

极化聚合物薄膜取向有序度及极化寿命的表征

高福斌, 张 平

(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130021)

(中国科学院激发态物理开放研究实验室, 吉林 长春 130021)

摘要: 研究了极化聚合物薄膜波导的退极化过程, 提出了表征极化聚合物薄膜取向有序度和极化寿命的集成光学方法。采用集成光学中的棱镜耦合技术, 测量极化前后聚合物薄膜光波导的各向异性有效折射率。通过求解各向异性介质光波导的模式本征方程, 得到波导极化前后寻常光和非寻常光折射率的变化及其随时间衰减, 进而得到取向有序度随时间的变化曲线。采用复合指数函数模型进行最小二乘曲线拟合, 进而推测其极化寿命。实验中以键合型 DANS 极化聚合物薄膜波导为例, 叙述了波导制备和极化过程, 给出了波导寻常光和非寻常光折射率随时间变化曲线以及取向有序度随时间变化曲线。通过对取向有序度随时间变化曲线进行最小二乘曲线拟合, 确定其极化寿命约为 1 344 天。

关键词: 极化聚合物; 有序度; 极化寿命

中图分类号: TN256

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)0165-04

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, 例如, 已成功研制出半波电压 6V、调制带宽 40GHz 的 M-Z 型极化聚合物波导电光强度调制器^[1]。

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。因此, 有机聚合物薄膜用于光波导器件研究的首要前提是要对其进行充分极化, 以便获得尽可能高的二阶非线性系数。测量聚合物薄膜光波导在极化前后双折射的变化, 可以表征其极化程度^[2]。取向有序度和极化寿命的定量表征对有机聚合物光波导器件的研究具有重要意义, 本文提出用极化聚合物薄膜光波导双折射及其随时间的变化表征其取向有序度和极化寿命的集成光学方法。

2 理 论

将待测极化聚合物沉积在已知折射率的玻璃衬底上, 以此形成薄膜光波导, 如图 1 所示。

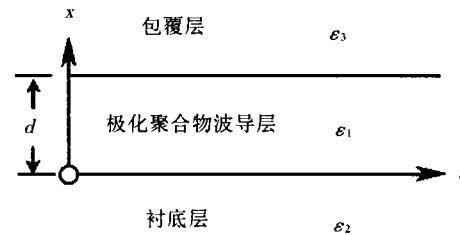


图 1 极化聚合物薄膜波导结构模型

Fig.1 Model of poled polymer film waveguide.

极化之前, 聚合物薄膜中的非线性分子偶极矩随机排列, 其折射率椭球为球形; 在极化电场的的作用下, 聚合物薄膜中的非线性分子偶极矩沿着极化电场方向取向排列, 从而呈现单轴晶体的光学特性, 其折射率椭球为旋转椭球形。在主轴坐标系下, 平面波导三个区域中各向异性材料的介电张量可写成^[3]

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

其中只有对角元素 ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_{zz} 为非零元素。选取 z 轴为导波传播方向、 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

收稿日期: 1999-10-27; 修订日期: 2000-02-25

基金项目: “863”计划新材料领域资助项目, 国家自然科学基金重大项目(编号: 59790050-04)

作者简介: 高福斌(1957-), 男, 吉林省长春人, 副研究员, 硕士生导师, 现主要从事铌酸锂光波导器件和极化聚合物光波导器件研究。

各向异性模式本征方程:

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

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

$$q^2 = \beta_{\text{TE}}^2 - k_0^2 \epsilon_{3yy},$$

$$\kappa^2 = \beta_{\text{TE}}^2 - k_0^2 \epsilon_{1yy},$$

$$\kappa d = m\pi + \tan^{-1}\left(\frac{\epsilon_{1xz}p}{\epsilon_{2xz}\kappa}\right) + \tan^{-1}\left(\frac{\epsilon_{1xz}q}{\epsilon_{3xz}\kappa}\right), \quad (\text{TM 模}) \quad (3)$$

$$p^2 = \frac{\epsilon_{2zz}}{\epsilon_{2zz}}(\beta_{\text{TM}}^2 - k_0^2 \epsilon_{2xx}),$$

$$q^2 = \frac{\epsilon_{3zz}}{\epsilon_{3zz}}(\beta_{\text{TM}}^2 - k_0^2 \epsilon_{3xx}),$$

$$\kappa^2 = \frac{\epsilon_{1zz}}{\epsilon_{1zz}}(\beta_{\text{TM}}^2 - k_0^2 \epsilon_{1xx}),$$

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, $\beta_{\text{TE}} = k_0 N_{\text{TE}}$ 和 $\beta_{\text{TM}} = k_0 N_{\text{TM}}$ 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。

实验中,极化聚合物光波导的覆盖层和衬底为各向同性介质,因此,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 为覆盖层(空气)折射率, n_b 为衬底(玻璃)折射率, n_o 和 n_e 分别为极化聚合物薄膜的寻常光折射率和非寻常光折射率。

用棱镜耦合器分别测量出 TE 和 TM 模的薄膜波导各阶导模的有效折射率^[3]。由方程(2)和(3)即可求得极化聚合物薄膜非寻常光折射率 n_e 和寻常光折射率 n_o 。

极化有序度可表示为^[4]

$$\Phi(t) = \frac{\Delta n_e(t) - \Delta n_o(t)}{\Delta n_e(t) + 2\Delta n_o(t)} = \frac{n_e(t) - n_o(t)}{n_e(t) + 2n_o(t) - 3n}, \quad (4)$$

其中 Δn_e 和 Δn_o 分别为极化后非寻常光折射率增量和寻常光折射率增量, n 为极化前薄膜折射

率。极化前 $n_e - n_o \approx 0$, 因而 $\Phi \approx 0$; 极化后 $n_e - n_o$ 和 Φ 随时间 t 衰减。由此可见,用双折射大小可以确定聚合物极化程度及其寿命。

3 样品制备与测量

选用键合型 DANS 聚合物(重量比 50%)为波导材料,ITO(the indium tin oxide)玻璃为衬底($n_b = 1.51633$),覆盖层为空气($n_c = 1$)。采用旋涂法制备具有一定厚度的 DANS 聚合物平面波导(能够分别形成两个以上的 TE 和 TM 模式)。采用丝状电极(平行于波导表面且沿波导中光波传播方向)电晕极化装置对聚合物波导薄膜进行电晕极化,极化温度为 130°C , 极化电压约为 $5 \sim 7\text{kV}$, 极化电流约为 $2\mu\text{A}$, 极化时间为 30 分,波导表面与电极之间的距离为 9mm。

测量装置如图 2 所示,用 ZF6 玻璃对称棱镜将波长 $\lambda = 0.6328\mu\text{m}$ 的 He-Ne 激光束耦合进入波导,并在观察屏上形成明显的 m -线。适当调节入射光束的入射角 α , 使导波光束在波导中以第 m 阶模式传播时,用精密测角仪测得相应的同步入射角 α_m , 由下式求出第 m 阶模式有效折射率测量值^[5]:

$$N_m = \sin\alpha_m \cos\epsilon + \sqrt{n_p^2 - \sin^2\alpha_m} \sin\epsilon, \quad (5)$$

其中 $n_p = 1.74972$ 为棱镜折射率, $\epsilon = 44^\circ 54' 20''$ 为棱镜角。设实际测得的 TE 和 TM 模式数量分别为 M_{TE} 和 M_{TM} (实验中适当控制薄膜厚度,以保证 $M_{\text{TE}} + M_{\text{TM}} \geq 3$), 将公式(5)代入方程(2)和(3), 则方程(2)和(3)构成关于未知数 n_e 、 n_o 和 d 的 $M_{\text{TE}} + M_{\text{TM}}$ 维方程组,解此方程组便可求得极化聚合物薄膜非寻常光折射率 n_e 和寻常光折射率 n_o 以及薄膜厚度 d 。

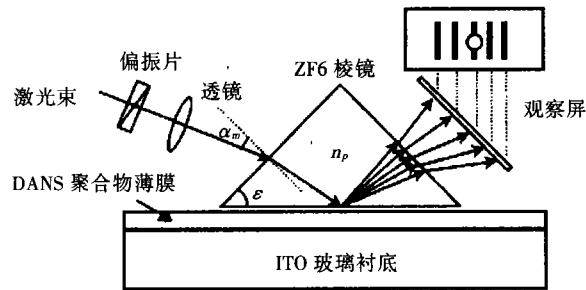


图 2 m -线测量装置

Fig. 2 Experiment setup for m -line measurement.

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
(极化温度: 120℃, 极化时间: 30min, 极化电流: 2μA)

Table 1 Measurement and calculation results of the refractive indices of DANS polymer film waveguide before and after poling.

时间	极化前	极化后					
		0 天	1 天	3 天	5 天	10 天	20 天
N_{TE0}	1.6664	1.6473	1.6541	1.6575	1.6570	1.6580	1.6587
N_{TE1}	1.6230	1.6041	1.6108	1.6141	1.6136	1.6147	1.6154
N_{TE2}	1.5520	1.5351	1.5410	1.5439	1.5435	1.5445	1.5451
N_{TM0}	1.6497						1.6849
N_{TM1}	1.6029	1.6502	1.6450	1.6411	1.6401	1.6388	1.6354
N_{TM2}	1.5309	1.5673	1.5635	1.5605	1.5596	1.5587	1.5559
n_0	1.6809	1.6647	1.6685	1.6719	1.6714	1.6725	1.6732
n_e	1.6655	1.7184	1.7123	1.7078	1.7067	1.7053	1.7015

对极化聚合物 DANS 薄膜波导进行实际测量, 结果列于表 1。根据测量数据画出极化聚合物 DANS 薄膜波导寻常光和非寻常光折射率随时间变化曲线如图 3 所示。根据公式(4)画出有序度随时间变化曲线如图 4 中虚线所示。采用如下复合指数模型

$$\Phi(t) = \Phi_0 \exp[-(t/\tau)^\beta], \quad (6)$$

式中 τ 和 β 为待定常数, 通过最小二乘曲线拟合求出 $\tau = 1344$ 天, $\beta = 0.485$, $\Phi_0 = 0.629$ 。画出 $\Phi(t)$ 随时间 t 变化曲线如图 4 中实线所示。定义 τ 为极化寿命, 得到样品的极化寿命约为 4 年。

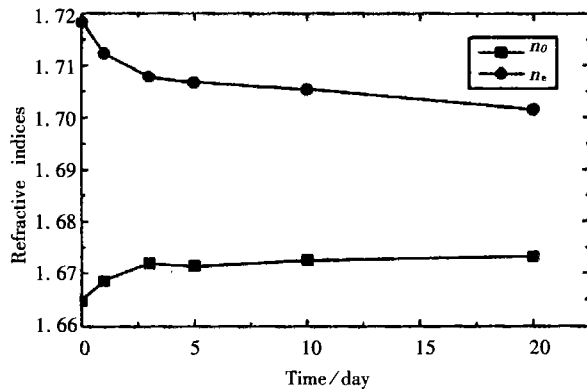


图 3 $n_e(t)$ 和 $n_0(t)$ 随时间变化曲线

Fig. 3 Curves of $n_e(t)$ and $n_0(t)$ varied with time.

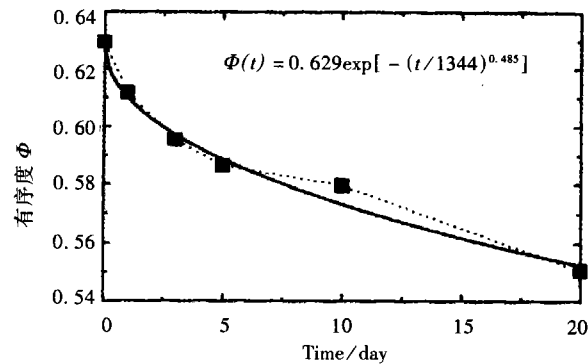


图 4 $\Phi(t)$ 随时间变化曲线

Fig. 4 Curves of $\Phi(t)$ varied with time.

4 讨 论

应用本文提出的表征方法, 对键合型 NPP 聚合物和各种重量比的 DANS 聚合物进行了比较测量。结果表明, 测量精度取决于薄膜厚度的控制和所含生色团的浓度等因素, 对于一般键合型聚合物材料来说, 浓度越高, 所观测到的 m -线就越模糊, 因而同步入射角的读数误差越大。影响测量精度的另一个重要原因是在极化前, 聚合物薄膜并非各向同性, 实际测量表明其寻常光折射率略大于非寻常光折射率, 二者之差随聚合物所含生色团的重量比而增大, 其原因可以认为

是由于聚合物薄膜的表面和界面态效应, 使得在旋涂成膜过程中, 聚合物中的非线性分子偶极矩在平行于薄膜表面方向的排列几率大于垂直于薄膜表面方向的排列几率。在数据处理过程中, 取极化前寻常光折射率和非寻常光折射率的平均值做为极化前折射率 n 的近似值, 这种近似会给极化有序度和极化寿命的测量结果带来一定的误差。

总之, 应用本文提出的极化聚合物取向有序度及极化寿命的表征方法, 可以为极化聚合物材料的研究提供实验数据, 也可以为优化聚合物光波导的极化条件提供依据。

参 考 文 献

- [1] Teng C C. Traveling-wave polymeric optical intensity modulator with more than 40GHz of 3-dB electrical band width [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(13): 1538-1540.
- [2] Gao Fubin, Jin Feng, Zhang Ping. Corona-poling and second order nonlinear decay of dans side-chain polymer film waveguides [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1997, **18**(4): 332-334.
- [3] Yamamoto S, Koyamada Y, Makimoto T. Normal-mode analysis of anisotropic and gyrotropic thin-film waveguides for integrated optics [J]. *J. Appl. Phys.*, 1972, **42**(12):5090-5097.
- [4] Ye Cheng, (France) Joseph Zyss. *Theory and practice of molecular nonlinear Optics* [M]. Beijing, China: The Publishing House of Chemical Industry. 1996, 150.
- [5] Ulrich R, Torge R. Measurement of thin film parameters with a prism coupler [J]. *Appl. Opt.*, 1973, **12**(12): 2901-2908.

Characterizations for Order Parameter and Poled Lifetime of Poled Polymer Film

GAO Fu-bin, ZHANG Ping

(Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China)

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

Abstract

The process of poling decay with time for poled polymer film waveguides was studied, and an integrated optical method to characterize the order parameter and the poled lifetime of the film waveguides was presented in this paper. The side-chain DANS (4-dimethylamino-4'-nitro-stilbene) polymer (50% in weight) and the indium tin oxide-(ITO-) coated glass slides were selected as the waveguide material and the substrates, respectively. The cover layer was air. The DANS polymer film waveguides with suitable thickness were made by spin coating. Then the films were poled with the corona-poling setup, which had tungsten wire electrode that was parallel to the surface of the waveguide and along the travelling direction of light in the waveguide. The poling temperature was 130°C, the poling voltage was about 5~7kV, the poling current was about 2μA, the poling time was 30min and the space between the surface of the waveguide and the electrode was 9mm. Before and after poling, the anisotropic effective refractive indices were measured using prism coupling technique in the field of integrated optics. The variety of the ordinary and the extraordinary refractive indices before and after poling and their decay with time were derived from the anisotropic mode eigen-equations, and then curves of the ordinary and the extraordinary refractive indices varied with time were obtained. The curve of the order parameter varied with time was presented and fitted with the multiple exponential function using the least square method. It was determined that the poled lifetime is about 1344 days.

Key words: poled polymer; order parameter; poled lifetime