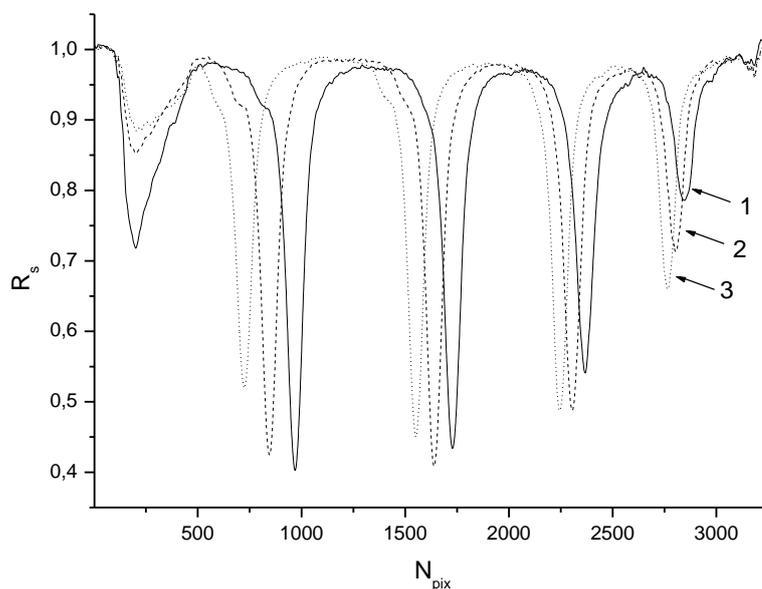
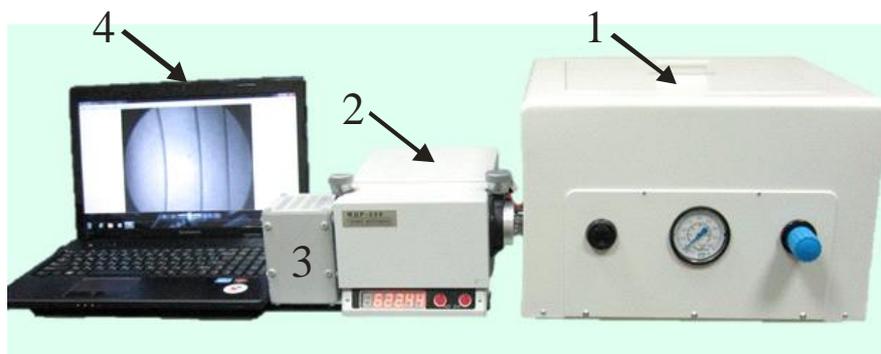


Рисунок 5.25 – Нормированное распределение интенсивности света в поперечном сечении отраженного луча. Смещение m -линий обусловлено зависимостью от λ модовых углов θ_m . $\lambda = 675$ нм (1), 700 нм (2), 725 нм (3). N_{pix} – номер пикселя фоточувствительной матрицы

Из измеренного распределения $R_s(N_{pix})$, представленного на Рисунке 5.25, определяется зависимость $R_s(\theta)$. После этого путем решения обратной задачи с использованием разработанных математических моделей и алгоритмов рассчитываются оптические параметры световедущей пленки.

Созданное спектроскопическое призмное устройство связи защищено патентом РФ на полезную модель. Внешний вид устройства дан на Рисунке 5.26, а на Рисунке 5.27 показан пользовательский интерфейс для регистрации и обработки угловых спектров отражения. Устройство не содержит движущихся деталей, что делает его простым и надежным в работе. Оно обеспечивает точность измерения n_f в диапазоне 1.30 – 1.95 на уровне $\pm 2 \times 10^{-4}$ и точность измерения H_f на уровне $\pm 1\%$.

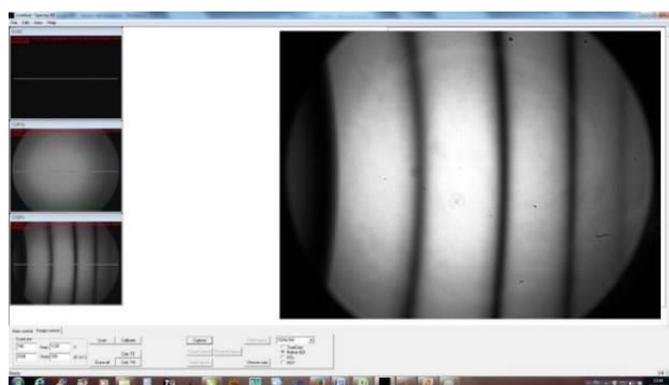


a)

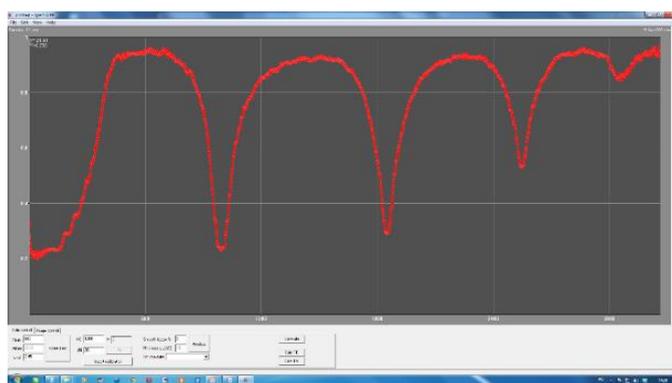


б)

Рисунок 5.26 – (а) Внешний вид спектроскопического призмного устройства связи. 1 – оптический блок, 2 – монохроматор, 3 - источник света (галогеновая лампа 50 Вт), 4 – ПК.
 (б) Патент на полезную модель № 121590 «Спектроскопический рефрактометр-профилометр для измерения показателя преломления и толщины тонкопленочных структур»



a)



б)

Рисунок 5.27 – Пользовательский интерфейс спектроскопического призмного устройства связи для регистрации (а) и обработки (б) распределения интенсивности света в поперечном сечении пучка, отраженного от исследуемого образца

Призмное устройство связи было представлено на XVIII Московском международном салоне изобретений и инновационных технологий «Архимед-2015», где получило два диплома и бронзовую медаль, Рисунок 5.28.



Рисунок 5.28 — Награды XVIII Московского международного салона изобретений и инновационных технологий «Архимед-2015» за разработку «Спектроскопическое призмное устройство связи для измерения толщины и показателя преломления диэлектрических пленок»

Метод призмного возбуждения волноводных мод может быть использован не только для определения оптических свойств полимерных пленок, но и пленок из других материалов. В частности, в работе [388] с использованием этого метода были определены показатели преломления n пленок из сложных фторидов BaY_2F_8 , CaY_2F_8 , SrY_2F_8 , $MgBaF_4$, полученных электронно – лучевым испарением в вакууме. Показано, что их показатель преломления лежит в пределах $n = 1.248 – 1.264$, что позволяет использовать такие материалы в качестве подложек для формирования на них интегрально – оптических волноводов из аморфных перфторированных полимеров, обладающих рекордно низким показателем преломления $n = 1.29 – 1.31$.

Заключение к Главе 5

Создан спектроскопический рефрактометр для измерения показателя преломления жидких и твердых сред на любой наперед заданной длине волны в УФ, видимой и ближней ИК областях спектра, в том числе в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 850, 1300 и 1550 нм. Точность измерения показателя преломления на рефрактометре составляет $\pm 1 \times 10^{-4}$. Разработка защищена патентом РФ на полезную модель [350]. Разработаны спектроскопические методы измерения и соответствующие алгоритмы. С использованием созданного рефрактометра, оснащенного InGaAs CCD камерой, измерены показатели преломления и дисперсия ряда новых акриловых мономеров, обладающих высокой степенью фторирования, в спектральном диапазоне 1300 – 1600 нм.

Предложен метод одновременного измерения показателя преломления, коэффициента экстинкции и толщины пленок с использованием призмного устройства связи в геометрии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), принимающий во внимание толщину зазора между измерительной призмой и световедущей пленкой, а также угловую расходимость зондирующего лазерного пучка.

Впервые предложен количественный критерий «слабой» и «сильной» связи при резонансном возбуждении ТЕ и ТМ волноводных мод в световедущей пленке методом призмы в геометрии НПВО. Установлено, что в случае «слабой» связи, когда затухание волноводной моды определяется, в основном, поглощением в пленке, наибольшую глубину m – линий имеют моды высокого порядка, которые наименее локализованы в пленке. В случае сильной связи, когда затухание волноводной моды определяется, в основном, излучением в призму, наибольшую глубину имеют m – линии мод низкого порядка. В общем случае, когда для низших мод реализуется случай слабой связи, а для мод высокого порядка случай сильной связи, глубина m – линий сначала возрастает, а затем убывает с ростом номера моды.

Предложен новый метод измерения распределения показателя преломления по толщине световедущей пленки, который справедлив для произвольной формы модуляции $n_f(z)$ в пределе слабого градиента $\Delta n_f(z)/n_f \ll 1$, где n_f – среднее значение показателя преломления пленки, $\Delta n_f(z)$ – амплитуда его модуляция.

Впервые экспериментально продемонстрировано, что с использованием призмного устройства связи можно определять оптические параметры многослойных тонкопленочных структур, когда число слоев в структуре больше десяти.

Создано спектроскопическое призмное устройство связи для измерения толщины и оптических постоянных световедущих пленок и многослойных тонкопленочных структур. Разработка защищена патентом РФ на полезную модель [385].

На основании изложенных в Главе 5 результатов формулируются следующие положения, выносимые на защиту.

1. Спектроскопическая рефрактометрия позволяет измерять показатель преломления и материальную дисперсию вещества на любой длине волны в диапазоне 400 - 1600 нм с точностью $\pm 1 \times 10^{-4}$. Такая точность обеспечивается путем освещения образца монохроматическим светом со спектральной шириной $\Delta\lambda < 2$ нм от монохроматора посредством многожильного волоконно-оптического кабеля.

2. Метод призмного возбуждения волноводных мод, принимающий во внимание толщину зазора между измерительной призмой и пленкой и угловую расходимость зондирующего лазерного луча, позволяет определять показатель преломления, материальную дисперсию, коэффициент экстинкции и толщину неоднородных по толщине световедущих пленок и тонкопленочных световедущих структур с количеством слоев более десяти.

Приложение к Главе 5

Выражения для коэффициентов a_m , b_m , и c_m , входящих в формулу (5.11) и зависящих от параметров световедущей слоистой структуры, имеют вид [368]

$$\begin{aligned}
 a_m &= \frac{2k_{mz}\gamma_m^{\text{II}}}{k^2(\varepsilon_p - \varepsilon_i)}, \\
 b_m &= \frac{\left(|\gamma_m^{\text{III}}|^2 - (\gamma_m^{\text{II}})^2\right) \text{ctg}\left(|\gamma_m^{\text{III}}|H_f\right) + 2\gamma_m^{\text{II}}|\gamma_m^{\text{III}}|}{k^2(\varepsilon_f' - \varepsilon_i)^2} \frac{\gamma_m^{\text{II}}}{|\gamma_m^{\text{III}}|} + \frac{\gamma_m^{\text{II}}H_f}{(\varepsilon_f' - \varepsilon_i)\sin^2\left(|\gamma_m^{\text{III}}|H_f\right)}, \\
 c_m &= \frac{2k_{my}}{k^2(\varepsilon_f' - \varepsilon_i)} \left[2 + \text{ctg}\left(|\gamma_m^{\text{III}}|H_f\right) \left(\frac{|\gamma_m^{\text{III}}|}{\gamma_m^{\text{II}}} - \frac{\gamma_m^{\text{II}}}{|\gamma_m^{\text{III}}|} + \frac{2\gamma_m^{\text{II}}H_f}{\sin\left(2|\gamma_m^{\text{III}}|H_f\right)} \right) \right],
 \end{aligned} \tag{5.35}$$

где $k_{my} = kN_p \sin \theta_m$, $\gamma_m^{\text{II}} = |k_{my}^2 - k^2\varepsilon_i|^{1/2}$, $|\gamma_m^{\text{III}}| = |k_{my}^2 - k^2\varepsilon_f'|^{1/2}$. Отметим, что a_m , b_m , c_m не зависят от коэффициента экстинкции в пленке и величины зазора между пленкой и призмой, см. Рисунок 5.11.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследований по теме диссертации, которые были выполнены автором в Институте проблем лазерных и информационных технологий РАН (в настоящее время Институт фотонных технологий РАН, структурное подразделение ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН) в период с 2000 по 2023 г., были получены следующие основные результаты:

1. Методом сверхвысокого давления (10 – 16 тыс. атм.) при температуре 100 – 170 °С синтезированы новые, не описанные ранее, аморфные перфторированные сополимеры диоксоланов и виниловых эфиров с молярной концентрацией эфира от 0 до 100%. Сополимеры обладают высокой оптической прозрачностью в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 850, 1300 и 1550 нм, низким показателем преломления ($n = 1.295 - 1.330$) и низкой материальной дисперсией $dn/d\lambda \approx -1 \times 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$. Они способны к пленкообразованию и могут быть использованы для создания оптических волноводов. Данный результат имеет практическое значение, поскольку расширяет список аморфных перфторполимеров, ассортимент которых в настоящее время весьма ограничен.
2. В процессе синтеза сополимеров из перфторированных диоксоланов и виниловых эфиров могут происходить побочные химические реакции, например, раскрытие диоксоланового кольца. Последующее взаимодействие продуктов этих реакций с молекулами воды (например, с влагой в воздухе) ведет к образованию карбоксильных заместителей -COOH в макромолекуле, уменьшению степени фторирования и, как следствие, к увеличению коэффициента экстинкции полимера. Экспериментально показано, что обработка сополимеров дифторидом ксенона позволяет увеличить их оптическую прозрачность в ближнем ИК диапазоне длин волн за счет уменьшения количества карбоксильных групп и повышения степени фторирования полимера.
3. Показано, что полимеризация альфа-фторакриловых мономеров $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{R}_f$, где R_f – перфторированный радикал, имеющих степень фторирования 83.3 – 90.9% и обладающих высокой оптической прозрачностью в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 850, 1300 и 1550 нм, может быть инициирована лазерным излучением с длиной волны $\lambda \leq 260 \text{ нм}$ без использования инициаторов. В процессе превращения мономера в полимер коэффициент поглощения композиции в УФ диапазоне уменьшается (эффект просветления), при этом увеличивается глубина проникновения излучения в композицию. Увеличение глубины проникновения УФ излучения позволяет формировать полимерные волноводы с большим аспектным отношением.

4. Экспериментально установлено, что под действием лазерного излучения видимого диапазона показатель преломления n акриловых полимеров с ковалентно присоединенными фторсодержащими хромофорами в боковой цепи уменьшается, что обусловлено необратимой фотодеструкцией хромофоров. Изменение показателя преломления достигает $\Delta n = 0.02 - 0.03$, что достаточно для создания одномодовых волноводов, работающих в телекоммуникационном С – диапазоне длин волн 1530 – 1565 нм. На основе этого эффекта предложен новый метод лазерного формирования волноводов в электрооптических полимерах и изготовлены элементы интегрально – оптических устройств: одномодовые волноводы, волноводные разветвители, интерферометры Маха-Цендера. Практическое значение этого результата состоит в том, что предложенный метод является одноступенчатым и простым, поскольку он не предполагает удаления полимерного материала путем жидкофазного или реактивного ионного травления. Метод может использоваться для создания высокоскоростных полимерных оптических модуляторов для радиофотоники.

5. Экспериментально продемонстрировано, что под действием интерферирующих пучков гелий-кадмиевого лазера с длиной волны 325 нм в одномодовых волноводах, изготовленных из фторакрилатов, могут быть сформированы аподизированные брэгговские решетки показателя преломления с периодом $d \approx 0.53$ мкм и амплитудой $\Delta n \approx 3 - 4 \times 10^{-4}$. Это позволяет создавать узкополосные частотно – селективные волноводные фильтры с близкой к прямоугольной формой полосы отражения/пропускания без боковых лепестков, спектральной шириной 0.4 нм и коэффициентом отражения $R > 98\%$. Такие фильтры могут использоваться для мультиплексирования и демультиплексирования сигналов в высокоскоростных волоконно – оптических линиях связи (ВОЛС) с многоволновым уплотнением каналов.

6. Теоретически предсказано, что оптические импульсы распространяются через волновод с бигармонической брэгговской решеткой, обладающей синусоидально – модулированной амплитудой и фазовыми сдвигами, без искажения формы, но с задержкой во времени, зависящей от амплитуды и длины решетки. Это позволяет использовать бигармонические решетки для создания оптических мультиплексоров-демультиплексоров для высокоскоростных ВОЛС, а также в качестве оптических линий задержки для радиофотоники.

7. Разработан метод контактной УФ фотолитографии, позволяющий формировать полимерные волноводы непосредственно из жидких, способных к фотополимеризации композиций на основе фторсодержащих акрилатов. При использовании актинического

излучения с длиной волны 250 – 280 нм на печатной плате FR-4 сформированы массивы волноводов с плотностью упаковки 625 шт./см, что в два раза превосходит плотность упаковки волноводов в оптической шине «Green Optical Link», разработанной фирмой IBM. Впервые в России с использованием фторсодержащих акрилатов изготовлен макетный образец оптоэлектронной печатной платы, включающей как электрическую шину передачи данных на основе металлических проводников, так и оптическую шину на основе массивов полимерных волноводов, интегрированных в плату. Данный результат может быть использован при создании ЭВМ повышенной производительности.

8. Предложен метод призмного возбуждения волноводных мод для измерения оптических параметров световедущих пленок, принимающий во внимание толщину оптического зазора между измерительной призмой и пленкой, а также угловую расходимость зондирующего лазерного пучка. Метод позволяет определять показатель преломления, материальную дисперсию, коэффициент экстинкции и толщину полимерных пленок как в случае «слабой», так и в случае «сильной» связи. Разработанный метод и созданные соответствующие алгоритмы пригодны для анализа анизотропных и неоднородных по толщине пленок. Данные алгоритмы были реализованы в созданном спектроскопическом призмном устройстве связи. Разработка защищена патентом РФ.

9. Предложен количественный критерий «сильной» и «слабой» связи при резонансном возбуждении волноводных мод в световедущих пленках с помощью призмы связи. В случае «слабой» связи, когда длина пробега волноводной моды определяется, в основном, поглощением в пленке, глубина m – линий возрастает с увеличением номера моды. В случае «сильной» связи, когда, длина пробега волноводной моды определяется, в основном, потерями за счет излучения в призму, глубина m – линий убывает с увеличением номера моды. В промежуточном случае глубина m – линий сначала возрастает, а затем убывает с увеличением номера волноводной моды. Использование данного критерия позволяет повысить точность определения параметров полимерных пленок с использованием призмного устройства связи.

10. Разработаны спектроскопические методы измерения показателя преломления жидких мономеров, композиций и объемных полимерных материалов в широком диапазоне длин волн от 400 до 1600 нм, которые были реализованы в созданном спектроскопическом рефрактометре. Разработка защищена патентом РФ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Эту диссертацию я посвящаю моей супруге Соколовой Галине Николаевне, проявившей большое терпение и оказавшей мне всемерную поддержку в период написания рукописи, а также моим дочерям Евгении и Ирине, любовь к которым давала мне силы и вдохновляла на завершение этой работы.

Глубокую и искреннюю благодарность выражаю моему научному консультанту и соавтору Академику В.Я. Панченко, с которым меня связывают многие годы совместной научной работы.

Глубокую благодарность выражаю Академику В.Б. Бетелину за активную поддержку концепции развития высокоскоростных оптических межсоединений для микропроцессорных вычислительных систем и плодотворные обсуждения.

Выражаю благодарность моим соавторам Академику В.М. Бузнику, чл.-корр. РАН А.П. Шкуринову А.С. Ахманову, И.М. Ашарчуку, О.И. Баум, В.Э. Бойко, В.Н. Глебову, И.О. Горячуку, С.М. Игумнову, М.С. Китаю, А.А. Маковецкому, А.М. Малютину, Н.В. Марусину, Г.В. Мишакову, С.И. Молчановой, М.М. Назарову, Е.В. Полунину, А.Г. Савельеву, Е.В. Хайдукову, К.В. Хайдукову, А.И. Худобенко.

Выражаю глубокую признательность всем коллегам, с которыми мне посчастливилось вместе работать на разных этапах исследований:

сотрудникам ИПЛИТ РАН и ИФТ РАН А.И. Бондаренко, Ф.В. Лебедеву, О.А. Новодворскому, В.П. Якунину, О.И. Баум, Н.В. Минаеву, А.И. Омельченко, В.К. Попову, А.П. Свиридову, В.А. Семчишену, В.А. Ульянову, М.Ю. Цветкову;

сотрудникам ИОХ РАН Е.В. Полунину, А.А. Ярошу, Ю.Е. Погодиной, И.В. Заварзину;

сотрудникам ИНЭОС РАН С.М. Игумнову, А.А. Тютюнову, В.Э. Бойко, А.В. Синько, Н.К. Давыдовой, В.Н. Сергееву;

сотруднику ИРЭ РАН А.А. Маковецкому;

сотрудникам ИПФ РАН Н.М. Битюрину, А.В. Пикулину.

Выражаю глубокую признательность моим белорусским коллегам А.Б. Сотскому и А.В. Хомченко, общение с которыми привело к появлению новых научных идей и интересных задач в области фотоники.

Глубокую благодарность выражаю С.И. Молчановой за многогранную поддержку, а также помощь в оформлении диссертации.

Искренне признателен д.ф.-м.н. А.П. Свиридову и д.ф.-м.н. В.К. Попову за ценные советы и замечания при работе над рукописью.

Значительная часть проведенных исследований была выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований и Российского Научного Фонда.

Литература

1. Miller S.E. Integrated Optics: An Introduction // The Bell System Technical Journal. — 1969. — V. 48. — № 7. — P. 2059.
2. Introduction to Integrated Optics. Barnoski, Michael (Ed.), 1974. Введение в интегральную оптику: Пер с англ. / Под ред. М. Барноски. — М.: Мир, 1977. — 367 с.
3. Гончаренко А.М., Редько В.П. Введение в интегральную оптику. Минск, Наука и техника. — 1975. — 148 с.
4. Kogelnik H. An introduction to integrated optics // IEEE Transactions on microwave theory and techniques. — 1975. — V. MTT-23. — № 1. — P. 2.
5. Киселев В.А., Прохоров А.М. Оптические процессы в тонкопленочных лазерах и волноводах с произвольным распределением показателя преломления // Квантовая электроника. — 1977. — Т. 4. - № 3. — С. 544.
6. Интегральная оптика: Пер. с англ. / Под ред. Т. Тамира. — М.: Мир. — 1978. — 344 с.
7. Клэр Ж.Ж. Введение в интегральную оптику / Под ред. В.К. Соколова. — М.: Сов. радио. — 1980. — 101 с.
8. Леонов Е.И. Интегральная оптика. М.: Знание — 1980. — 64 с.
9. Хансперджер Р. Интегральная оптика: Теория и технология / Пер. с англ. — М.: Мир, 1985. — 379 с.
10. Lee D.L. Electromagnetic Principles of Integrated Optics. John Wiley & Sons, Inc. — 1986. — 331 p.
11. Integrated Optical Circuits and Components: Design and Applications / Edited by L.D. Hutchenson. Marcel Dekker, 1987.
12. Солимено С., Крозиньяни Б., Ди Порто П. Дифракция и волноводное распространение оптического излучения. М.: Мир. — 1989. — 664 с.
13. Семенов А.С., Смирнов В.Л., Шмалько А.В. Интегральная оптика для систем передачи и обработки информации. М: Радио и связь. — 1990. — 224 с.
14. Золотов Е.М. Интегральная оптика. Физическая энциклопедия. Гл. ред. А.М. Прохоров. — М.: Советская энциклопедия. — 1990. — 704 с.
15. Сычугов В.А. Волноводные гофрированные структуры в интегральной и волоконной оптике. М: Наука. — 1991. — 195 с.

16. Marz R. *Integrated Optics: Design and Modeling*. Artech House Publishers. — 1995. — 336 p.
17. Lifante G. *Integrated Photonics: Fundamentals*. John Wiley & Sons. — 2003. — 200 p.
18. *Encyclopedic handbook of Integrated Optics*. Eds. by Iga K., Kokubun Y. / Taylor & Francis Group, LLC. 2006.
19. Никоноров Н.В., Шандаров С.М. *Волноводная фотоника*. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет ИТМО. — 2008. — 143 с.
20. Игнатъев А.И., Киселев С.С., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Рохмин А.С. *Материалы и технологии интегральной и волоконной оптики*. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет ИТМО. — 2009. — 78 с.
21. Сидоров А.И., Никоноров Н.В. *Материалы и технологии интегральной оптики*. Санкт-Петербургский государственный университет ИТМО. — 2009. — 107 с.
22. Паранин В.Д., Матюнин С.А. *Элементы и устройства интегральной оптоэлектроники / Самарский государственный аэрокосмический университет им. С.П. Королева (нац. исслед. университет)*. Самара, 2012. — 347 с.
23. Кирчанов В.С. *Физические основы нанотехнологий фотоники и оптоинформатики*. Пермь. Изд-во Перм. нац. иссл. политех. ун-та. — 2019. — С. 221.
24. Зеленовский П.С. *Основы интегральной и волоконной оптики*. Екатеринбург: Издательство Уральского университета. — 2019. — 136 с.
25. Ironside C. *Semiconductor Integrated Optics for Switching Light*. San Rafael: Morgan & Claypool Publishers. — 2021. — 75 с.
26. Righini G., Ferrari M. *Integrated Optics: From Fundamentals to Recent Advances*. Institution of Engineering & T. — 2021 г. — 600 p.
27. Ives J.T., Reichert W.M. *Polymer Thin Film Integrated Optics: Fabrication and Characterization of Polystyrene Waveguides // Journal of Applied Polymer Science*. — 1988. - V. 36. — P. 429.
28. *Polymers for Lightwave and Integrated Optics: Technology and Applications (Optical Science and Engineering) / Edited by L.A. Hornak, Materials and Manufacturing Processes*. — CRC Press, 1992. - P. 768.
29. Sharma S.K., Misra S.C.K., Tripathi K.N. *Polymer optical waveguide based on integrated optics // Optik*. — 2003. — V. 114. - № 3. — P. 106.

30. Gaur S.Sh., Ghawana K., Sharma V.K., Tripathi K.N. Dye-doped polymeric waveguides for integrated optics // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* – 2004. – V. 6. – P. 312.
31. Серова В.Н. Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров. Казань: КГТУ. — 2010. — 540 с.
32. Sagmeister M., Lamprecht B., Kraker E., Kostler S., Ribitsch V., Galler N., Ditlbacher H., Krenn J.R., Ungerbock B., Abel T., Mayr T. Screen-printed polymer waveguides for integrated optics // *Appl. Phys. B.* – 2013. – V. 111. – P. 647.
33. Resnick P.R. Amorphous copolymers of two fluorinated ring monomers. US Patent No. 5,276,121. Date of Patent: Jan. 4, 1994.
34. Eldada L., Shacklette L.W. Advances in polymer integrated optics // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics.* — 2000. — V. 6. — № 1. — P. 54.
35. Zhou M. Low-loss polymeric materials for passive waveguide components in fiber optical telecommunication // *Optical Engineering.* – 2002. – V. 41(7) – P. 1631.
36. Eldada L. Polymer integrated optics: promise vs. practicality // *Proceedings of SPIE.* – 2002. - V. 4642. - P. 11.
37. Oh M.C., Kim K.J., Chu W.S., Kim J.W., Seo J.K., Noh Y.O., Lee H.J. Integrated photonic devices incorporating low-loss fluorinated polymer materials // *Polymers.* — 2012. — V. 3. — P. 975.
38. Mizuno Y., Numata G., Kawa T., Lee H., Hayashi N., Nakamura K. Multimodal Interference in Perfluorinated Polymer Optical Fibers: Application to Ultrasensitive Strain and Temperature Sensing // *Ieice Trans. Electron.* — 2018. — V. 101. — P. 602.
39. Ando S. Optical Properties of Fluorinated Polyimides and Their Applications to Optical Components and Waveguide Circuits // *Journal of Photopolymer Science and Technology.* – 2004. – V. 17. – № 2. – P. 219.
40. Li G., Wang J., Guixian S., Jian X., Wang L., Zhao M. Synthesis and characterization of fluorinated crosslinkable poly(phthalazinone ether)s bearing tetrafluorostyrene groups for optical waveguides // *Polymer Journal.* – 2010. – V. 42. – P. 880.
41. Lee S.R., Kim M.R., Jo E.H., Yoon K.B. Synthesis of very low birefringence polymers using fluorinated macromers for polymeric waveguides // *High Performance Polymers.* – 2016. - V. 28(2). - P. 131.

42. Lee E.S., Kim S.M., Yi M.H., Ka J.W., Oh M.Ch. Coplanar Electrode Polymer Modulators Incorporating Fluorinated Polyimide Backbone Electro-Optic Polymer // *Photonics*. – 2020. - V. 7. – № 100. – P. 1.
43. Ameduri B. The Promising Future of Fluoropolymers // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2020. – V. 221. – № 8. - P. 1900573.
44. Tanio N., Koike Y. What is the most transparent polymer? // *Polymer Journal*. — 2000. — V. 32. — № 1. — P. 43.
45. Koike Y. Recent progress in high-speed polymer optical fiber // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* — 1998. — V. 315. — P. 247.
46. Ishigure T., Koike Y., Fleming J.W. Optimum index profile of the perfluorinated polymer-based GI polymer optical fiber and its dispersion properties // *Journal of Lightwave Technology*. — 2000. — V. 18. — № 2. — P. 178.
47. Groh W., Zimmermann A. What is the lowest refractive index of an organic polymer? // *Macromolecules*. — 1991. — V. 24. — № 25. — P. 6660.
48. Yang M.K., French R.H., Tokarsky E.W. Optical properties of TeflonAF amorphous fluoropolymers // *J. Micro/Nanolith. Mems Moems*. — 2008. — V. 7(3). — P. 033010-1.
49. Puts G.J., Crouse P., Ameduri B.M. Polytetrafluoroethylene: synthesis and characterization of the original extreme polymer // *Chem. Rev.* – 2019. – V. 119. - № 3. – P. 1763.
50. Groh W. Overtone absorption in macromolecules for polymer optical fibers // *Makromol. Chem.* – 1988. – V. 189. – P. 2861.
51. Khalifeh S. Polymers in organic electronics. Polymer selection for electronic, mechatronic & optoelectronic systems // ChemTec Publishing. Toronto. – 2020. – 606 p.
52. Fluorinated Polymers. – V. 2: Applications / Edited by B. Ameduri. – Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry. – 2017. – 396 p.
53. Коллективная монография «Фторполимерные материалы» / отв. ред. академик В.М. Бузник. – Томск: Изд-во НТЛ. – 2017. – 600 с.
54. Okamoto Y., Mikes F., Koike K., Koike Y. Amorphous perfluoropolymers. Chapter 16 in «Handbook of Fluoropolymer Science and Technology» / Ed. by D.W. Smith Jr., S.T. Iacono, S.S. Iyer. – John Wiley & Sons, New Jersey: Wiley. – 2014. – 646 p.

55. Allcock H.R. Fluorinated polyphosphazenes. Chapter 1 in Handbook of Fluoropolymer Science and Technology / Edited by D.W. Smith Jr., S.T. Iacono, S.S. Iyer. – Hoboken, New Jersey: Wiley. – 2014. – 646 p.
56. Drobny J.G. Technology of Fluoropolymers / Taylor & Francis Group, LLC, 2009.
57. Fluoropolymers 1. Synthesis. Topics in applied chemistry / Edited by Hougham G., Cassidy P.E., Johns K., Davidson T. – New York - Boston - Dordrecht - London - Moscow: Kluwer Academic Publishers. – 2002. – 330 p.
58. Fluoropolymers 2. Properties. Topics in applied chemistry / Edited by Hougham G., Watson T.J., Cassidy P.E., Johns K., Davidson T. – New York - Boston - Dordrecht - London - Moscow: Kluwer Academic Publishers. – 2002. – 408 p.
59. Resnick P.R., Buck W.H. Teflon AF amorphous fluoropolymers. Modern fluoropolymers / Ed. by J. Scheirs. – Chichester: Wiley. – 1997. – 615 p.
60. Dolui S., Kumar D., Banerjee S., Ameduri B. Well-defined fluorinated copolymers: current status and future perspectives // Accounts of Materials Research, American Chemical Society. – 2021. – V. 2 (4). – P. 242.
61. Guerre M., Lopez G., Ameduri B., Semsarilar M., Ladmiral V. Solution self-assembly of fluorinated polymers, an overview // Polymer Chemistry, Royal Society of Chemistry - RSC. – 2021. – V. 12 (27). – P. 3852.
62. Wang Y., Chen S., Sun H., Li W., Hu Ch., Ren K. Recent progresses in microfabricating perfluorinated polymers (Teflons) and the associated new applications in microfluidics // Microphysiol Syst. – 2018. – V. 2. – P. 6.
63. Ameduri B. Fluoropolymers: the right material for the right applications // Chemistry A European Journal. – 2018. – V. 24. – № 71. – P. 18830.
64. Teng H. Overview of the development of the fluoropolymer industry // Applied Sciences. – 2012. – V. 2. – P. 496.
65. Narita T. Invited review: Synthesis of novel fluorinated polymers: facile carbon– carbon bond formation aided by fluorine substituents // Polymer Journal. – 2011. – V. 43. – P. 497.
66. Tamaki K., Takase H., Eriyama Y., Ukachi T. Recent progress on polymer waveguide materials // Journal of Photopolymer Science and Technology. – 2003. – V. 16. – № 5. – P. 639.
67. Ma H., Jen A.K.Y., Dalton L.R. Polymer-based optical waveguides: materials, processing, and devices // Advanced materials. – 2002. – V. 14. – № 19. – P. 1339.

68. Mikes F., Yang Y., Teraoka I., Ishigure T., Koike Y., Okamoto Y. Synthesis and Characterization of an Amorphous Perfluoropolymer: Poly(perfluoro-2-methylene-4-methyl-1,3-dioxolane) // *Macromolecules*. – 2005. – V. 38. – P. 4237.
69. Zuo H., Yu S., Gu T., Hu J. Low loss, flexible single-mode polymer photonics // *Optics Express*. – 2019. – V. 27. – № 8. – P. 11152.
70. Lee E.S., Chun K.W., Jin J., Oh M.C. Frequency Response of Thermo-Optic Phase Modulators Based on Fluorinated Polyimide Polymer Waveguide // *Polymers*. – 2022. – V. 14. – P. 2186.
71. Kim S., Suzuki K., Sugie A., Yoshida H., Yoshida M., Suzuki Y. Effect of end group of amorphous perfluoro-polymer electrets on electron trapping // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2018. – V. 19. – № 1. – P. 486.
72. Ivanov A.A., Belov N.A. Fluorinated polymers: evaluation and characterization of structure and composition // *Journal of Advanced Materials and Technologies*. - 2021. - V. 6. - № 2. – P. 144.
73. Feiring A.E., Crawford M.K., Farnham W.B., Feldman J., French R.H., Junk C.P., Leffew K.W., Petrov V.A., Qiu W., Schadt F.L., Tran H.V., Zumsteg F.C. New Amorphous Fluoropolymers of Tetrafluoroethylene with Fluorinated and Non-Fluorinated Tricyclonones. Semiconductor Photoresists for Imaging at 157 and 193 nm // *Macromolecules*. – 2006. – V. 39. – № 9. – P. 3252.
74. Vitale A., Bongiovanni R., Ameduri B. Fluorinated Oligomers and Polymers in Photopolymerization // *Chemical Reviews*. – 2015. – V. 115. – № 16. – P. 8835.
75. Zhang Q., Wang Q. Synthesis and performance of novel fluorinated acrylate polymers: preparation and reactivity of short perfluoroalkyl group containing monomers // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – V. 53. – № 19. – P. 8026.
76. Vasilopoulou M., Douvas A.M., Palilis L.C., Bayiati P., Alexandropoulos D., Stathopoulos N.A., Argitis P. Highly transparent partially fluorinated methacrylate polymers for optical waveguides // *Microelectronic Engineering*. – 2009. – V. 86. – P. 1142.
77. Fei X., Hu J., Zhang H., Sha P., Piao J., Cui Z., Zhang D. Synthesis of crosslinkable fluorinated polyesters for optical waveguide devices // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. – 2007. – V. 45. – P. 5923.
78. Lee K-S., Lee J-S. Synthesis of highly fluorinated poly(arylene ether sulfide) for polymeric optical waveguides // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 4519.

79. Kuwana Y., Takenobu S., Takayama K., Morizawa Y. High-performance and low-cost optical waveguide module made of perfluoropolymer // Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd. – 2006. – V. 56. – P. 35.
80. Kim E., Cho S.Y., Yeu D.-M., Shin S-Y. Low optical loss perfluorinated methacrylates for a single-mode polymer waveguide // Chem. Mater. – 2005. – V. 17. – P. 962.
81. Kuang C. S., Yeeb W. Y., Shaari S. Optimized curing process for perfluorinated acrylic polymer optical waveguide // Science and Technology of Advanced Materials. – 2005. – V. 6. – P. 383.
82. Miyadera N., Kuroda T., Takahashi T., Yamamoto R., Yamaguchi M., Yagi S., Koibuchi S. Fluorinated polyimides and its application to optical waveguides // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2003. – V. 406. – P. 39.
83. Feiring A.E., Wonchoba E.R., Fischel B.E., Thieu T.V., Nassirpour M.R. Amorphous fluoropolymers from tetrafluoroethylene and bulky vinyl esters or vinyl ethers // Journal of Fluorine Chemistry. – 2002. – V. 118. – P. 95.
84. Ishigure T., Koike Y. Novel photonics polymers in high-speed telecommunication // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. – 2000. – V. 353. – P. 451.
85. Han K., Lee H-J., Rhee T.H. Low-loss passive polymer waveguides by using chlorofluorinated polyimides // Journal of Applied Polymer Science. – 1999. – V. 74. – P. 107.
86. Han K., Kim D.B., Jang W.H., Rhee T.H. Chloro-fluorinated polyimides for low loss optical waveguides application // Jpn. J. Appl. Phys. – 1999. – V. 38. – P. L1249.
87. Günther A., Rezem M., Rahlves M., Reithmeier E., Roth B. Optical coupling structures for integrated polymer photonics // DGaO Proceedings. – 2016 - № 0287-2016-A015-3.
88. Kuwana Y., Takenobu S., Takayama K., Morizawa Y. Perfluoropolymer optical waveguides with low propagation loss and high reliability // Proc. of SPIE. – 2006. – V. 6331. – P. 63310P-1.
89. Takenobu S., Morizawa Y. Long spiral optical waveguides using ultra low loss perfluorinated polymer for optical interconnect // OSA/OFC/NFOEC 2009. JThA24.pdf. DOI:10.1364/NFOEC.2009.JThA24.
90. Kang J-W., Kim J-P., Lee J-S., K. J-J. Low-loss polymer optical waveguides using fluorinated poly(arylene ether sulfides and sulfones) // Proceedings of SPIE. – 2002. – V. 4805. – P. 9.

91. Kang J.W., Kim J.P., Lee W.Y., Kim J.S., Lee J.S., Kim J.J. Low-loss polymer optical waveguides with high thermal stability // Symposium BB – Organic Optoelectronic Materials, Processing and Devices. – 2001. – BB4.8.
92. Harmon J., Noren G. K. Optical Polymers: Fibers and Waveguides // ACS Symposium Series. – 2001. – № 795.
93. Norwood R. A., Blomquist R., Eldada L., Glass C., Poga C., Shacklette L.W., Xu B., Yin S., Yardley J. T. Polymer integrated optical devices for telecommunications applications // Proceedings of SPIE. – 1998. – V. 3281. – P. 2.
94. US Patent No. 10766990. B2. Tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene copolymers including perfluoroalkoxyalkyl pendant groups and methods of making and using the same. Duchesne D., Hintzer K., Kaspar H., Lochhaas K.H., Nelson P.M., Schrooten J.C., Weilandt K.D., Zipplies T.C. 08.09.2020.
95. US Patent No. 10593540. PVDF-TrFE co-polymer having improved ferroelectric properties, methods of making a PVDF-TrFE co-polymer having improved ferroelectric properties and methods of changing the end group of a PVDF-TrFE co-polymer. Nilsson J., Brox-Nilsen C. 17.03.2020.
96. US Patent No. 10,323,142. Perfluoroelastomeric compositions comprising oxazoles. Aoki T., Fukushi T., Suzuki Y., Usami N. 18.06.2019.
97. US Patent No. 9260553B2. Highly fluorinated polymers. Hintzer K., Kaspar H., Koenigsmann H., Traunspurger H., Zipplies T.C. 16.02.2016.
98. EP 2 722 350 A1. Amorphous fluorinated polymer. Avataneo M., Veneorini A. 23.04.2014.
99. US Patent No. 8207235B2. Process for stabilizing fluoropolymer having ion exchange groups. Arcella V., Cirillo L., Ghielmi A., Merlo L., Millefanti S. 26.06.2012.
100. US Patent No. 7199199B2. Pefluorinated polymers. Apostolo M., Triulzi F., Arcella V. 03.04.2007.
101. US Patent No. 6936668 B2. Amorphous perfluorinated copolymers. Apostolo M., Triulzi F., Arcella V., Tortelli V., Calini P. 30.08.2005.
102. US Patent No. 6726840 B1. Membranes of (per)fluorinated amorphous polymers. Arcella V., Gordano A., Maccone P., Drioli E. 27.04.2004.
103. US Patent No. 0024155 A1. Fluoropolymer. Hintzer K., Kaulbach R., Kloos F., Schwertfeger W. 05.02.2004.

104. EP 1469015 A1. Amorphous perfluorinated copolymers. Arcella V., Apostolo M., Triulzi F. 08.04.2004.
105. US Patent No. 6469116 B2. Amorphous fluoropolymer manufactured articles. Maccone P., Arcella V., Grippaldi G., Drioli E. 22.10.2002.
106. US Patent No. 2002/0183459 A1. Amorphous (per) fluorinated polymers. Tortelli V., Calini P. 05.12.2002.
107. EP 1256592 A1. Amorphous perfluorinated copolymers. Triulzi F., Arcella V., Tortelli V., Calini P. 13.11.2002.
108. US Patent No. 7091295 B2. Amorphous perfluorinated polymers. Arcella V., Apostolo M., Triulzi F. Aug. 15, 2006.
109. EP 1256591 A1. Amorphous (per)fluorinated polymers. Tortelli V., Calini P. 13.11.2002.
110. US Patent No. 5883177. Amorphous perfluoropolymers. Colaianna P., Brinati G., Arcella V. 16.03.1999.
111. EP 0925314 B1. Amorphous fluoropolymer containing perfluoro(ethyl vinyl ether). Brothers P.D., Morgan R.A. 11.09.1997.
112. US Patent No. 5495028. Perfluorodioxole, the preparation process thereof, and homopolymers and copolymers obtained therefrom. Navarrini W., Tortelli V., Colaianna P., Abusleme J.A. 27 Feb. 1996.
113. Ямпольский Ю.П. Аморфные перфторированные мембранные материалы: структура, свойства и применение // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII. – № 3. – С. 123.
114. Zubia J., Arrue J. Plastic optical fibers: An introduction to their technological processes and applications // Optical fiber technology. – 2001. – V. 7. – P. 101. doi:10.1006 / ofte.2000.0355.
115. Koike Y., Koike K. Progress in low-loss and high-bandwidth plastic optical fibers // J. of Polymer Science: Part B: Polymer Physics - 2011, V. 49. – P. 2.
116. Azkune M., Ortega-Gomez A., Ayesta I., Zubia J. Refractive-index profile reconstruction in graded-index polymer optical fibers using Raman spectroscopy // Materials. – 2020. – V. 13. – P. 2251.
117. Lethien C., Loyez C., Vilcot J.P., Rolland N., Rolland P.A. Exploit the bandwidth capacities of the perfluorinated graded index polymer optical fiber for multi-services distribution // Polymers. – 2011. – V. 3. – № 3. - P. 1006.

118. Yoshimura R., Hikita M., Tomaru S., Imamura S. Low-loss polymeric optical waveguides fabricated with deuterated polyfluoromethacrylate // *Journal of Lightwave Technology*. 1998. - V. 16. - № 6. – P. 1030.
119. Zhang H., Weber S.G. Teflon AF Materials // *Top. Curr. Chem.* – 2012. – V. 308. – P. 307.
120. Gangal S.V., Brothers P.D. Perfluorinated polymers, tetrafluoroethylene–perfluorodioxole copolymers // *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons, Inc. – 2010. – V. 3. – P. 418.
121. Resnick P.R., Buck W.H. Teflon AF: a family of amorphous fluoropolymers with extraordinary properties // Chapter 2 in «*Fluoropolymers 2: Properties*». Ed. by Hougham et al. – Plenum Press: New York. – 1999. – P. 25.
122. Eldada L., Blomquist R., Shacklette L.W. McFarland M.J. High-performance polymeric componentry for telecom and datacom applications // *Opt. Eng.* – 2000. – V. 39, № 3. – P. 596.
123. Eldada L., Xu C., Stengel K.M.T., Shacklette L.W., Yardley J.T. Laser-fabricated low-loss single-mode raised-rib waveguiding devices in polymers // *Journal of Lightwave Technology*. – 1996. – V. 14. – № 7. – P. 1704.
124. Liang J., Toussaere E., Hierle R., Levenson R., Zyss J., Ochs A.V., Rousseau A., Boutevin B. Low loss, low refractive index fluorinated self-crosslinking polymer waveguides for optical applications // *Optical materials*. – 1998. – V. 9. – P. 230.
125. Wang L., Yuan Q.L., Wu S.S. Preparation and surface properties of fluorinated acrylates copolymers // *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. – 2010. – V. 49. – P. 920.
126. Fan D., Li Z., Ye H., Yuan J. Study on emulsion polymerization of fluorinated acrylate and its application // *Advanced Materials Research Vols.* – 2012. – V. 518-523. – P 619.
127. Castelvetro V., Aglietto M., Ciardelli F., Chiantore O., Lazzari M., Toniolo L. Structure control, coating properties, and durability of fluorinated acrylic-based polymers // *Journal of Coatings Technology*. – 2002. – V. 74. – P. 57.
128. Alyamac E., Soucek M.D. Acrylate-based fluorinated copolymers for high-solids coatings // *Progress in Organic Coatings*. – 2011. – V. 71. – P. 213.
129. US Patent No. 2010/0147191 A1. Fluorine-containing acrylate. Sakano Y., Koike N., Kishita H. Jun. 17, 2010.

130. Kim H.J., Kim K., Chin I.-J. Synthesis and characterization of methacrylate-based UV-crosslinkable copolymers for polymeric optical waveguides // *Molecular crystals and liquid crystals*. – 2007. – V. 463. – No. 1. – P. 101.
131. Yao W., Li Y., Huang X. Fluorinated poly(meth)acrylate: Synthesis and properties // *Polymer*. – 2014. – V. 55. – P. 6197.
132. Garcia P.L., Rivela C.B., Gibilisco R.G., Salgado S., Wiesen P., Teruel M.A., Blanco M.B. Degradation of a series of fluorinated acrylates and methacrylates initiated by OH radicals at different temperatures // *RSC Advances*. – 2020. – V. 10. – P. 4264.
133. Zhang C., Xu T., Bao Z., Chen L. Synthesis and characterization of fluorinated polyacrylate latex emulsified with novel surfactants // *Designed Monomers and Polymers*. – 2017. – V. 20. – № 1. – P. 118.
134. Discekici E.H., Anastasaki A., Kaminker R., Willenbacher J., Truong N.P., Fleischmann C., Oschmann B., Lunn D.J., Alaniz J.R., Davis T.P., Bates C.M., Hawker C.J. Light-mediated atom transfer radical polymerization of semifluorinated (meth)acrylates: facile access to functional materials // *Journal of the American chemical society*. – 2017. – V. 139. – P 5939.
135. Молчанова С.И., Китай М.С., **Соколов В.И.**, Троицкая Е.В. Оптические свойства фторсодержащих акриловых мономеров и полимеров в телекоммуникационной области длин волн вблизи 0.85 мкм // Сборник докладов. XXII Международная научная конференция "Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул и в лазерных, плазменных и нанотехнологиях" 31 марта - 4 апреля. 2008 г. Звенигород. – 2008. – С. 209.
136. Троицкая Е.В., Молчанова С.И., **Соколов В.И.** Формирование полимерных волноводов для интегрально-оптических устройств с использованием контактной фотолитографии // Сборник докладов. XXII Международная научная конференция "Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул и в лазерных, плазменных и нанотехнологиях" 31 марта - 4 апреля. 2008 г. Звенигород. – 2008. – С. 215.
137. **Соколов В.И.**, Ахманов А.С., Игумнов С.М., Марусин Н.В., Тютюнов А.А., Хайдуков К.В., Бузник В.М. Рефракция фторсодержащих α -фторакрилатов в «датакоммуникационной» области длин волн вблизи 0.85 мкм // *Известия ВУЗов. Физика*. – 2015. – Т. 58. – № 8/3. – С. 245.
138. **Соколов В.И.**, Ахманов А.С., Ашарчук И.М., Бузник В.М., Игумнов С.М., Тютюнов А.А., Хайдуков К.В., Панченко В.Я. Интегральная оптика на основе фторсодержащих полимерных материалов // *Известия ВУЗов. Физика*. – 2015. – Т. 58. – № 8/3. – С 279.

139. Бойко В.Э., Тютюнов А.А., Синько А.В., Игумнов С.М., Хайдуков Е.В., **Соколов В.И.** Синтез и некоторые свойства третичных перфторированных эфиров α -фторакриловой кислоты // Фторные заметки. – 2015. – № 5(102). – С. 5.
140. Тютюнов А.А., Синько А.В., Игумнов С.М., Мельник О.А., Выгодский Я.С., Хайдуков Е.В., **Соколов В.И.** Синтез поли(перфтор-2-трихлорметилизопропил) акрилата и исследование его физико-химических свойств // Доклады Академии Наук. - 2016. – Т. 467, № 3, с. 305.
141. Patil Y., Taizo O., Ameduri B. Innovative trifluoromethyl radical from persistent radical as efficient initiator for the radical copolymerization of vinylidene fluoride with tert-butyl α -trifluoromethacrylate // ACS Macro Letters. – 2012. – V. 1. – № 2. – P. 315.
142. Boschet F., Kostov G., Ameduri B., Yoshida T., Kawada K. Kinetics of the radical copolymerization of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate with tert-butyl α -trifluoromethacrylate // Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry. – 2010. – V. 48. – № 5. – P. 1029.
143. Strahan J.R., Adams J.R., Jen W.L., Vanleenhove A., Neikirk C.C., Rochelle T., Groneid R., Willson C.G. Fluorinated polymethacrylates as highly sensitive non-chemically amplified e-beam resists // Proc. of SPIE. – 2009. – V. 7273. – P. 72733G.
144. Cracowski J.M., Montembault V., Odobel F., Ameduri B., Fontaine L. Synthesis and characterization of poly(fluorinated vinyl ether-alt-tert-butyl α -trifluoromethacrylate) copolymers // Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry. – 2009. – V. 47. – P. 6116.
145. Pagliaro M., Ciriminna R. New fluorinated functional materials // Journal of Materials Chemistry. – 2005. – V. 15(47). – P. 4981.
146. Bura T., Beaupré S., Ibraikulov O.A., Légaré M.A., Quinn J., Lévêque P., Heiser T., Li Y., Leclerc N., Leclerc M. New fluorinated dithienyldiketopyrrolopyrrole monomers and polymers for organic electronics // Macromolecules. – 2017. – V. 50. – № 18. – P. 7080.
147. <http://www.notes.fluorine1.ru/>
148. Matsuura T., Ando S., Matsui S., Sasaki S., Yamamoto F. Heat-resistant singlemode optical waveguides using fluorinated polyimides // ELECTRONICS LETTERS. – 1993. - V. 29. - № 24. – P. 2107.
149. Matsuura T. Optical waveguides using perfluorinated polyimides and their optical device applications // Proc. of SPIE. – 2004. – V. 5517. – P. 73.

150. Kang J.W., Kim J.P., Lee J.S., Kim J.J. Structure-property relationship of fluorinated co-poly(arylene ether sulfide)s and co-poly(arylene ether sulfone)s for low-loss and low-birefringence waveguide devices // *Journal of Lightwave Technology*. – 2005. – V. 23. – № 1. – P. 364.
151. Kang J.W., Kim J.P., Lee W.Y., Kim J.S., Lee J.S., Kim J.J. Low-loss fluorinated poly(arylene ether sulfide) waveguides with high thermal stability // *Journal of Lightwave Technology*. – 2001. – V. 19. – № 6. – P. 872.
152. Wolska J., Walkowiak-Kulikowska J., Szwajca A., Koroniak H., Ameduri B. Aromatic fluorocopolymers based on α -(difluoromethyl)styrene and styrene: synthesis, characterization, and thermal and surface properties // *RSC Advances*. – 2018. – V. 8. – P. 41836.
153. Ju H.K., Kang Y., Lee C., Kim D.W. Fluorinated polymers derived from tetrafunctional cyclic siloxanes possessing low optical loss and high thermo-optic property // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2010. – V. 520. – P. 136.
154. Wang P.C., Lu D., Wang H., Bai R.K. A new strategy for the synthesis of fluorinated polyurethane // *Polymers*. – 2019. – V. 11. – P. 1440.
155. Pitois C., Hult A., Lindgren M. Characterization of fluorinated hyperbranched polymers and dendrimers for waveguide applications // *Proc. of SPIE*. – 2002. – V. 4805. – P. 27.
156. Miyasaka M., Koike N., Fujiwara Y., Kudo H., Nishikubo T. Synthesis of hyperbranched fluorinated polymers with controllable refractive indices // *Polymer Journal*. – 2011. – V. 43. – P. 325.
157. US Patent No. 3978030. Polymers of fluorinated dioxoles. Resnick P.R. 31.08.1976.
158. US Patent No. 4754009. Amorphous copolymers of perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxole. Squire E.N. 28.06.1988.
159. US patent No. 4743658. Stable tetrafluoroethylene copolymers. Imbalzano J.F., Kerbow D.L., 10.05.1988.
160. US patent No. 5276121. Amorphous copolymers of two fluorinated ring monomers. Resnick P.R., 04.01.1994.
161. El-Okazy M.A., Liu L., Junk C.P., Kathmann E., White W., Kentish S.E. Gas separation performance of copolymers of perfluoro(butenyl vinyl ether) and perfluoro(2,2-dimethyl-1,3-dioxole) // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – V. 634. – P. 119401.

162. US Patent No. 10087322 B2. Fluorothermoplastic polymer. Chen L.P., Hintzer K., Kaspar H., Lochhaas K.H., Muggli M.W., Schrooten J., Sohlo A.M., Traunspurger H., Weilandt K.D., Zipplies T.C. 02.10.2018.
163. Okamoto Y., Chiang H.C., Fang M., Galizia M., Merkel T., Yavari M., Nguyen H., Lin H. Perfluorodioxolane polymers for gas separation membrane applications // *Membranes*. – 2020. – V. 10. – № 394. – P. 1.
164. US Patent No. 9835949 B2. Lithographic pattern development process for amorphous fluoropolymer. Jesorka A., Shaali M. 05.12.2017.
165. **Соколов В.И.**, Горячук И.О., Замятин А.А., Маковецкий А.А., Ряховский Д.В. Оптические свойства высокоапертурных кварцевых волокон с оболочкой из аморфных перфторированных полимеров // *Квантовая электроника*. – 2022. – Т. 52. – № 7. – С. 620.
166. Okamoto Y., Du Q., Koike K., Mikes F., Merkel T.C., He Z., Zhang H., Koike Y. New amorphous perfluoro polymers: perfluorodioxolane polymers for use as plastic optical fibers and gas separation membranes // *Polymers Advanced Technologies*. – 2016. – V. 27. – P. 33.
167. Murotani E., Saito S., Sawaguchi M., Yamamoto H., Nakajima Y., Miyajima T., Okazoe T. Synthesis and polymerization of a novel perfluorinated monomer // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2007. – V. 128. – P. 1131.
168. Гоникберг М.Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М.: Изд-во АН СССР. – 1960. – 274 с.
169. Жаров А.А., Гузьева И.А. Кинетика и механизм термической полимеризации гексафторпропилена при высоких давлениях // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2010. – № 6. – С. 1199.
170. Жаров А.А., Коновалова И.Б., Полунин Е.В. Синтез аморфного гомополимера перфторпропилвинилового эфира при высоких давлениях // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2016. – № 1. – С. 233.
171. Гузьева И.А. Исследование радикальной полимеризации и олигомеризации гексафторпропилена при высоких давлениях // *Диссертация на соискание ученой степени к.х.н.* – 2010.
172. Коновалова И.Б. Кинетические и термодинамические особенности полимеризации перфторпропилвинилового эфира при высоких давлениях // *Диссертация на соискание ученой степени к.х.н.* – 2016.

173. Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. Москва: «Химия». – 1976. – 432 с.
174. Itoya K., Kakimoto M., Imai Y., Fukunaga O. High-pressure solid-state synthesis of poly(p-phenylene-1,2,4-oxadiazole) through 1,3-dipolar cycloaddition polymerization of p-cyanobenzonitrile *N*-oxide // *Polymer journal*. – 1992. – V. 24. – № 9. – P. 979.
175. Wall L.A., Brown D.W. High pressure polymerization of perfluorostyrene // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 1972/73. – V. 2. – P. 73.
176. Полуниин Е.В., Молчанова С.И., Погодина Ю.Е., **Соколов В.И.**, Заварзин И.В. Гомо- и сополимеризация перфторизопрропилвинилового эфира при высоком давлении // *Фторные заметки*. – 2017. – № 5(114). – С. 5.
177. **Соколов В.И.**, Бойко В.Э., Горячук И.О., Игумнов С.М., Молчанова С.И., Погодина Ю.Е., Полуниин Е.В. Синтез и исследование оптических свойств сополимеров перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксола и перфтор(пропилвинилового эфира) // *Вестник АН СССР Отделение химических наук*. – 2017. – Т. 66. – № 7. – С. 1284.
178. **Соколов В.И.**, Горячук И.О., Заварзин И.В., Молчанова С.И., Погодина Ю.Е., Полуниин Е.В., Ярош А.А. Новые сополимеры перфторированного 2-метил-2-этилдиоксола и перфторвинилового эфира, обладающие низким, немонотонно меняющимся показателем преломления // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2019. – № 3. – С. 559.
179. Погодина Ю.Е., Полуниин Е.В., Молчанова С.И., **Соколов В.И.**, Ярош А.А., Заварзин И.В. Синтез и исследование свойств перфторированного сополимера перфтор-2-метил-2-этилдиоксола и перфтор-*n*-пропилвинилового эфира // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2020. – № 11. – С. 2177.
180. Погодина Ю.Е., Полуниин Е.В., **Соколов В.И.**, Заварзин И.В. Синтез и оптические свойства сополимеров перфтор-2,2-диметилдиоксола и перфтор-5-метил-3,6-диоксанонена-1 // *Химическая промышленность*. – 2019. – Т. 96. – № 4. – С. 163.
181. **Соколов В.И.**, Ахманов А.С., Горячук И.О., Малышев О.Р., Молчанова С.И., Полуниин Е.В., Ярош А.А. Увеличение оптической прозрачности аморфных сополимеров перфторированных диоксолов и виниловых эфиров с использованием дифторида ксенона // *Фторные заметки*. – 2019. – № 5(126). – С. 7.
182. **Соколов В.И.**, Горячук И.О., Молчанова С.И., Полуниин Е.В. Исследование оптических свойств аморфных сополимеров перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксола и

перфтор-(2-циклопентил)-этилвинилового эфира, полученных при сверхвысоком давлении // Фторные заметки. – 2022. – № 5 (144). – С. 3.

183. **Соколов В.И.**, Горячук И.О., Давыдова Н.К., Молчанова С.И., Полунин Е.В., Сергеев В.Н. Фторсодержащие акриловые полимеры с электрооптическим хромофором DR1 в боковой цепи // Фторные заметки. – 2022. – № 6 (145). – С. 1.

184. **Соколов В.И.**, Гордеева О.Ю., Горячук И.О., Молчанова С.И., Полунин Е.В. Сополимеры перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксида и перфторнонилвинилового эфира для изготовления световедущих покрытий // Фторные заметки. – 2023. – № 1 (146). – С. 1.

185. Zhao Y.G., Lu W.K., Ma Y., Kim S.S., Ho S.T. Polymer waveguides useful over a very wide wavelength range from the ultraviolet to infrared // Applied Physics Letters. – 2000. – V. 77. - № 19. – P. 2961.

186. Takenobu S., Okazoe T. Heat resistant and low-loss fluorinated polymer optical waveguides at 1310/1550 nm for Optical Interconnects // ECOC Technical Digest OSA. – 2011. – № 12356498.

187. Adao R.M.R., Alves T.L., Maibohm C., Romeira B., Nieder J.B. Two-photon polymerization simulation and fabrication of 3D microprinted suspended waveguides for on-chip optical interconnects // Optics Express. – 2022. – V. 30. – № 6. – P. 9623.

188. Grabulosa A., Moughames J., Porte X., Brunner D. Combining one and two photon polymerization for accelerated high performance (3 + 1)D photonic integration // Nanophotonics. – 2022. – V. 11. – № 8. – P. 1591.

189. Baghdasaryan T., Vanmol K., Thienpont H., Berghmans F., Geernaert T., Erps J.V. Design and two-photon direct laser writing of low-loss waveguides, tapers and S-bends // J. Phys. Photonics. – 2021. – V. 3. – P. 045001.

190. Panusa G., Pu Y., Wang J., Moser C., Psaltis D. Fabrication of sub-micron polymer waveguides through two-photon polymerization in polydimethylsiloxane // Polymers. – 2020. – V. 12. – P. 2485.

191. Infuehr R., Pucher N., Heller C., Lichtenegger H., Liska R., Schmidt V., Kuna L., Haase A., Stampfl J. Functional polymers by two-photon 3D lithography // Applied Surface Science. – 2007. – V. 254. – P. 836.

192. Sun H.B., Kawata S. Two-Photon Photopolymerization and 3D lithographic microfabrication // Springer-Verlag APS. – 2004. – V. 170. – P. 169.

193. Han X.Y., Wu Z.L., Yang S.C., Shen F.F., Liang Y.X., Wang L.H., Wang J.Y., Ren J., Jia L.Y., Zhang H., Bo S.H., Morthier G., Zhao M.S. Recent progress of imprinted polymer photonic waveguide devices and applications // *Polymers*. – 2018. – V. 10. – № 6. – P. 603.
194. Prajzler, V., Chlupaty, V., Kulha, P., Neruda, M., Kopp, S., Mühlberger M. Optical polymer waveguides fabricated by roll-to-plate nanoimprinting technique // *Nanomaterials*. – 2021. – V. 11. – P. 724.
195. Khan M.U., Justice J., Petäjä J., Korhonen T., Boersma A., Wiegersma S., Karppinen M., Corbett B. Multi-level single mode 2D polymer waveguide optical interconnects using nanoimprint lithography // *Optics Express*. – 2015. – V. 23. - № 11. – P. 14630.
196. Han T., Madden S., Zhang M., Charters R., Luther-Davies B. Low loss high index contrast nanoimprinted polysiloxane waveguides // *Optics Express*. – 2009. – V. 17. - № 4. – P. 2623.
197. Manvelova T.A., Tarasov S.A., Ivanov N.N. Polymer optoelectronic bus for high-speed data transmission systems // *International Conference PhysicA.SPb/2019. Journal of Physics: Conference Series*. 1400 (2019) 066051.
198. Zakariyah S.S., Conway P.P., Hutt D.A., Selviah D.R., Wang K., Rygate J., Calver J., Kandulski W. Fabrication of polymer waveguides by laser ablation using a 355 nm wavelength Nd:YAG laser // *Journal of Lightwave Technology* – 2011. – V. 29. – № 23. – P. 3566.
199. US Patent No. 5106211. Formation of polymer channel waveguides by excimer laser ablation and method of making same. Chiang K., Haas D. 21.04.1992.
200. Tamrin K.F., Zakariyah S.S., Hossain K.M.A., Sheikh N.A. Experiment and prediction of ablation depth in excimer laser micromachining of optical polymer waveguides // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2018. – № 5616432.
201. Hendrickx N., Erps J.V., Bosman E., Thienpont H., Daele P.V. Coupling structures for out-of-plane coupling in optical PCBs // *Proc. of SPIE*. – 2008. – V. 6992. – P. 69920R-1.
202. Steenberge G.V., Geerinck P., Put S.V., Koetsem J.V., Ottevaere H., Morlion D., Thienpont H., Daele P.V. MT-compatible laser-ablated interconnections for optical printed circuit boards // *Journal of Lightwave Technology*. – 2004. – V. 22. – № 9. – P. 2083.
203. Kam W., Ong Y.S., Lim W.H., Zakaria R. Laser ablation and waveguide fabrication using CR39 polymer // *Optics and Lasers in Engineering* – 2014. – V. 55. - P. 1.
204. Zakariyah S.S., Conway P.P., Hutt D.A., Wang K., Selviah D.R. CO2 laser micromachining of optical waveguides for interconnection on circuit boards // *Optics and Lasers in Engineering* – 2012. – V. 50. – P. 1752.

205. Alamán J., Alicante R., Peña J.I., Sánchez-Somolinos C. Inkjet printing of functional materials for optical and photonic applications // *Materials*. – 2016. – V. 9. - P. 910.
206. Yasuhara K., Yu F., Ishigure T. Circular core single-mode polymer optical waveguide fabricated using the Mosquito method with low loss at 1310/1550 nm // *Optics Express*. – 2017. – V. 25. – № 8. – P. 8524.
207. Rasel O.F., Yamauchi A., Ishigure T. Low-loss 3-dimensional shuffling graded-index polymer optical waveguides for optical printed circuit boards // *IEICE TRANS. ELECTRON.* - 2018. - V. E101–C. - № 7. – P. 509.
208. Sakamoto J., Hashimoto T., Kawata H., Hirai Y. Single-mode polymer embedded waveguide for visible wavelength using SU-8 // *Journal of photopolymer science and technology*. – 2019 – V. 32. – № 1. – P. 15.
209. Oh M.C., Lee H.J., Lee M.H., Ahn J.H., Han S.G., H.G. Kim. Tunable wavelength filters with Bragg gratings in polymer waveguides // *Applied Phys. Lett.* – 1998. – V. 73. – № 18. – P. 2543.
210. Sokolov V.I., Mishakov G.V., Panchenko V.Ya., Tsvetkov M.Yu. Routes to polymer-based photonics // *Optical Memory and Neural Networks (Information Optics)*. – 2007. – V. 16. – № 2. - P. 67.
211. Koerdt M., Kibben S., Hesselbach J., Brauner C., Herrmann A.S., Vollertsen F., Kroll L. Fabrication and characterization of Bragg gratings in a graded-index perfluorinated polymer optical fiber // *Procedia Technology*. – 2014. – V. 15. – P. 138.
212. Zheng Y., Bremer K., Roth B. Investigating the strain, temperature and humidity sensitivity of a multimode graded-index perfluorinated polymer optical fiber with Bragg grating // *Sensors*. – 2018. – V. 18. – P. 1436.
213. Abe K., Oizumi Y., Ishigure T. Low-loss graded-index polymer crossed optical waveguide with high thermal resistance // *OPTICS EXPRESS*. - 2018. - V. 26. - № 4. – P. 4512.
214. Giaretta G., White W., Wegmuller M., Onishi T. High-speed (11 Gbit/s) data transmission using perfluorinated graded-index polymer optical fibers for short interconnects (<100 m) // *IEEE Photonics Technology Letters*. – 2000. – V. 12. - № 3. – P. 347.
215. Stajanca P., Mihai L., Sporea D., Negut D., Sturm H., Schukar M., Krebber K. Effects of gamma radiation on perfluorinated polymer optical fiber // *Optical Materials*. – 2016. – V. 58. – P. 226.

216. Eldada L., Yin S., Poga C., Glass C., Blomquist R., Norwood R.A. Integrated Multichannel OADM's Using Polymer Bragg Grating MZI's // IEEE Photonics Technology Letters. – 1998. - V. 10. – № 10. – P. 1416.
217. Takenobu S., Kuwana Y., Takayama K., Sakane Y., Ono M., Sato H., Keil N., Brinker W., Yao H., Zawadski C., Morizawa Y., Grote N. All-polymer 8x8 AWG wavelength router using ultra low loss polymer optical waveguide material (CYTOPTM) // Optical Fiber Communication Conference/National Fiber Optic Engineers Conference, OSA Technical Digest (CD) (Optica Publishing Group, 2008), paper JWA32. <https://opg.optica.org/abstract.cfm?URI=OFC-2008-JWA32>.
218. Bamiedakis N., Beals J., Penty R.V., White I.H., DeGroot J.V., Clapp T.V. Cost-effective multimode polymer waveguides for high-speed on-board optical interconnects // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 2009. – V. 45. – № 4. – P. 415.
219. Lin X., Hosseini A., Dou X., Subbaraman H., Chen R.T. Low-cost board-to-board optical interconnects using molded polymer waveguide with 45 degree mirrors and inkjet-printed microlenses as proximity vertical coupler // Optics Express. – 2013. – V. 21. – № 1. – P. 60.
220. Soma K., Ishigure T. Fabrication of a graded-index circular-core polymer parallel optical waveguide using a microdispenser for a high-density optical printed circuit board // IEEE J. of selected topics in quantum electronics. – 2013. - V. 19. - № 2. – P. 3600310.
221. Bamiedakis N., Hashim A., Penty R.V., White I.H. A 40 Gb/s optical bus for optical backplane interconnections // Journal of Lightwave Technology. 2014. - V. 32. - № 8. P. 1526.
222. Prajzler V., Nekvindova P., Hyps P., Jerabek V. Properties of the optical planar polymer waveguides deposited on printed circuit boards // Optical Communications. Radioengineering. – 2015. - V. 24. - № 2. – P. 442.
223. Nieweglowski K., Lorenz L., Lungen S., Tiedje T., Wolter K.J., Bock K. Optical coupling with flexible polymer waveguides for chip-to-chip interconnects in electronic systems // Microelectronics Reliability. 2018. – V. 84. – P. 121.
224. Immonen M., Wu J., Yan H.J., Chen P., Xu J.X., Rapala-Virtanen T. Development of electro-optical PCBs with polymer waveguides for high-speed intra-system interconnects // Circuit World. – 2012. – V. 38. – № 3. – P. 104.
225. Dangel R., Hofrichter J., Horst F., Jubin D., LaPorta A., Meier N., Soganci I.M., Weiss J., Offrein B.J. Polymer waveguides for electro-optical integration in data centers and high-performance computers // Optics Express. – 2015. – V. 23. – № 4. – P. 4736.

226. Yang S., Yang L., Li B., Luo F., Wang X., Du Y. Fabrication and transmission of optical polymer waveguide backplane for high - performance computers // *Optics Express*. – 2020. – V. 28. – № 10/11. – P. 14605.
227. Frish J.I., Kleine T.S., Himmelhuber R., Showghi S., Nishant A., Kim K.-J., Jiang L., Martin K.P., Brusberg L., Pau S., Koch T.L., Pyun J., Norwood R.A. Rapid photolithographic fabrication of high density optical interconnects using refractive index contrast polymers // *Optical Materials Express*. – 2022. – V. 12. – № 5. – P. 1932.
228. Castany O., Sathaye K., Maalouf A., Gadonna M., Hardy I., Dupont L. Polymer waveguides featuring isotropic and anisotropic sections: Application to the fabrication of polarization splitters // *Optics Communications*. – 2013. – V. 290. – P. 80.
229. Rezem M., Kelb C., Günther A., Rahlves M., Reithmeier E., Roth B. Low-cost fabrication of optical waveguides, interconnects and sensing structures on all-polymer based thin foils // *Proc. of SPIE*. – 2016. – V. 9751. – P. 975112-1.
230. Schroder M., Bulters M., Kopylow C., Bergmann R. B. Novel concept for three-dimensional polymer waveguides for optical on-chip interconnects // *JEurop. Opt. Soc. Rap. Public*. – 2012. – V. 7. – P. 12027.
231. Pitwon R., Immonen M., Wang K., Itoh H., Shioda T., Wu J., Zhu L.X., Yan H.J., Worrall A. International standards for optical circuit board fabrication, assembly and measurement // *Optics Communications*. – 2016. - V. 362. – P. 22.
232. Zhu L.X., Immonen M., Wu J., Yan H.J., Shi R., Chen P., Rapala-Virtanen T. Electro-optical line cards with multimode polymer waveguides for chip-to-chip interconnects // *Proc. of SPIE*. – 2014. – V. 9270. – P. 92700C-1.
233. Kinoshita R., Moriya K., Choki K., Ishigure T. Polymer optical waveguides with GI and W-shaped cores for high-bandwidth-density on-board interconnects // *Journal of Lightwave Technology*. – 2013. - V. 31. - № 24. - P. 4004.
234. Wang A.X. Evaluation of multimode optical waveguides for optical bus interconnects // *Proc. of SPIE*. – 2012. - V. 8267. – P. 826704-1.
235. Lehmacher S., Neyer A. Integration of polymer optical waveguides into printed circuit boards // *ELECTRONICS LETTERS*. – 2000. - V. 36. - № 12. – P. 427.
236. Lee E.H., Lee S.G., O B.H., Park S.G. Polymer-based optical printed circuit board (O-PCB) as a potential platform for microphotonic integration // *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*. – 2005. - V. 14. - № 3. – P. 409.

237. Morimoto Y., Ishigure T. Design for polymer optical waveguides realizing efficient light coupling via 45-degree mirrors // *Optics Express*. – 2019. - V. 27. - № 8. – P. 10839.
238. Xu X., Ma L., Jiang S., He Z. Circular-core single-mode polymer waveguide for high-density and high-speed optical interconnects application at 1550 nm // *Optics Express*. – 2017. - V. 25. - № 21. – P. 25689.
239. **Соколов В.И.**, Ахманов А.С., Ашарчук И.М., Игумнов С.М., Молчанова С.И., Нечаев А.В., Савельев А.Г., Тютюнов А.А., Хайдуков Е.В., Хайдуков К.В., Панченко В.Я. Интегральная оптика на основе нанокompозитных полимерных материалов // *Вестник РФФИ*. – 2015. – № 4 (88). – С. 68.
240. **Соколов В.И.**, Ахманов А.С., Игумнов С.М., Молчанова С.И., Савельев А.Г., Тютюнов А.А., Хайдуков Е.В., Хайдуков К.В., Панченко В.Я. Разработка элементной базы высокоскоростных интегрально-оптических устройств на основе новых полимерных материалов // *Вестник РФФИ*. – 2014. – № 3 (83). – С. 78.
241. Ахманов А.С., **Соколов В.И.**, Панченко В.Я. Высокоскоростные оптические шины передачи данных на печатных платах для микропроцессорных вычислительных систем // *Успехи кибернетики*. – 2021. – Т. 2. – № 2. – С. 21.
242. Pitwon R., Reddy A., Jain A., Gomez K., Schulz S.A., O’Faolain L., Wang K., Miller A., Davies V. Evolution of System Embedded Optical Interconnect in Sub-Top-of-Rack Data Center Systems // *Appl. Sci*. – 2022. – V. 12. - P. 1565.
243. Houbertz R., Satzinger V., Schmid V., Leeb W., Langer G. Optoelectronic printed circuit board: 3D structures written by two-photon absorption // *Proc. of SPIE*. – 2008. - V. 7053. - P 70530B-1.
244. Rosenberg P., Mathai S., Sorin W.V., McLaren M., Straznicky J., Panotopoulos G., Warren D., Morris T., Tan M.R.T. Low Cost, Injection Molded 120 Gbps Optical Backplane // *JOURNAL OF LIGHTWAVE TECHNOLOGY*. – 2012. - V. 30. - № 4. – P. 590.
245. Lin X., Dou X., Wang A.S., Chen R.T. Polymer optical waveguide based bi-directional optical bus architecture for high speed optical backplane // *Proc. of SPIE*. – 2012. - V. 8267. – P. 826709-1.
246. Hsu S.H., Tsou C.Y., Wang C.M., Tseng S.C. 10 Gb/s Optical Interconnection on Flexible Optical Waveguide in Electronic Printed Circuit Board // *Optics and Photonics Journal*. – 2013. – V. 3. – P. 252.

247. Eda M., Kawaguchi Y., Sasaki T., Takebe Y., Yokokoji O. Novel fluoropolymers for next generation lithographic material // Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd. – 2004. – V. 54. – P. 41.
248. Yabumoto H., Sakane Y., Ono M., Sato H., Kuwana Y., Matsukura I., Kobayashi J., Kawakami N., Hikita M., Yamamoto F. Perfluoropolymer waveguide with low loss in wide wavelength range // Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd. – 2004. V. 54. – P. 49.
249. Chen J. Polymer waveguide technology for optical interconnect circuits and components // Thesis. Jesus College University of Cambridge. 2015.
250. Swatowski B. Polymer waveguide manufacturing and printed circuit board integration // Open Access Master's Thesis, Michigan Technological University, 2017. <https://doi.org/10.37099/mtu.dc.etr/546>.
251. Marinins A. Polymer Components for Photonic Integrated Circuits // Doctoral Thesis in Physics. – 2017.
252. Zraggen E. Fabrication and System Integration of Single-Mode Polymer Optical Waveguides // A dissertation submitted to the ETH ZURICH for the degree of Doctor of Science. – 2014.
253. Shashkova V.T., Pevtsova L.A., Zapadinskii B.I., **Sokolov V.I.**, Sister V.G., Ivannikova E.M. Synthesizing the components of photopolymerizing acryl composites for production of waveguides with high transparency within telecommunication spectral regions // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2012. – V. 46. – № 5. - P. 546.
254. Фокина М.И., Денисюк И.Ю., Бурункова Ю.Э. Полимеры в интегральной оптике – физика, технология и применение. Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, 2007.
255. Caldoni E.B., Borrego E.I., Shelar K.E., Mukeba K.M., Smith D.W. Ring-Forming Polymerization toward Perfluorocyclobutyl and Ortho-Diynylarene-Derived Materials: From Synthesis to Practical Applications // Materials. – 2021. – V. 14. – P. 1486.
256. **Соколов В.И.**, Ахманов А.С., Горячук И.О., Молчанова С.И., Полуниин Е.В. Рефракция аморфных сополимеров перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксида и перфторпропилвинилового эфира в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 1300 и 1550 нм // Фторные заметки. – 2021. - Выпуск № 6(139), - С. 5.
257. Игумнов С.М., **Соколов В.И.**, Меньшиков В.К., Мельник О.А., Бойко В.Э., Дьяченко В.И., Никитин Л.Н., Хайдуков Е.В., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. Фторсодержащие

мономеры и полимеры со специальными свойствами для интегральной оптики и фотоники // Доклады Академии наук, Химия. – 2012. – Т. 446. – № 3. – С. 288.

258. **Соколов В.И.**, Ахманов А.С., Игумнов С.М., Марусин Н.В., Тютюнов А.А., Хайдуков К.В., Бузник В.М. Показатель преломления высокофторированных α -фторакрилатов в телекоммуникационной области спектра 0.85 мкм // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 7. – С. 171.

259. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии (Applications of Spectroscopy to Organic Chemistry) / Пер. с англ. М.Ю. Корнилова и В.А. Чуйгука, под ред. Ю.Н. Шейнкера. М.: Мир. – 1967. – С. 127.

260. Глазков А.А., Дис. канд. хим. наук, Институт органической химии РАН, Москва. – 1984. – 141 с.

261. Pianca M., Barchiesi E., Esposto G., Radice S. End groups in fluoropolymers // Journal of Fluorine Chemistry. – 1999. – V. 95. – P. 71.

262. US Patent No. 7,199,199 B2. Perfluorinated polymers / Apostolo M., Triulzi F., Arcella V. 03.04.2007.

263. Fischer D., Lappan U., Hopfe I., et al. FTi.r. spectroscopy on electron irradiated polytetrafluoroethylene // Polymer. – 1998. – V. 39. – P. 573.

264. Chatalova-Sazepin C., Binayeva M., Epifanov M., Zhang W., Foth P., Amador C., Jagdeo M., Boswell B.R., Sammis G.M. Xenon difluoride mediated fluorodecarboxylations for the syntheses of di- and trifluoromethoxyarenes // Organic Letters. – 2016. – V. 18. – № 18. – P. 4570.

265. Логинов Б.А. Удивительный мир фторполимеров. М.: ООО «Девятый элемент». – 2008. – 168 с.

266. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. – М.: Химия. – 1987. – 256 с.

267. **Соколов В.И.**, Ахманов А.С., Игумнов С.М., Людвигсен Х., Панченко В.Я., Савельев А.Г., Хайдуков Е.В., Хайдуков К.В. Формирование массивов фторполимерных волноводов, обладающих высокой степенью интеграции, на печатной плате // Перспективные материалы, специальный выпуск. – 2013. – № 14. – С. 249.

268. **Соколов В.И.**, Ахманов А.С., Игумнов С.М., Мишаков Г.В., Молчанова С.И., Китай М.С., Савельев А.Г., Семиногов В.Н., Тютюнов А.А., Хайдуков Е.В., Хайдуков К.В., Панченко В.Я. Перспективные полимерные материалы и методы создания элементной

базы высокоскоростных интегрально-оптических устройств // Современные лазерно-информационные технологии, Коллективная монография под ред. Академика В.Я. Панченко и профессора Ф.В. Лебедева. М.: Интерконтакт Наука. – 2015. – 959 с. – С. 841.

269. Горячук И.О., Ашарчук И.М., Крылов И.В., **Соколов В.И.**, Погодина Ю.Е., Полуниин Е.В. Формирование волноводов в электрооптических полимерах с фторсодержащими хромофорами в боковой цепи методом лазерного фотоосветления // В сборнике «Оптика неоднородных структур – 2019». Материалы V Международной научной конференции, Могилев, 28 – 29 мая 2019. - С. 53.

270. **Соколов В.И.**, Ашарчук И.М., Глебов В.Н., Горячук И.О., Любешкин А.В., Малютин А.М., Молчанова С.И., Погодина Ю.Е., Полуниин Е.В., Хайдуков К.В., Панченко В.Я. Интегральная оптика на основе фторсодержащих полимерных и неорганических материалов // В сборнике «Оптика неоднородных структур – 2019». Материалы V Международной научной конференции, Могилев, 28 – 29 мая 2019. - С. 9.

271. Lanin A.A., Voronin A.A., **Sokolov V.I.**, Fedotov I.V., Fedotov A.B., Akhmanov A.S., Panchenko V.Ya., Zheltikov A.M. Slow light on a printed circuit board // Optics Letters. – 2011. - V. 36. - № 10. - P. 1788.

272. **Соколов В.И.**, Ахманов А.С., Игумнов С.М., Панченко В.Я., Савельев А.Г., Тютюнов А.А., Хайдуков Е.В. Достижения и перспективы интегральной оптики на основе новых фторсодержащих полимерных материалов // Известия ВУЗов. Физика – 2013. – Т. 56. - № 9/2. – С. 81.

273. Хайдуков К.В., Ашарчук И.М., Хайдуков Е.В., **Соколов В.И.** Формирование и определение характеристик оптических полимерных волноводов в фоточувствительном полимере // Известия ВУЗов. Физика. – 2015. - Т. 58. - № 8/2. - С. 280.

274. <https://phys.org/news/2008-02-ibm-unveil-green-optical-network.html>.

275. Scherzer T. Photopolymerization of acrylates without photoinitiators with short-wavelength UV radiation: a study with real-time Fourier transform infrared spectroscopy // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 2004. – V. 42. – P. 894.

276. Scherzer T. VUV-induced photopolymerization of acrylates // Macromol. Chem. Phys. – 2012. – V. 213. – P. 324.

277. Alexandrov A.P., Muraviov S.V., Babina N.A., Bityurin N.M. Formation of 3D dielectric structures by initiating polymerization with the fourth harmonic of a Nd laser // Proceedings of SPIE. – 2001. – V. 4423. – P. 74.

278. Bauer F., Decker U., Naumov S., Riedel C. Photoinitiator - free UV curing and matting of acrylate-based nanocomposite coatings: Part 3 // *Progress in organic coatings*. – 2014. – V. 77. – P. 1085.
279. **Соколов В.И.**, Битюрин Н.М., Молчанова С.И., Пикулин А.В., Тютюнов А.А., Игумнов С.М. Формирование полимерных волноводов из α -фторакрилатов под действием УФ излучения без использования фотоинициатора // *Fluorine notes*. – 2018. – № 1 (116). – С. 7.
280. Bityurin N., Pikulin A., Alexandrov A. Modeling of bleaching wave regime of UV laser polymerization of acrylates without initiators // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – V. 208-209. – P. 481.
281. Dalton L., Benight S. Theory-guided design of organic electro-optic materials and devices // *Polymers*. – 2011. – V. 3. – P. 1325.
282. 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. 15784.
283. 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.
284. Levchenko K.S., Chudov K.A., Zinoviev E.V., Lyssenko K.A., Demin D.U., Poroshin N.O., Grebennikov P. Synthesis of unsymmetrical 4-oxo-2-vinyl-4H-chromene-3-carbonitrile dyes via Knoevenagel reaction // *Tetrahedron Letters*. – 2018. – V. 59. – P. 2788.
285. Горковенко А.И., Плеханов А.И., Симанчук А.Э., Якиманский А.В., Смирнов Н.Н., Соловская Н.А., Носова Г.И. Нелинейно-оптические свойства хромофорсодержащих полиимидов с ковалентно присоединенным красителем // *Автометрия*. – 2014. – Т. 50. – № 1. – С. 116.
286. Микерин С.Л., Плеханов А.И., Симанчук А.Э., Якиманский А.В., Мартыненко А.А., Валишева Н.А. Компактный амплитудный электрооптический модулятор на основе хромофорсодержащих полиимидов // *Автометрия*. – 2018. – Т. 54. – № 4. – С. 78.
287. 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.

288. Бурункова Ю.Э., Денисюк И.Ю., Арефьева Н.Н., Литвин А.П., Миноженко О.А. Полимерный электрооптический композит на базе дисперсного красного и его производных для применения в фотонике // *Опт. журнал.* – 2010. – Т. 77. – № 10. – С. 65.
289. 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.
290. 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.
291. 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.
292. Stepanova T.P., Nosova G.I., Solovskaya N.A., Kapralova V.M., Yakimansky A.V. The constant electric field effect on the dipole moment of a comb-like polymer with chromophore groups in side chains // *St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics.* – 2015. – V. 1. – № 1. – P. 92.
293. Chen D., Fetterman H.R., Chen A., Steier W.H., Dalton L.R., Wang W., Shi Y. Demonstration of 110 GHz electro-optic polymer modulators // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – V. 70 (25). – P. 3335.
294. Nakanishi M., Sugihara O., Okamoto N., Hirota K. Ultraviolet photobleaching process of azo dye doped polymer and silica films for fabrication of nonlinear optical waveguides // *Applied Optics.* – 1998. – V. 37. – № 6. – P. 1068.
295. Azari A., Mohajerani E., Abedi Z., Eslami Z. Fabrication of channel waveguides in dye-doped polymer films by a beam-processing machine based on photo induced bleaching // *Applied Optics.* – 2013. – V. 52. – № 30. – P. 7228.
296. **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 фотоосветления // *Оптика и спектроскопия.* – 2017. – Т. 122. – № 3. – С. 483.
297. **Соколов В.И.**, Ахманов А.С., Ашарчук И.М., Горячук И.О., Заварзин И.В., Погодина Ю.Е., Полунин Е.В. Лазерное формирование световодов в электрооптических полимерах с

фторсодержащими хромофорами в боковой цепи // Фторные заметки. – 2018. – № 6(121). – С. 5.

298. **Соколов В.И.**, Ахманов А.С., Василенко Е.С., Горячук И.О., Молчанова С.И., Погодина Ю.Е., Полунин Е.В. Синтез и исследование оптических свойств фторсодержащего хромофора дисперсный оранжевый DO1 // Фторные заметки. – 2018. – № 5 (120). – С. 1.

299. **Соколов В.И.**, Ахманов А.С., Ашарчук И.М., Горячук И.О., Молчанова С.И., Погодина Ю.Е., Полунин Е.В., Хайдуков К.В. Фторсодержащие акриловые полимеры с фторсодержащими электрооптическими хромофорами в боковой цепи // Фторные заметки. – 2020. – № 2 (129). – С. 1.

300. Назаров М.М., **Соколов В.И.**, Горячук И.О. Измерение нелинейности в полимерной плёнке с электрооптическими хромофорами призмным устройством связи // Материалы IV Международной научной конференции "Проблемы взаимодействия излучения с веществом", Гомель. – 2016. – Т. 2. – С. 85.

301. Nahata A., Shan J., Yardley J.T., Wu C. Electro-optic determination of the nonlinear-optical properties of a covalently functionalized Disperse Red 1 copolymer // J. Opt. Soc. Am. B. – 1993. – V. 10. – P. 1553.

302. <http://www.chimeicorp.com/>.

303. Bennion I., Reid D.C.J., Rowe C.J., Stewart W.J. High-reflectivity monomode-fibre grating filters // Electronics Letters. – 1986. – V. 22. – P. 341.

304. Свахин А.С., Сычугов В.А. Узкополосный брегговский отражающий фильтр на одномодовом волокне // ЖТФ. – 1987. – Т. 57. – С. 1191.

305. Sorin W.V., Zorabedian P., Newton S.A. Tunable single-mode fiber reflective grating filter // J. of Lightwave Technology. – 1987. – V. 5. – P. 1199.

306. Lin X.-Z., Zhang Y., An H.-L., Liu H.-D. Electrically tunable singlemode fibre Bragg reflective filter // Electronics Letters. – 1994. – V. 30. – № 11. – P887.

307. Erdogan T. Fiber grating spectra // J. of Lightwave Technology. – 1997. – V. 15. – P. 1277.

308. **Соколов В.И.**, Худобенко А.И. Узкополосные брегговские фильтры для спектральной области 1.5 мкм на основе одномодовых кварцевых волокон с боковой полировкой // Квантовая Электроника. – 2003. – Т. 33. – № 6. – С. 545.

309. **Соколов В.И.**, Панченко В.Я. Создание элементной базы устройств для высокоскоростных теле- и дата-коммуникаций на основе субмикронных лазерных

- технологий // В сб. Пути Ученого. Е.П. Велихов, М.: РНЦ «Курчатовский институт». – 2007. – С. 421.
310. Wong V.V., Ferrera J., Damask J.N., Murphy T.E., Smith H.I., Haus H.A. Distributed Bragg grating integrated-optical filters: Synthesis and fabrication // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1995. – V. 13. – P. 2859.
311. Mizrahi V., Sipe J.E. Optical properties of photosensitive fiber phase gratings // J. of Lightwave Technology. – 1993. – V. 11. – P. 1513.
312. Bakhti F., Sansonetti P. Design and realization of multiple quarter-wave phase-shifts UV-written bandpass filters in optical fibers // J. of Lightwave Technology. – 1997. – V. 15. – P. 1433.
313. Васильев С.А., Медведков О.И., Королев И.Г., Божков А.С., Курков А.С., Дианов Е.М. Волоконные решетки показателя преломления и их применения // Квантовая Электроника. – 2005. – Т. 35. – № 12. – С. 1085.
314. Абдуллина С.Р., Бабин С.А., Власов А.А., Каблуков С.И. Простой способ аподизации при записи волоконных брэгговских решёток гауссовым пучком // Квантовая Электроника. – 2006. – Т. 36. – № 10. – С. 966.
315. Eldada L. Advances in telecom and datacom optical components // Optical Engineering. – 2001. – V. 40. – P. 1165.
316. Wang W.C., Fisher M., Yacoubian A., Menders J. Phase-shifted Bragg grating filters in polymer waveguides // IEEE Photonics Technology Letters. – 2003. – V. 15. – P. 548.
317. **Соколов В.И.**, Панченко В.Я., Семиногов В.Н. Узкополосные брэгговские фильтры на основе решеток показателя преломления в полимерных волноводах // Квантовая Электроника. – 2010. – Т. 40. – № 8. – С. 739.
318. Сотский А.Б., Парашков С.О., **Соколов В.И.**, Сотская Л.И. Расчет дифракционного поля в слоистой среде, освещаемой через фазовую маску // Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т. 121. – № 6. – С. 983.
319. Mishakov G., **Sokolov V.**, Kocabas A., Aydinli A. Gratings in polymeric waveguides // Proc. SPIE. – 2007. – V. 6613. – P. 123.
320. Семиногов В.Н., Панченко В.Я., Худобенко А.И. Нелинейный режим лазерно-индуцированной генерации поверхностных электромагнитных волн и субмикронного периодического рельефа при жидкофазном фотохимическом травлении полупроводников $n\text{-A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ // ЖЭТФ. – 1997. – Т. 111. – С. 174.

321. Haus H.A., Shank C.V. Antisymmetric taper of distributed feedback lasers // *IEEE J. of Quantum Electronics*. – 1976. – V. 12. – P. 532.
322. Семиногов В.Н., **Соколов В.И.**, Панченко В.Я. Точные решения в задаче дифракции волн на брэгговских решетках с аподизированным асимметричным, симметричным и антисимметричным коэффициентом связи // *Радиотехника и электроника*. – 2006. – Т. 51. – № 1. – С. 84.
323. **Соколов В.И.**, Ахманов А.С., Горячук И.О., Панченко В.Я. Высокоскоростная коммутация сигналов в оптической шине передачи данных на печатной плате // *Успехи кибернетики*. – 2022. – Т. 3. - № 4. – С. 7.
324. Баум О.И., Варламова Н.В., Западинский Б.И., Мишаков Г.В., **Соколов В.И.** Плавно перестраиваемый волоконный аттенюатор для диапазона длин волн вблизи 1.5 мкм // *Квантовая Электроника*. – 2004. – Т. 34. – № 9. – С. 849.
325. Mishakov G.V., **Sokolov V.I.** Precision technique for side-polished fibers fabrication // *Proc. SPIE*. – 2001. – V. 4644. – P. 498.
326. Zengerle R., Leminger O. Phase-shifted Bragg-grating filters with improved transmission characteristics // *J. of Lightwave Technology*. – 1995. – V. 13. – P. 2354.
327. Wei L., Lit J.W.Y. Phase-shifted Bragg grating filters with symmetrical structures // *J. of Lightwave Technology*. – 1997. – V. 15. – P. 1405.
328. Baum O.I., Khudobenko A.I., Mishakov G.V., Panchenko V.Ya., **Sokolov V.I.**, Zherikhin A.N. Nonuniform Bragg Gratings for DWDM Applications // *Proc. SPIE*. – 2004. - V. 5449. - P. 316.
329. Goriachuk I.O., Asharchuk I.M., **Sokolov V.I.** Interaction of ultrashort light pulses with waveguide Bragg gratings: a class of exactly solvable mathematical problems // 32-nd European Modeling & Simulation Symposium, 17-th International Multidisciplinary Modeling & Simulation Multiconference (EMSS-2020). Online, 16-18 September. – 2020. – P. 300.
330. Manankova G.I., **Sokolov V.I.** Investigation of the processes of propagation and diffraction of light in periodic mediums with sinusoidally modulated coupling coefficient // *Proc. SPIE*. – 1997. – V. 2994. – P. 863.
331. **Sokolov V.I.**, Manankova G.I., Khudobenko A.I., Panchenko V.Ya., Seminogov V.N. Optical filters on the base of nonuniform phase-shifted Bragg gratings // *Proc. SPIE*. – 1999. – V. 3688. – P. 320.

332. **Sokolov V.I.**, Panchenko V.Ya. Propagation and interaction of waves in periodic media with a space-modulated coupling coefficient: application for optical filtering // Proc. SPIE. – 1999. – V. 3733. – P. 296.
333. Baum O.I., **Sokolov V.I.** Design of Bragg grating filters with improved spectral characteristics // Proc. SPIE. – 2001. – V. 4644. – P. 511.
334. **Sokolov V.I.** Transmission of ultrashort light pulses through phase-shifted Bragg gratings // Proc. SPIE. – 2001. – V. 4271. – P. 380.
335. **Sokolov V.I.**, Khudobenko A.I., Panchenko V.Ya. Advanced Bragg grating filters for DWDM applications // Proc. SPIE. - 2002. – V. 4904. – P. 177.
336. Kogelnik H., Shank C.V. Coupled-wave theory of distributed feedback lasers // J. of Appl. Phys. – 1972. – V. 43. – P. 2327.
337. Карпов С.Ю., Столяров С.Н. Распространение и преобразование волн в средах с одномерной периодичностью // Успехи физических наук. – 1993. – Т. 163. - № 1. – С. 63.
338. Пат. 2215312 РФ МПК G02В 6/00. Многоканальное устройство для частотного разделения/объединения световых сигналов в волоконно-оптических линиях связи / Баум О.И., Жерихин А.Н., Панченко В.Я., **Соколов В.И.**, Худобенко А.И.; опубл. 27.05.2003.
339. Chen L.R., Benjamin S.D., Smith P.W.E., Sipe J.E. Ultrashort pulse reflection from fiber gratings: a numerical investigation // J of Lightwave Technology. – 1997. – V. 15. – P. 1503.
340. Choi C., Liu Y., Wang L., Choi J., Haas D., Magera J., Chen R.T. Flexible optical waveguide film with 45degree micro-mirror couplers for hybrid E/O integration or parallel optical interconnection // Proceedings of SPIE. – 2004. – V. 5358. – P. 122.
341. Moynihan M., Sicard B., Ho T., Little L., Pugliano N., Shelnut J., Zheng H.B., Knudsen P., Lundy D., Chiarotto N., Lustig C., Allen C. Progress towards board-level optical interconnect technology // Proceeding of SPIE. – 2005. – V. 5731. – P. 50.
342. Mohammed E., Aduino A., Thomas Th. Optical interconnect system integration for ultra-short-reach applications // Intel Technology Journal. – 2004. – V. 8. – № 2. – P. 115.
343. Bamiedakis N., Chen J., Penty R.V., White I.H. Bandwidth studies on multimode polymer waveguides for ≥ 25 Gb/s Optical Interconnects // IEEE Photonics Technology Letters. – 2014. – V. 26. - № 20. - P. 2004.
344. Karppinen M. High bit-rate optical interconnects on printed wiring board. Micro-optics and hybrid integration // Dissertation for the degree of Doctor of Science in Technology, Espoo 2008. VTT Publications 698. 162 p. <https://publications.vtt.fi/pdf/publications/2008/P698.pdf>.

345. Йоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. – Л: Химия. – 1983. – 352 с.
346. Лейкин М.В., Молочников Б.И., Морозов В.Н., Шакарян Э.С. Отражательная рефрактометрия. - Л: Машиностроение. – 1983. – 223 с.
347. Многоволновые рефрактометры DR-M2/1550, DR-M4/1550 фирмы Atago (<http://www.atago.net>).
348. Многоволновой рефрактометр DSR-λ фирмы Schmidt-Haensch (<http://www.schmidt-haensch.com>).
349. **Соколов В.И.**, Китай М.С., Мишаков Г.В., Молчанова С.И., Соколова И.В., Троицкая Е.В. Спектроскопический рефрактометр для измерения показателя преломления мономеров и полимеров в телекоммуникационной области длин волн вблизи 0,85 мкм // Перспективные материалы. – 2010. – № 8. – С. 91.
350. Пат. 100267 РФ МПК G01N 21/25. Спектроскопический рефрактометр для определения показателя преломления жидких и твердых сред в УФ, видимой и ближней ИК областях спектра / **Соколов В.И.**, Китай М.С., Мишаков Г.В., Молчанова С.И., Панченко В.Я., Соколова И.В.; опубл. 10.12.2010.
351. **Соколов В.И.**, Китай М.С., Мишаков Г.В., Молчанова С.И., Панченко В.Я., Соколова И.В. Спектроскопический рефрактометр для диапазона длин волн 375-1150 нм // Приборы и техника эксперимента. – 2011. – № 1. – С. 157.
352. **Соколов В.И.**, Игумнов С.М., Нечаев А.В., Панченко В.Я., Савельев А.Г., Тютюнов А.А., Хайдуков Е.В., Хайдуков К.В. Исследование оптических свойств композитных полимерных материалов методами спектроскопической рефрактометрии и призмного возбуждения волноводных мод // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 9/2. – С. 83.
353. **Sokolov V.I.**, Savelyev A.G., Bouznik V.M., Igumnov S.M., Khaydukov E.V., Molchanova S.I., Tuutyunov A.A., Akhmanov A.S., Panchenko V.Ya. Refractive index of highly-fluorinated acrylic monomers in the 1.5 μm wavelength region measured with spectroscopic Abbe refractometer // Meas. Sci. Technol. – 2014. – V. 25. – № 7. – P. 077001.
354. Исхаков Б.О., Гатауллин Г.А., Молочников Б.И. и др., Рефрактометр ИРФ-454 // Опт.-мех. Пром. – 1979. - № 8. - С. 24. Казанский оптико - механический завод, <http://www.baigish.ru/>.
355. Молчанова С.И., Китай М.С., **Соколов В.И.**, Троицкая Е.В. Оптические свойства фторсодержащих акриловых мономеров и полимеров в телекоммуникационной области длин волн вблизи 0,85 мкм // Сборник докладов XII Международной научной

конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул в лазерных, плазменных и нано-технологиях», Ершово, Московская область, 2008, С. 209.

356. Борисов В.И., Сушков В.И. Волноводный метод изучения структурной слоевой неоднородности в полимерных пленках // Высокомолекулярные соединения, А. – 1982. – Т. XXIV. – № 2. – С. 437.

357. Ulrich R. Theory of the prism-film coupler by plane-wave analysis // JOSA. – 1970. – V. 60. – № 10. – P. 1337.

358. Ulrich R., Torge R. Measurement of thin film parameters with a prism coupler // Applied Optics. – 1973. – V. 12. – № 12. – P. 2901.

359. Osterfeld M., Franke H. Optical gas detection using metal film enhanced leaky mode spectroscopy // Appl. Phys. Lett. – 1993. – V. 62. – № 19. – P. 2310.

360. Osterfeld M., Franke H. Thermo-optical investigation of clamped ferroelectric polymer films // Applied Physics A. Solids and Surfaces. – 1994. – V. 58. – P. 589.

361. Пряхин Ю.А., Плещинский Н.Б. Оценка погрешностей волноводных измерений параметров тонких пленок // Доклады Всесоюзной конференции «Проблемы измерительной техники в волоконной оптике», Нижний Новгород. – 1991. – С. 94.

362. Dawson P., Cairns G.F., O'Prey S.M. Prism coupler with variable coupling gap // Review of Scientific Instruments. – 2000. – V. 71. – № 11. – P. 4208.

363. Ay F., Kocabas A., Cocabas C., Aydinli A., Agan S. Prism coupling technique investigation of elasto-optical properties of thin polymer films // J. of Applied Physics. – 2004. – V. 96. – № 12. – P. 7147.

364. Хомченко А.В. Волноводная спектроскопия тонких пленок. Основные принципы и техника эксперимента. Минск: Издательский центр БГУ. – 2002. – 223 с.

365. Chiang K.S., Cheng S.Y., Liu Q. Characterization of ultrathin dielectric films with the prism-coupler method // J. of Lightwave Technology. – 2007. – V. 25. – № 5. – P. 1206.

366. Сотский А.Б. Теория оптических волноводных элементов: монография. Могилев: УО «МГУ им. А.А. Кулешова». – 2011. – 456 с.

367. Сотский А.Б., Steingart L.M., Jackson J.H., Чудаковский П.Я., Сотская Л.И. Призменное возбуждение вытекающих мод тонких пленок // ЖТФ. – 2013. – Т. 83. – Вып. 11. – С. 105.

368. **Соколов В.И.**, Марусин Н.В., Молчанова С.И., Савельев А.Г., Хайдуков Е.В., Панченко В.Я. Отражение ТЕ поляризованного гауссова пучка от слоистой структуры в условиях резонансного возбуждения волноводных мод // Квантовая электроника. – 2014. – Т. 44. – № 11. – С. 1048.
369. Abramowitz M., Stegun I.A. Handbook of mathematical functions. Washington, D.C.U.S.: Government Printing Office. – 1964. – 1063 p.
370. **Sokolov V.I.**, Akhmanov A.S., Goriachuk I.O. Modeling of waveguide modes excitation in thin-film multilayer structures by TM-polarized Gaussian light beam // Proceedings of the European Modeling and Simulation Symposium, Budapest, Hungary, September 17-19. – 2018. – P. 284.
371. **Соколов В.И.**, Марусин Н.В., Панченко В.Я., Савельев А.Г., Семиногов В.Н., Хайдуков Е.В. Определение показателя преломления, коэффициента экстинкции и толщины тонких пленок методом возбуждения волноводных мод // Квантовая электроника. – 2013. – Т. 43. – № 12. – С. 1149.
372. Назаров М.М., Хайдуков К.В., **Соколов В.И.**, Хайдуков Е.В. Лазерное формирование брэгговских решёток в нанокompозитных полимерных материалах // Квантовая электроника. – 2016. – Т. 46. – № 1. – С. 29.
373. **Sokolov V.I.**, Goriachuk I.O., Akhmanov A.S. Calculation of refractive index and extinction coefficient of perfluorinated polymer films using new numerical algorithms in prism coupling technique // 32-nd European Modeling & Simulation Symposium, 17-th International Multidisciplinary Modeling & Simulation Multiconference (EMSS-2020). 16-18 September. – 2020. – P. 296.
374. Назаров М.М., Глебов В.Н., Горячук И.О., Дуброва Г.А., Малютин А.М., **Соколов В.И.** Метод измерения электрооптического отклика хромофоров в полимерной пленке с помощью призмного устройства связи // Приборы и техника эксперимента. - 2018. - № 1. - С. 92.
375. White J.M., Heidrich P.F. Optical waveguide refractive index profiles determined from measurement of mode indices: a simple analysis // Applied Optics. – 1976. – V. 15. – P. 151.
376. Chiang K.S. Construction of refractive-index profiles of planar dielectric waveguides from the distribution of effective indexes // J. of Lightwave Technology. – 1985. – V. 3. – P. 385.

377. Chiang K.S., Wong C.L., Chan H.P., Chow Y.T. Refractive-index profiling of graded-index planar waveguides from effective indexes measured for both mode types and at different wavelengths // *J. of Lightwave Technology*. – 1996. – V. 14. – P. 827.
378. **Соколов В.И.**, Панченко В.Я., Семиногов В.Н. Измерение градиента показателя преломления по толщине диэлектрической пленки методом возбуждения волноводных мод // *Квантовая электроника*. – 2012. – Т. 42. – № 8. – С. 739
379. **Соколов В.И.**, Глебов В.Н., Малютин А.М., Молчанова С.И., Хайдуков, Е.В., Панченко В.Я. Исследование оптических свойств многослойных диэлектрических структур методом призмного возбуждения волноводных мод // *Квантовая электроника*. – 2015. – Т. 45. – № 9. – С. 868.
380. <http://refractiveindex.info>.
381. Matsukawa H., Shimono T., Hirano N., Kumagai H. A study on fabrication of BaMgF₄ thin film toward frequency-conversion device in UV/VUV region // *Proc. of SPIE*. – 2011. – V. 7917. – P. 79171Q.
382. Goriachuk I.O., Glebov V.N., Maliutin A.M., **Sokolov V.I.** Analysis of multilayer metal-dielectric thin-film structures using prism coupling technique // *Proceedings of the European Modeling and Simulation Symposium, Budapest, Hungary, September 17-19*. – 2018. – P. 289.
383. www.metricon.com.
384. www.sairontech.com.
385. Пат. 121590 РФ МПК G01N 21/25. Спектроскопический рефрактометр-профилометр для измерения показателя преломления и толщины тонкопленочных структур / **Соколов В.И.**, Китай М.С., Мишаков Г.В., Молчанова С.И., Семиногов В.Н., Панченко В.Я., Хайдуков Е.В.; опубл. 27.10.2012.
386. **Соколов В.И.**, Китай М.С., Мишаков Г.В., Молчанова С.И., Панченко В.Я., Семиногов В.Н., Хайдуков Е.В. Спектроскопический рефрактометр-профилометр для измерения показателя преломления, дисперсии и толщины диэлектрических пленок методом возбуждения волноводных мод // *Перспективные материалы, специальный выпуск*. – 2013. – № 14. – С. 267.
387. Ашарчук И.М., Марусин Н.В., Молчанова С.И., Савельев А.Г., **Соколов В.И.**, Хайдуков Е.В., Панченко В.Я. Спектроскопическое призмное устройство связи для измерения показателя преломления и толщины диэлектрических пленок // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2016. – Т. 80. – № 4. – С. 456.

388. Глебов В.Н., Горячук И.О., Дуброва Г.А., Малютин А.М., **Соколов В.И.** Оптические свойства плёнок из сложных фторидов, полученных методом электронно-лучевого испарения // Оптический журнал. – 2020. – Т. 87. – № 2. – С. 64.

Список использованных сокращений

ВОК – волоконно-оптический кабель.

ВОЛС - волоконно-оптические линии связи.

ИК – инфракрасный.

М/Д – мультиплексор/демультиплексор.

ММА - метилметакрилат (углеводородный мономер вида $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOCH}_3$).

НПВО - нарушенное полное внутреннее отражение.

ОГМ – олигоглицерин метакрилат.

ПВО – полное внутреннее отражение.

ПК – персональный компьютер.

ПММА – полиметилметакрилат (углеводородный полимер).

ПС – полистирол.

СВЧ платы – сверхвысокочастотные печатные платы.

УФ – ультрафиолетовый.

ФИ – фотоинициатор реакции радикальной полимеризации мономеров.

ЧА – числовая апертура оптического волновода, волокна.

ЭВМ – электронно-вычислительная машина.

ЭО полимеры - электрооптические полимеры.

BW (BandWidth) – ширина полосы пропускания оптических межсоединений

DWDM (Dense Wavelength Division Multiplexing) – технология плотного многоволнового разделения и мультиплексирования оптических сигналов.

FR-4 (Flame Retardant 4) – один из наиболее популярных огнестойких материалов для создания печатных плат, представляющий собой армированный стекловолокном эпоксидный лист.

IC (Integrated Circuit) – СБИС (Сверхбольшая Интегральная Схема).

MZI (Mach-Zhender interferometer) – волноводный интерферометр Маха-Цендера.

NA (Numerical Aperture) – числовая апертура оптического волновода, волокна.

PCB (Printed Circuit Board) – печатная плата.

TE (Transverse Electric) – TE поляризация электромагнитной моды в волноводе, TE поляризация гауссова светового пучка.

TM (Transverse Magnetic) – TM поляризация электромагнитной моды в волноводе, TM поляризация гауссова светового пучка.

VCSEL (Vertical Cavity Surface Emitting Laser) – полупроводниковый лазер с вертикальным выводом излучения.

WDM (Wavelength Division Multiplexing) – технология волнового разделения и мультиплексирования оптических сигналов.

Список использованных терминов

Акриловый фторсодержащий мономер. Мономер вида $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{R}_f$, где R_f – частично или полностью фторированный радикал.

Альфа-фторакриловый (α -фторакриловый) фторсодержащий мономер. Мономер вида $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COO}-\text{R}_f$, где R_f – частично или полностью фторированный радикал.

Аподизированная брэгговская решетка. Область в оптическом волноводе, имеющая периодическую модуляцию показателя преломления длиной L вдоль оси волновода, причем амплитуда модуляции максимальна в центре решетки и плавно спадает до нуля на границах решетки.

Бигармоническая брэгговская решетка. Периодическое изменение показателя преломления в световедущей жиле волновода, имеющее синусоидально модулированную амплитуду и периодически расположенные фазовые сдвиги. Представляет собой сумму двух гармонических решеток с одинаковой амплитудой, но различными периодами.

Бифункционал – неопределенный мономер, содержащий две двойные $\text{C}=\text{C}$ связи и способный образовывать сшитые (сетчатые) полимеры в ходе реакции радикальной полимеризации.

Брэгговская решетка. Периодическое изменение показателя преломления в световедущей жиле волновода в направлении распространения волноводной моды (вдоль оси волновода).

Волновод – диэлектрический световод, содержащий световедущую жилу из полимерного материала с большим показателем преломления и оболочку из полимера с меньшим показателем преломления. Оптическое излучение распространяется в волноводе за счет эффекта полного внутреннего отражения на границе жила – оболочка.

Карбогал (перфтор-1,3-диметилциклогексан). Перфторированный растворитель, используемый для растворения аморфных полностью фторированных полимеров.

Ковалентный радиус атома. Радиус атома химического элемента, ковалентно связанного с другим атомом. Расстояние между двумя атомами, соединенными ковалентной химической связью (длина ковалентной связи), равняется сумме их ковалентных радиусов.

Кросс-панель (motherboard). Материнская плата компьютера.

Метакриловый фторсодержащий мономер. Мономер вида $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-R}_f$, где R_f – частично или полностью фторированный радикал.

Монофункционал – непредельный мономер, содержащий одну двойную $\text{C}=\text{C}$ связь и способный образовывать линейные полимеры в ходе реакции радикальной полимеризации.

Мультиплексор/демультиплексор. Устройство для объединения и разделения световых сигналов на различных несущих длинах волн в высокоскоростных волоконно – оптических линиях связи с многоволновым уплотнением каналов.

Оптическая шина передачи данных. Массив полимерных волноводов на поверхности или внутри многослойной печатной платы, служащий для высокоскоростного обмена оптическими сигналами между кремниевыми микропроцессорами, расположенными на плате.

Перфторированный полимер (мономер), перфторполимер (перфтормономер). Полностью фторированный полимер (мономер) - органическое вещество, в котором все атомы водорода заменены на атомы фтора. Перфторполимеры (перфтормономеры) содержат, как правило, только атомы углерода, фтора и кислорода.

Призма связи. Оптическая призма с высоким показателем преломления, служащая для ввода лазерного излучения в полимерный волновод и вывода его из волновода в условиях нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

«Слабая» и «сильная» связь при призмном возбуждении волноводных мод. Качественные понятия, характеризующие туннелирование лазерного луча, распространяющегося в призме связи, в волноводную моду световедущей пленки и обратно в условиях НПВО. При большой величине оптического зазора между призмой и исследуемой пленкой реализуется случай «слабой» связи, при малой величине зазора – случай «сильной» связи.

Степень фторирования полимера (мономера). Отношение количества атомов фтора к суммарному количеству атомов фтора и водорода в макромолекуле полимера (в молекуле мономера). Полимер (мономер), не содержащий атомов фтора, имеет степень фторирования 0%. Полностью фторированный полимер (мономер) имеет степень фторирования 100%.

Термооптический эффект – уменьшение показателя преломления вещества при его нагревании, обусловленное расширением материала.

Электрооптический хромофор. Органическая молекула, содержащая донорную и акцепторную группы, соединенные полисопряженным фрагментом (полиеновым мостиком).

Электрооптический полимер. Полимерная матрица с внедренными в нее молекулами хромофоров (система «гость-хозяин», «guest-host»), или полимерные макромолекулы с ковалентно присоединенными хромофорами в боковой цепи (система «side-chain»). Электрооптические полимеры способны изменять свой показатель преломления под действием приложенного электрического поля и используются для создания высокоскоростных модуляторов оптического излучения.

Daughterboard (daughtercard). Дочерняя плата компьютера.

Список использованных обозначений

λ - длина волны светового излучения.

n - показатель преломления жидкого или твердого вещества.

n_D - показатель преломления материала на длине волны 589.3 нм (желтая линия натрия).

n_F - показатель преломления материала на длине волны 486.1 нм (синяя линия водорода).

n_C - показатель преломления материала на длине волны 656.3 нм (красная линия водорода).

$dn(\lambda)/d\lambda$ - материальная дисперсия вещества.

n_{eff} – эффективный показатель преломления моды оптического волновода, волокна.

n_f - показатель преломления световедущей полимерной пленки.

$n_f(z)$ – распределение показателя преломления в неоднородной по толщине световедущей пленке (координата z направлена перпендикулярно плоскости пленки).

m_f - коэффициент экстинкции световедущей пленки.

R – коэффициент отражения.

T – коэффициент пропускания.

T^0 – температура в градусах Цельсия.

θ - температура в градусах Кельвина.

H_f – толщина световедущей пленки.

T_g – температура стеклования полимера.

T_d – температура деструкции полимера.