

Формирование полимерных периодических структур на поверхности оптических волокон

© А.И. Сидоров,¹ А.А. Цирухин²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“
197376 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: aisidorov@newmail.ru

(Поступило в Редакцию 4 августа 2008 г. В окончательной редакции 3 июня 2009 г.)

Самоорганизация растворов органических и неорганических полимеров на поверхности круглых волокон при испарении растворителя приводит к образованию продольных и поперечных периодических структур. Период таких структур лежит в интервале от десятков до сотен микрометров и зависит от типа полимера, исходной концентрации раствора и диаметра волокна. При использовании суспензий неорганических наночастиц в растворе полимера и последующем термическом разложении полимера могут быть сформированы нанопористые периодические структуры из неорганических материалов. Показано, что описанные процессы позволяют создавать длиннопериодные волоконные решетки для волоконных сенсорных систем и волоконных оптических фильтров.

Введение

Длиннопериодные волоконные решетки (ДВР) используются в волоконной оптике в качестве датчиков температуры, давления, механического напряжения [1], химических сенсоров [2], в качестве широкополосных фильтров [3], а также как спектральные селекторы в волоконных лазерах [4]. Они представляют собой волокно с гофрированной поверхностью либо волокно с гладкой поверхностью, но с периодической модуляцией показателя преломления материала волокна. У ДВР период гофра или период модуляции показателя преломления лежит в интервале от десятков микрометров до 1–2 мм. ДВР применяются в основном в спектральном интервале 0.8–2 μm .

Как правило, ДВР изготавливаются путем модификации показателя преломления волокон из фоточувствительного стекла при воздействии пространственно-модулированного ультрафиолетового излучения [1,2]. Пространственная модуляция показателя преломления в продольном направлении в ДВР может достигаться и путем внедрения в волокно ускоренных ионов с последующим отжигом волокна [5]. Запись ДВР может производиться воздействием излучения CO_2 -лазера через маску с периодическими отверстиями [6]. Для формирования гофра на поверхности оптических волокон используются более сложные методы. Для этого волокно из фоточувствительного стекла подвергают воздействию ультрафиолетового лазерного излучения с пространственно-периодическим распределением интенсивности, после чего волокно подвергают химическому травлению [7].

Полимерные материалы из-за относительно высоких оптических потерь редко используются для изготовления ДВР. В то же время такие материалы дешевы, а мно-

гообразии процессов, происходящих в полимерах при механической, термической и физико-химической обработке, позволяет существенно модифицировать свойства полимерных покрытий. Целью настоящей работы являлось исследование процессов самоорганизации тонких слоев растворов органических и неорганических полимеров на поверхности оптических волокон и изучение возможности использования этих процессов для создания ДВР.

Методика экспериментов

В работе исследовались процессы формирования гофров на оптических волокнах при самоорганизации растворов следующих органических полимерных материалов: полиуретан (ПУ), поливинилацетат (ПВА), нитроцеллюлоза (НЦ), полиметилметакрилат (ПММА) и полистирол (ПС). В первых трех случаях в качестве растворителя использовался этилацетат, в двух последних случаях — смесь ацетона, этилацетата и толуола. Концентрация C полимера в растворе варьировалась от 5 до 30%. В ряде случаев для лучшей визуализации процессов в раствор вводился органический краситель с концентрацией не более 1%. Для формирования периодических структур на основе неорганических слоев использовались водные золи метакремниевой и поливанадиевой кислот с концентрацией $C = 1\text{--}5\%$. Исследования проводились на оптических волокнах из кварцевого стекла, силикатного стекла и полиамида диаметром 50–300 μm и длиной 10–15 см.

Методика формирования гофров на поверхности волокон заключалась в следующем [8]. Волокно вертикально погружали в раствор полимера, после чего вертикально извлекали волокно из раствора со скоростью не менее 10 mm/s. После этого производилось высушивание во-

локна на воздухе при комнатной температуре до полного удаления растворителя из полимера. Для создания нанопористых неорганических слоев на волокнах из кварцевого стекла использовались суспензии наночастиц TiO_2 (средний размер 100 нм) и SiO_2 (средний размер 50 нм) в растворе НЦ в этилацетате. Концентрация наночастиц в растворе составляла 1–5%. После высушивания полимера производился отжиг волокна на воздухе при температуре 300°C для изотермического разложения полимера и повторный отжиг на воздухе при температуре 700°C для спекания наночастиц в нанопористый слой.

Обсуждение результатов

Эксперименты показали, что при быстром извлечении волокна из раствора полимера равномерное распределение раствора вдоль волокна наблюдается только на начальной стадии извлечения (рис. 1, *a*). Затем стекающий по волокну раствор собирается в неподвижные капли, которые располагаются вдоль волокна с определенным периодом (рис. 1, *b*). По мере стекания раствора диаметр капель увеличивается за счет поступления нового материала (рис. 1, *c*). После испарения растворителя на волокне остаются периодически расположенные утолщения, формирующие гофр.

На рис. 2 показаны фотографии кварцевых волокон диаметром 50, 150 и 300 мкм с покрытием из НЦ. Можно видеть, что после удаления растворителя капли полимера образуют гофры, периодически расположенные вдоль волокна. При относительно низкой концентрации полимера гофры представляют собой вытянутые и усеченные с двух сторон эллипсоиды вращения. Высота гофров зависит от исходной концентрации полимера в растворе и увеличивается с ростом концентрации. Минимальная высота гофров составляет 2–5 мкм, максимальная достигает 50 мкм. Толщина слоя полимера в промежутках между гофрами также зависит от концентрации полимера и

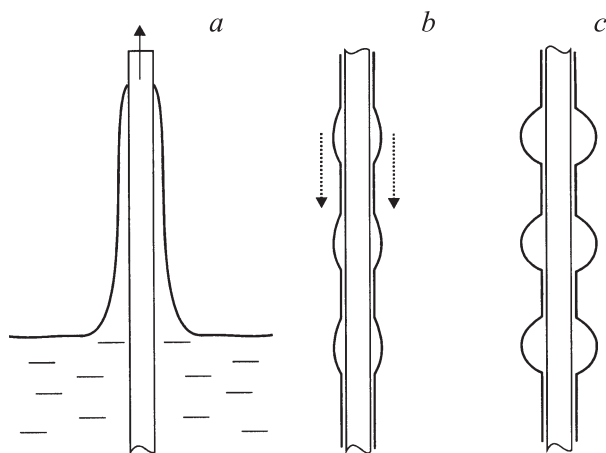


Рис. 1. Схема формирования продольных периодических структур на волокне.

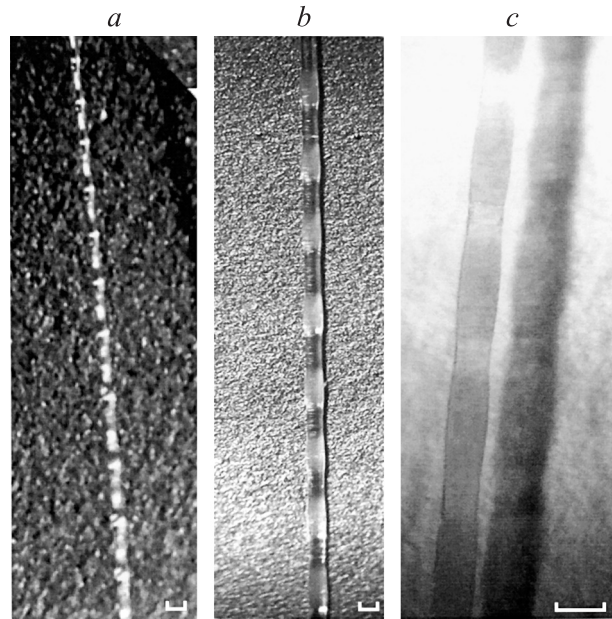


Рис. 2. Продольные периодические структуры на стеклянных оптических волокнах. Полимер — НЦ. *a* — волокно из силикатного стекла, диаметр волокна — 50 мкм, масштаб — 50 мкм; *b* — волокно из кварцевого стекла, диаметр волокна — 150 мкм, масштаб — 150 мкм; *c* — волокно из кварцевого стекла, диаметр волокна — 300 мкм, масштаб — 300 мкм.

лежит в пределах 1–10 мкм. Период гофров возрастает с увеличением диаметра волокна и уменьшением концентрации полимера в растворе (рис. 3). Минимальный период гофров получен с помощью данной методики для волокна диаметром 50 мкм и составляет 100 мкм. Материал волокна практически не оказывает влияния на период формируемых структур. Результаты, аналогичные приведенным на рис. 2, получены и для волокон из силикатного стекла и полиамида.

Формирование периодических структур при стекании раствора полимера по круглому волокну в основном связано с конкуренцией нескольких процессов: во-первых, вязкое течение раствора под действием силы тяжести; во-вторых, стремление раствора полимера принять форму с минимальной площадью поверхности, т. е. сферическую; в-третьих, неравномерное распределение растворителя по толщине полимера при его высыхании. Это приводит к тому, что вязкость полимера вблизи поверхности капли выше, чем вязкость внутри капли. Уменьшение толщины слоя полимера в промежутках между каплями приводит к быстрому удалению растворителя из этого слоя. Его вязкость повышается, это препятствует поступлению нового материала внутрь капель и перемещению этих капель вдоль волокна. Указанные процессы приводят к формированию устойчивых капель раствора полимера. Уменьшение диаметра волокна облегчает условия формирования капель полимера минимального диаметра с минимальной поверхностью. Поэтому уменьшение диаметра волокна

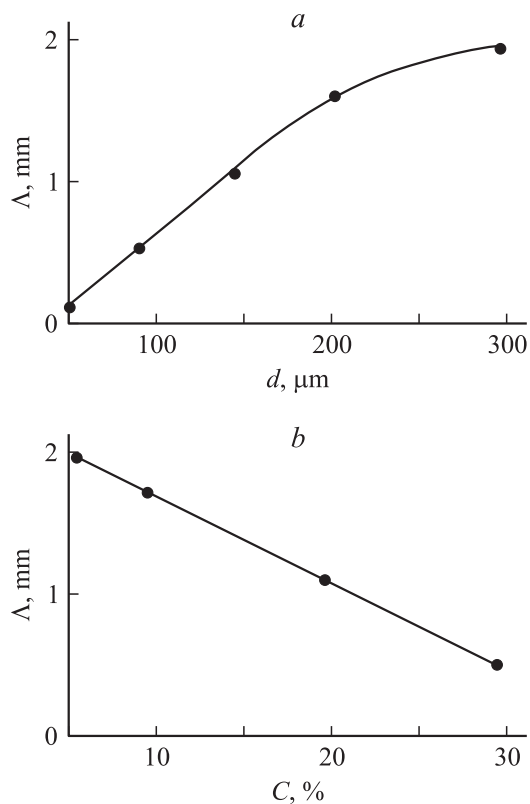


Рис. 3. Зависимости периода гофров от диаметра волокна (*a*) и концентрации полимера (ПВА) в растворе (*b*). *a* — концентрация полимера 10%; *b* — диаметр волокна 150 μm .

приводит к уменьшению периода гофров. Увеличение вязкости полимера приводит к аналогичному эффекту, так как в этом случае снижается скорость перемещения раствора полимера вдоль волокна и возрастает сила поверхностного натяжения в каплях и в промежутках между ними.

Очевидно, что описанная методика позволяет создавать ДВР с полимерным покрытием. Ее основным достоинством является простота и дешевизна. Дополнительными преимуществами являются возможность варьирования показателя преломления гофров в широких пределах при использовании модифицированных полимеров или их смесей, а также высокая чувствительность показателя преломления полимера к внешним воздействиям (температура, давление, изгиб и т. д.). Это позволяет считать ДВР с полимерными покрытиями перспективными для использования в волоконных датчиках и сенсорах.

В то же время существенным недостатком полимеров является их низкая термическая стойкость и относительно высокие оптические потери. Поэтому для ряда практических применений более выгодными являются ДВР с гофрами из неорганических материалов. Наши эксперименты показали, что при использовании водных золей метакремниевой и поливанадиевой кислот описанная методика также позволяет получать гофрированные периодические покрытия. Известно, что метакремниевая

кислота может полимеризоваться за счет образования водородных связей. Аналогичным свойством обладает и поливанадиевая кислота, в которой могут возникать и нематические жидкокристаллические структуры в виде лент длиной до 100 μm [9]. После формирования гофров и высушивания прогрев волокна при температуре 200–300 °C приводит к термическому разложению гелей и формированию гофров из SiO_2 и V_2O_5 . Однако использование данных материалов существенно ограничивает возможности варьирования оптических и геометрических параметров покрытия из-за низкой вязкости используемых зелей.

Для создания ДВР с неорганическими гофрами, обладающими более широкими функциональными характеристиками, была использована модифицированная методика покрытия. В данном случае волокно погружалось в раствор полимера, содержащий суспензию неорганических наночастиц. После формирования гофров и удаления растворителя проводилось термическое разложение полимера на воздухе, а затем спекание наночастиц при более высокой температуре. В процессе спекания из слоя на волокне удаляются остатки продуктов разложения полимера и формируются гофры из неорганического материала с нанопористой структурой. В экспериментах использовались суспензии наночастиц TiO_2 и SiO_2 в растворах НЦ. Концентрация наночастиц в растворе составляла 3–5%. Средний размер наночастиц TiO_2 был равен 100 nm, наночастиц SiO_2 — 50 nm.

На рис. 4 представлено волокно из кварцевого стекла диаметром 130 μm на разных стадиях формирования гофров на основе нанопористого TiO_2 . Можно видеть, что после стадии термического разложения и окисления полимера гофры еще содержат большое количество продуктов разложения (рис. 4, *b*). Однако после прогрева при температуре 700 °C покрытие становится полностью прозрачным и состоит только из нанопористого TiO_2 . Толщина гофров не превышает 5 μm и определяется концентрацией наночастиц в растворе. При использовании наночастиц из материала с относительно низкой температурой плавления на последней стадии процесса может быть проведено не спекание, а сплавление наночастиц с образованием гофров из сплошного материала. Очевидно, что данная методика позволяет существенно расширить функциональные возможности гофрированных покрытий путем использования наночастиц из материала с требуемым показателем преломления, а также использования смесей наночастиц из разных материалов. Можно ожидать, что ДВР с гофрами из нанопористых материалов будет перспективны для волоконных сенсоров газов и жидкостей.

При высокой концентрации полимера в растворе в процессе формирования гофров могут возникать не только продольные периодические структуры, расположенные вдоль волокна, но и поперечные, расположенные по периметру гофра.

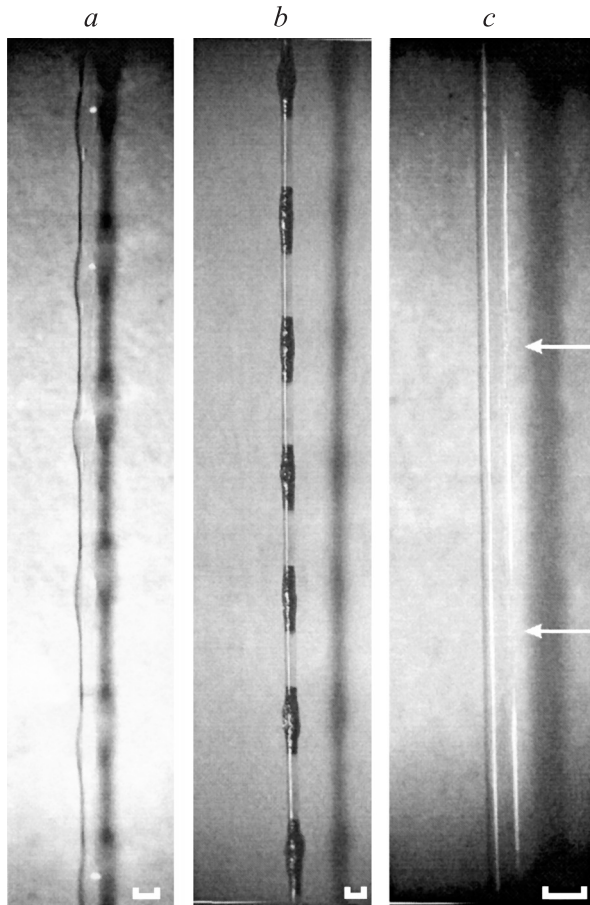


Рис. 4. Формирование продольных периодических структур на основе нанопористого TiO_2 . *a* — исходные полимерные (НЦ) структуры; *b* — вид волокна после термического разложения полимера ($t = 300^\circ\text{C}$); *c* — вид волокна после высокотемпературного отжига ($t = 700^\circ\text{C}$). Диаметр кварцевого волокна $130\ \mu\text{m}$, масштаб — $130\ \mu\text{m}$. Стрелками показаны области, покрытые нанопористым TiO_2 .

На рис. 5 показаны два основных типа возникающих поперечных структур. Первый тип (рис. 5, *a*) в поперечном сечении состоит из 3–5 утолщений, имеющих форму, близкую к цилиндрической, и характерен для НЦ, ПУ и ПВА. Диаметр утолщений лежит в пределах от 50 до $150\ \mu\text{m}$. В нижней и верхней частях гофра цилиндры сливаются воедино, а весь гофр вписывается в вытянутый эллипсоид вращения. Такие структуры в поперечном сечении подобны „фотонным молекулам“ [10], представляющими собой упорядоченную структуру сферических или цилиндрических микрорезонаторов, и должны обладать аналогичными оптическими свойствами. „Фотонные молекулы“ и системы микрорезонаторов обладают уникальными резонансными свойствами, позволяющими использовать их в качестве чувствительных сенсоров [10], а также формирователей „фотонных струй“ [11,12] для устройств интегральной оптики. Второй тип поперечных структур характерен для ПММА и ПС и представляет собой поперечный гофр, состоящий из большого количества продольных

борозд с периодом $20\text{--}50\ \mu\text{m}$ (рис. 5, *b*). Такая структура в оптическом смысле представляет собой сложную „фотонную молекулу“, но может рассматриваться и как дифракционная решетка, обладающая спектрально-селективными свойствами.

Формирование поперечных периодических структур при высокой концентрации и вязкости полимера может быть вызвано следующими факторами. На поверхности капли формируется тонкий слой полимера в виде оболочки с низким содержанием растворителя, имеющий более высокую плотность и вязкость, чем материал внутри капли. Дальнейшее испарение приводит к сжатию оболочки, при этом вся капля стремится принять форму с минимальной площадью поверхности. Однако более

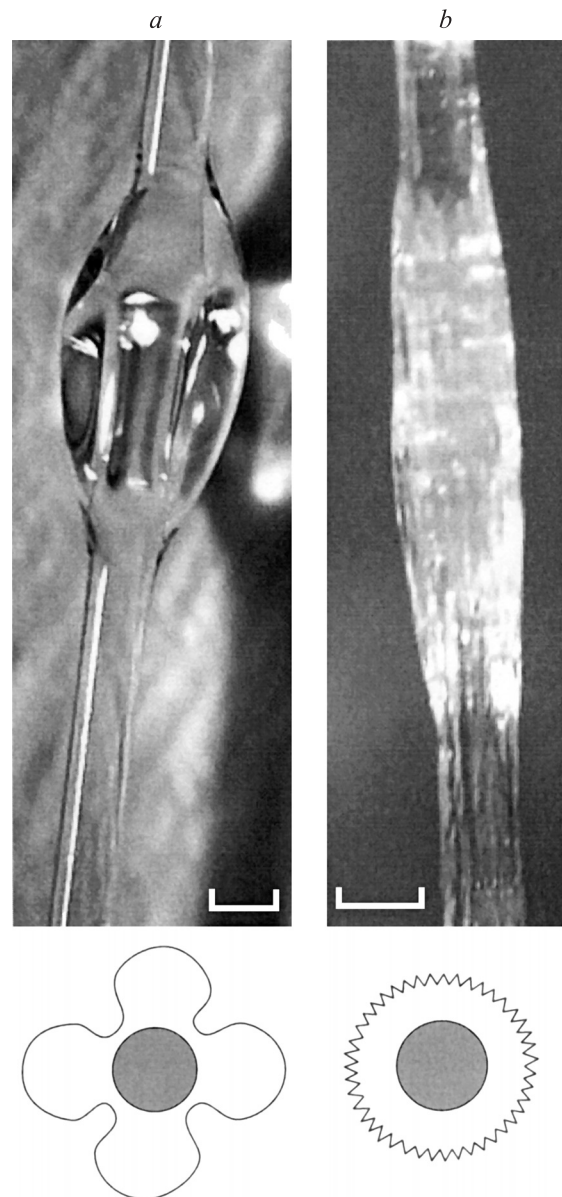


Рис. 5. Поперечные периодические структуры на кварцевом волокне диаметром $150\ \mu\text{m}$, масштаб — $150\ \mu\text{m}$. *a* — НЦ, *b* — ПММА. В нижней части рисунков показано поперечное сечение структур.

тонкие слои в нижней и верхней частях капли уже имеют высокую вязкость, фиксируют оболочку в этих частях капли и препятствуют образованию формы, близкой к сферической. Поэтому сжатие оболочки приводит к образованию вытянутых структур с формой, близкой к цилиндрической.

В процессе стекания раствора полимера по волокну происходит ориентация молекул полимера вдоль направления течения. Эта ориентация сохраняется и при удалении растворителя из полимера. Можно предположить, что ориентационные эффекты также оказывают влияние на формирование поперечных структур, особенно в случае ПММА и ПС. Следует отметить, что наличие ориентации молекул представляет интерес и в оптическом плане, так как приводит к двулучепреломлению и может быть использовано для селекции волноводных мод.

Выводы

Представленные результаты показывают, что эффекты самоорганизации растворов полимеров на поверхности оптических волокон приводят к образованию продольных и поперечных периодических структур в виде гофров. Период продольных структур определяется концентрацией раствора и диаметром волокна и может варьироваться от $100\ \mu\text{m}$ до $2\ \text{mm}$. Предложенные методы формирования периодических структур позволяют создавать гофрированные покрытия из органических и неорганических полимеров, а также в виде нанопористых и сплошных слоев из неорганических материалов. Полученные результаты могут быть использованы при создании ДВР для волоконных датчиков и сенсоров, а также в устройствах интегральной оптики.

Список литературы

- [1] *James S.W., Tatam R.P.* // Measur. Sci. and Technol. 2003. Vol. 14 P. R49.
- [2] *Patric H.J., Kersey A.D., Bucholtz F.* // J. of Lightwave Technol. 1998. Vol. 16. P. 1606.
- [3] *Vengsarkar A.M., Lemaire P.J., Judkins J.B.* // J. of Lightwave Technol. 1996. Vol. 14. P. 58.
- [4] *Chen L.R.* // Opt. Comm. 2001. Vol. 200. P. 187.
- [5] *Fujimaki M., Ohki Y.* // Opt. Lett. 2000. Vol. 25. P. 88.
- [6] *Davis D.D., Gaylord T.K., Glytsis E.N., Kosinski S.G., Mettler S.C., Vengsarkar A.M.* // Electron. Lett. 1998. Vol. 34. P. 302.
- [7] *Lin C.-Y., Chern G.-W., Wang L.A.* // J. of Lightwave Technol. 2001. Vol. 19. P. 1212.
- [8] *Sidorov A.L., Tsiurkhin A.A.* // XIII Int. Conf. on Laser Optics. St. Petersburg, 2008.
- [9] *Livage J.* // Coord. Chem. Rev. 1999. Vol. 190. P. 391.
- [10] *Boriskina S.V.* // JOSA B. 2006. Vol. 23. P. 1565.
- [11] *Chen Z., Taflov A., Backman V.* // Opt. Expr. 2004. Vol. 12. P. 1214.
- [12] *Itagi A.V., Challenger W.A.* // JOSA A. 2005. Vol. 22. P. 2847.