

极化聚合物薄膜波导的光学特性*

高福斌 张 平 金 锋

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

(中国科学院激发态物理开放研究实验室, 长春 130021)

叶 成 冯知明

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要 叙述了键合型 DANS(4-dimethylamino-4'-nitro-stilbene) 聚合物薄膜波导的制备和极化过程. 应用集成光学中的棱镜耦合技术, 对 DANS 聚合物薄膜波导极化前后以及紫外光照射前后的光学特性分别进行了表征. 实验结果表明, 极化后波导非寻常光折射率明显增大而波导寻常光折射率减小; 经过紫外光照射后, 波导折射率降低约0.02.

关键词 极化聚合物, 波导, 光学特性

1 引 言

极化聚合物薄膜具有非线性系数大、非线性响应快、介电常数较低以及激光损伤阈值高等优点, 尤其具有分子结构的多样性和优良的可加工性, 使其作为新型非线性光学材料, 日益受到重视. 聚合物光波导倍频、聚合物光波导电光调制等器件应用研究也进展迅速. 聚合物光波导器件的多数指标已达到或超过了无机材料的相应器件的指标. 由于聚合物材料通常是无定型物质, 其结构具有中心对称性, 这种各向同性的聚合物不具有二阶非线性. 只有采用适当的极化手段, 对聚合物进行充分极化, 使其中所含发色团取向排列, 从而表现出宏观的二阶非线性特性. 应用集成光学中棱镜耦合技术^[1], 对键合型 DANS(4-dimethylamino-4'-nitro-stilbene) 聚合物薄膜波导极化前后的折射率变化进行了测量. 另外, 对 DANS 聚合物薄膜波导经过紫外光照射后, 折射率发生的变化进行了实际测量.

2 波导制备与极化

选用 ITO(Indium Tin Oxide) 透明导电玻璃做为衬底片. DANS 聚合物被溶于三氯丙烷之中(DANS 含量50%), 将此溶液涂覆于衬底的玻璃表面上, 并以500~800转/分的转速旋涂1分钟. 然后将样品置于真空烘箱中, 在60℃下烘干24小时, 使溶剂完全挥发, 形成聚合物薄膜波导. 通过改变旋涂速率和时间可控制聚合物薄膜波导的厚度, 成膜质量也与其密切相关.

电晕极化是采用电晕放电的方法对聚合物薄膜表面放电, 使非线性聚合物分子的偶极矩沿电场方向排列. 极化装置如图1所示. 电晕电极(直径为50 μm的钨丝导线)平行于金属平板地电极, 二者间距为9mm. 在极化过程中, 电晕电极上的正高压在其表面附近形成极强电场, 该电场使电晕电极附近的空气分子电离, 即发生电晕放电, 正离子飞向

* 国家自然科学基金重大项目(59790050-04), 八六三新材料计划领域资助项目

1998年8月1日收到

聚合物薄膜表面并在薄膜表面大量聚集, 这些正离子与地电极相互作用, 在薄膜内部形成一个很高的极化电场, 该电场使聚合物分子偶极矩沿电场方向排列, 从而表现出宏观的二阶非线性光学性质. 电晕放电发生时, 两极间形成电晕放电电流, 正确控制此电流的大小是电晕极化成功的关键.

极化时将波导样品置于样品平台上并保持 ITO 薄膜与样品平台表面有效接触, 波导传播方向与电晕电极长度方向一致. 将聚合物薄膜升温至 130 , 然后在正电极上施加 7 ~ 10kV 的极化电压, 极化过程中适当调节极化电压以保持极化电流约为 2 A 不变. 加电压 30 分钟后, 停止加热. 样品自然降温过程中, 聚合物分子偶极矩的定向排列结构逐渐固定下来, 温度降至室温后撤掉电压.

3 理 论

极化聚合物薄膜波导结构模型如图 2 所示. 极化之前, 聚合物薄膜中的非线性分子随机排列, 其折射率椭球应为正球形(如图 3a 所示); 在极化电场的作用下, 聚合物薄膜中的非线性分子沿着极化电场方向取向排列, 从而表现出单轴晶体的光学特性, 其折射率椭球应为旋转椭球形(如图 3b 所示).

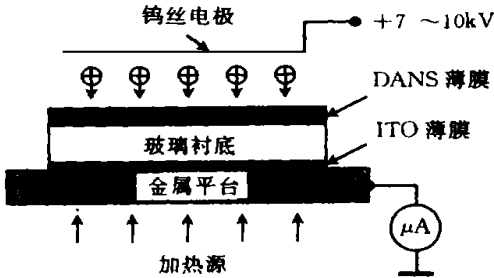


图1 电晕极化装置

Fig. 1 The corona-poling setup.

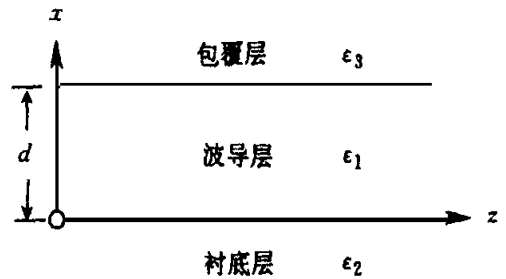


图2 极化聚合物薄膜波导结构模型

Fig. 2 Model of poled polymer film waveguides.

在主介电轴坐标系下, 平面波导三个区域中各向异性材料的介电张量可写成

$$[\epsilon] = \begin{Bmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{Bmatrix}, \quad (1)$$

其中只有对角元素 ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_{zz} 为非零元素. 选取 z 轴为波导传播方向、 x 轴为波导平面法线方向, 则在各向异性介质光波导中传播的光波遵守如下各向异性模式本征方程^[2]:

$$d = m + \tan^{-1}\left(\frac{p}{d}\right) + \tan^{-1}\left(\frac{q}{d}\right), \quad (\text{TE 模}) \quad (2)$$

$$p^2 = \epsilon_{\text{TE}}^2 - k_0^2 \epsilon_{yy},$$

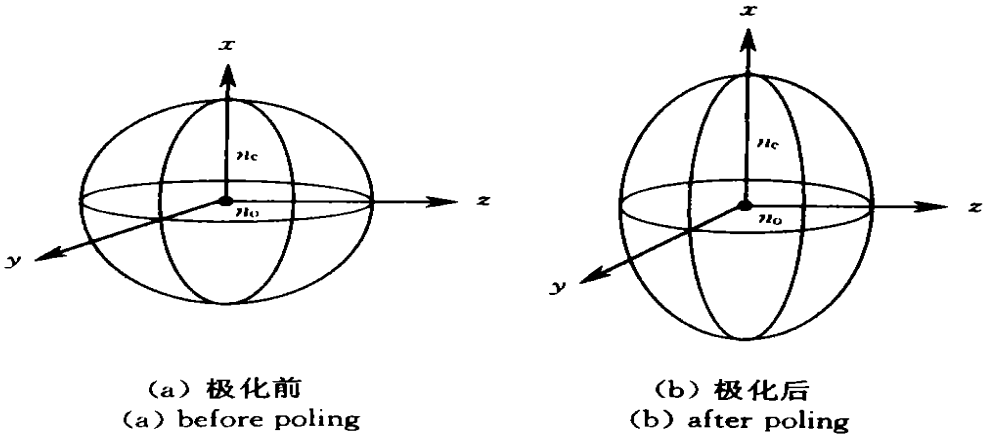


图3 聚合物薄膜波导折射率椭球

Fig. 3 Ellipsoid of refractive indices in polymer film waveguides.

$$q^2 = \frac{2}{T_E} - k_0^2 \frac{2}{3yy},$$

$$p^2 = \frac{2}{T_E} - k_0^2 \frac{2}{1yy},$$

$$d = m + \tan^{-1}\left(\frac{1zzp}{2zz}\right) + \tan^{-1}\left(\frac{1zzq}{3zz}\right), \quad (\text{TE 模}) \quad (3)$$

$$p^2 = \frac{2zz}{2xx} \left(\frac{2}{T_M} - k_0^2 \frac{2}{2xx} \right),$$

$$q^2 = \frac{3zz}{3xx} \left(\frac{2}{T_M} - k_0^2 \frac{2}{3xx} \right),$$

$$r^2 = \frac{1zz}{1xx} \left(\frac{2}{T_M} - k_0^2 \frac{2}{1xx} \right),$$

式中 d 为波导厚度, $k_0 = 2\pi/\lambda$ 为真空传播常数, λ 为激光波长, $T_E = k_0 N_{TE}$ 和 $T_M = k_0 N_{TM}$ 分别为波导 TE 模和 TM 模的纵向传播常数, N_{TE} 和 N_{TM} 分别为波导 TE 模和 TM 模有效折射率, $m = 0, 1, 2, \dots$ 为模阶数. 对于电晕极化 DANS 聚合物光波导, 覆盖层相对介电张量

$$\epsilon_{3xx} = \epsilon_{3yy} = \epsilon_{3zz} = n_c^2,$$

衬底相对介电张量

$$\epsilon_{2xx} = \epsilon_{2yy} = \epsilon_{2zz} = n_b^2,$$

波导相对介电张量

$$\epsilon_{1xx} = n_e^2, \quad \epsilon_{1yy} = \epsilon_{1zz} = n_o^2,$$

其中 $n_c = 1$ 为覆盖层(空气)折射率, $n_b = 1.51633$ 为衬底(玻璃)折射率, n_o 和 n_e 分别为聚合物薄膜的寻常光折射率和非寻常光折射率.

采用如图4所示的棱镜耦合测量装置, 当入射激光在波导中传播并在观察屏上形成 m 线时, 测得对应于各条 m 线的同步入射角 θ_m , 由下式可求出 N_{TE} 和 N_{TM} ^[1],

$$N_m = \sin m \cos \alpha + \sqrt{n_p^2 - \sin^2 m} \sin \alpha, \quad (4)$$

其中 $n_p = 1.80073$ 为棱镜折射率, $\alpha = 44.59^\circ$ 为棱镜角.

在制备聚合物波导薄膜时,适当控制薄膜厚度,使得在每一种偏振态下,都能形成两条以上的 m 线,从而获得的 N_{TE} 和 N_{TM} 测量值的数目大于4,通过求解方程(2)和(3)可求出 n_o 、 n_e 和 d .

4 测 量

4.1 电晕极化

在 $0.6328 \mu\text{m}$ 激光波长下,对极化前后 DANS 聚合物光波导样品的有效折射率分别进行了测量.极化温度为 130°C ,极化时间为 30min ,极化电流为 2 A .实际测量数据及计算结果列于表1.

表1 极化前后 DANS 聚合物薄膜波导有效折射率测量及计算结果

Table 1 The measuring and calculating results of effective refractive indices of polymer DANS film waveguides before and after poling.

	极化前			极化后		
	m	N_m	N_m	m	N_m	N_m
TE 偏 振	0	39.3820	1.6418	0	36.9020	1.6235
	1	37.06	1.6262	1	32.52	1.5978
	2	33.92	1.6002	2	29.9620	1.5711
TM 偏 振	0	35.36	1.6165	0	41.02	1.6500
	1	33.2120	1.6012	1	36.27	1.6220
	2	29.5920	1.5766	2	31.9320	1.5859
结果	$n_o = 1.6462, n_e = 1.6222$ $n = \pm 5 \times 10^{-4}$			$n_o = 1.629, n_e = 1.655$ $n = \pm 2 \times 10^{-3}$		

4.2 紫外光照

为制备 DANS 聚合物条形光波导,对 DANS 聚合物薄膜波导的紫外光敏效应进行了测量.紫外高压汞灯的功率为 350W ,光照距离为 25cm ,光照时间为 2h .实际测量数据及计算结果列于表2.

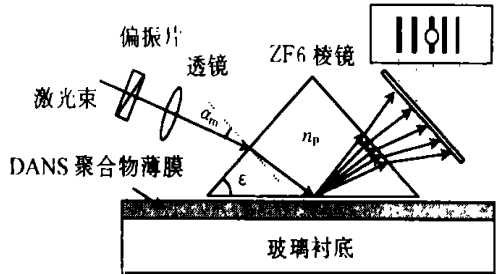


图4 m -线测量装置

Fig. 4 The setup for measuring m -lines.

表2 紫外光照前后 DANS 聚合物薄膜波导有效折射率测量及计算结果

Table 2 The measuring and calculating results of effective refractive indices of polymer DANS film waveguides before and after UV-bleaching.

	紫外光照前			紫外光照后		
	m	n_m	N_m	m	n_m	N_m
TE 偏振	0	36 29 20	1.6223	0	34 09 40	1.6068
	1	31 01 40	1.5844	1	30 98 40	1.5828
	2	27 02 20	1.5534	2	27 35 20	1.5579
TM 偏振	0	37 96	1.6224	0	35 99 40	1.6147
	1	31 21 40	1.5948	1	30 51 20	1.5832
	2	27 02	1.5502	2	27 39	1.5585
结果	$n_o = 1.626, n_e = 1.632$ $n = \pm 2 \times 10^{-2}$			$n_o = 1.612, n_e = 1.617$ $n = \pm 3 \times 10^{-3}$		

5 讨 论

5.1 极化光学效应

计算结果表明, DANS 聚合物薄膜的 n_o 和 n_e 在极化前就不相等, 说明因表面和界面态效应的影响, DANS 聚合物在成膜过程中, 其所含发色团就有一定程度上的取向排列. 由极化前 $n_e < n_o$, 可以推断 DANS 聚合物薄膜的分子偶极矩在垂直薄膜方向上的排列几率小于平行于薄膜方向上的排列几率, 其折射率椭球如图2a 所示的略扁的旋转椭球形; 经过电晕极化后, $n_e > n_o$, 说明在垂直方向的极化电场作用下, DANS 聚合物薄膜的分子偶极矩在垂直薄膜方向上的排列几率大于平行于薄膜方向上的排列几率, 其折射率椭球如图2b 所示的长旋转椭球形. 通过测量极化聚合物薄膜波导的双折射, 可以表征其极化程度, 这对研究聚合物薄膜波导极化过程提供了有效的检测手段.

5.2 紫外光照光学效应

由表2可以看出, 经过紫外光照后, 聚合物薄膜波导折射率降低了0.02左右. 根据这一实验结果, 可以采用如图5所示方法制备极化聚合物条形光波导. 对条波导限制层折射率测量, 为研究条波导中光波的传播模式以及条波导中各种非线性光学效应提供了依据.

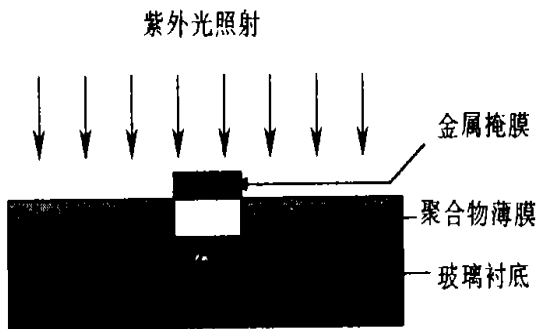


图5 紫外光照射制备聚合物条波导
Fig. 5 Processing the channel waveguide of polymer by UV-bleaching.

参 考 文 献

- [1] Ulrich R, Torge R. Appl. Opt. , 1973, **12**(12): 2901.
[2] Yamamoto S, Koyamada Y, Makimoto T. J. Appl. Phys. , 1972, **42**(12): 5090.

OPTICAL PROPERTIES OF POLED POLYMER FILM WAVEGUIDES

Gao Fubin Zhang Ping Jin Feng

(Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

(Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

Ye Cheng Feng Zhiming

(Chemistry Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract

The processes of fabrication and poling for DANS (4-dimethylamino-4'-nitrostilbene) side-chain polymer film waveguide have been described in this paper. By using the prism coupling technique in integrated optics, the optical properties of the waveguide have been characterized before and after poling and UV photobleaching respectively. It has been demonstrated by the experiment results that the extraordinary refractive index of the waveguide was increased obviously and the ordinary refractive index of the waveguide was reduced after poling, and the refractive indices of the waveguide were reduced about 0.02 after UV photobleaching.

Key words poled polymer, waveguide, optical property