

染料掺杂的聚合物波导膜的制备及电光性质的研究

马于光 刘式墉

(吉林大学电子科学系, 长春 130023)

朱江 沈家骢

(吉林大学化学系, 长春 130023)

摘要 用溶液沉积的方法制备了染料分散红掺杂的聚苯乙烯膜, 并用电场取向的方法对膜中的染料极性分子进行了取向。对取向膜进行的电光测试结果表明取向膜的电光系数 $\gamma_{33} \approx 35 \text{ pm/V}$ 较无机晶体要大。

关键词 有机材料, 非线性, 光波导, 电光效应

Electrooptic effect in dyedoped polymer light waveguide film

MA Yuguang, LIU Shiyong

(Department of Electron, Jilin University, Jilin 130023)


ZHU Jiang, SHEN Jiancang

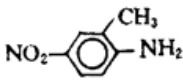
(Department of Chemistry, Jilin University, Jilin 130023)

Abstract Light waveguide thin film of dye DR-2GLF doped polystyrene is prepared by solution deposited method, and poled by electric field. The EO effect of poled film are affected by dye concentration and poling time, and EO coefficient $\gamma \approx 35 \text{ pm/V}$, which is larger than inorganic EO materials such as LiNbO_3 .

Key words organic material, light waveguide, electro-optic effect

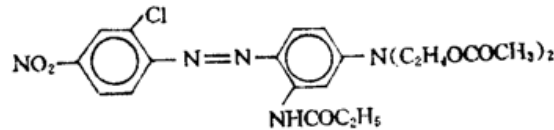
1 引言

无机晶体材料已很难满足发展迅速的集成光学和集成光电子学对材料的要求。最近已有很多关于利用非线性光学聚合物材料进行电光(EO)调制和二次谐波生成(SHG)的实验报道^[1~3]。通常,有机非线性(NLO)物质,要求分子是一个 π 电子共轭体系,并且分子内存在能够发生电荷转移的给受电子基团,最常用的如硝基苯胺(NO_2 -- NH_2), 2-甲基-4

一硝基苯胺()等。一般它们的二阶非线性和抗光损坏性能相对于无机晶体均很高,但是机械性能不好,很难应用于集成光学领域。另外有机 NLO 小分子在形成大块晶体时,由于对称中心的产生,往往使分子的超极化性质大大降低。为了克服这些困难,将有机 NLO 物质掺杂到聚合物母体中并使其取向。本文报道电场取向的分散红(DR-2GFL)掺杂的聚苯乙烯(PST)薄膜的制备,并研究了取向膜的波导及电光性质。

2 样品的制备及取向

染料 DR-2GLF(吉化公司染料厂产)结构式为



它一端带有强吸电子基团 NO_2, Cl ; 另一端带有强给电子基团 $-\text{NHCOC}_2\text{H}_5, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_3)_2$, 整个分子是一个 π 电子共轭体系,这是一种理想的 NLO 物质。PST/DR-2GLF(5~20%重量比)用氯仿预先配制成溶液,采用溶液沉积的方法^[4]在预先制备好的衬底上沉积一层 1~5 μm 厚的薄膜。薄膜光滑、无孔,其厚度可由聚合物浓度来调节。

波导采用 Si/SO₂/DR-2GLF 和导电玻璃/聚乙烯醇/DR-2GLF 二种结构。SO₂ 和聚乙烯醇的折射率分别为 1.45 和 1.50,均小于波导层的折射率指数,保证了导模的形成。

样片的极化过程示于图 1。将样片升温到 PST 玻璃的转变温度附近,聚合物链段可自由运动,染料分子是无规则排列的;这时,在样片上加 100~500 V 的直流电压极化 40 min,使极性的染料分子沿电场取向,然后在继续保持极化电压的情况下将样片温度降至室温,这时聚合物链段不能自由运动,染料分子的聚向被保持住。

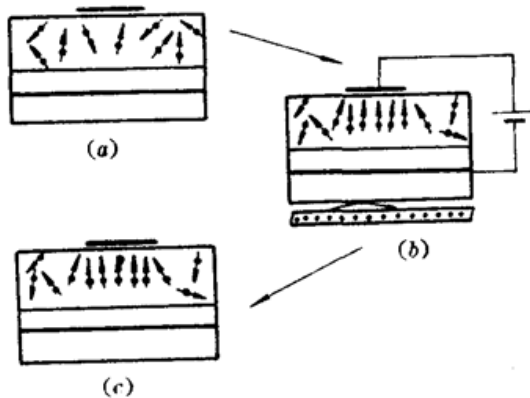


Fig. 1 Schematic view of the poling process

- (a) Initially the dipoles are randomly oriented;
 (b) When heating the film above the T_g , the dipoles become mobile, and will be aligned by an externally applied electrical field;
 (c) Cooling down below the T_g , with the field applied, freezes the alignment

3 波导参数的测定及结果

极化膜的波导参数由图 2 所示棱镜耦合的方法来测定。

对于不同模式的有效折射率指数 n_{eff} ,可由导模的耦合同步角 θ 计算得到^[5]

$$n_{\text{eff}} = n_p \sin \{ \alpha + \sin^{-1} [\cos(\alpha + \theta) / n_p] \} \quad (1)$$

式中 α, n_p 分别为棱镜的精确角度和折射率指数。对于极化膜进行波导耦合测试,观测到不同数目

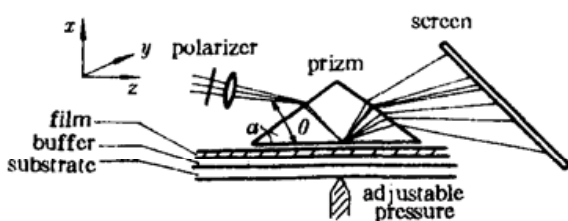


Fig. 2 Experimental arrangement for observation of coupling and intermode scattering with prism coupling method

的耦合模,模式数目及模式 n_{eff} 因极化膜的制备条件的不同而有所差异,表 1 列出了部分数据。

Table 1 The synchronous angles θ and β/k_0 of waveguide mode

| TE | | | TM | | |
|----------------|----------|-------------|----------------|----------|-------------|
| Waveguide mode | θ | β/k_0 | Waveguide mode | θ | β/k_0 |
| 0 | 7°46' | 1.58922 | 0 | 7°44' | 1.58947 |
| 1 | 9°31' | 1.57814 | 1 | 9°37' | 1.57742 |
| 2 | 11°35' | 1.56307 | 2 | 12°36' | 1.55832 |

* 20% DR-2GLF/PST, Thickness of films: $2 \pm 0.2 \mu\text{m}$ poled electrical field: $125 \text{ V}/\mu\text{m}$

如图 1 所示我们制备的极化波导膜属夹层平板波导结构,包层为空气,衬底为 SiO_2 或 PVC。由于波导膜经电极取向后其 x 方向和 y, z 方向是各向异性的,因此这个结构的波导膜可由各向异性夹层波导的模型来处理^[6]。

图 3,图 4 分别表示极化电压和松弛时间对取向膜材料双折射的影响。显然取向膜存在明显双折射,取向轴方向的折射率 n_{xx} 要大于垂直取向轴方向的折射率 n_{yy} , 并且其差值随极化电压的增加而增加。这一结果表明极化电压越大,极化膜的取向度越大。这些结果都可用现有的晶体光学理论很好地解释^[7], 因为取向后染料分子的规整排列,使整个膜体系呈现某些晶体的特征。图 4 中材料双折射的松弛情况表明材料的稳定性好,这不同于通常认为的染料掺杂聚合物的取向随时间很快松弛的情况。这可能是同聚合物材料的 T_g , 以及染料与聚合物材料的相容性有关。

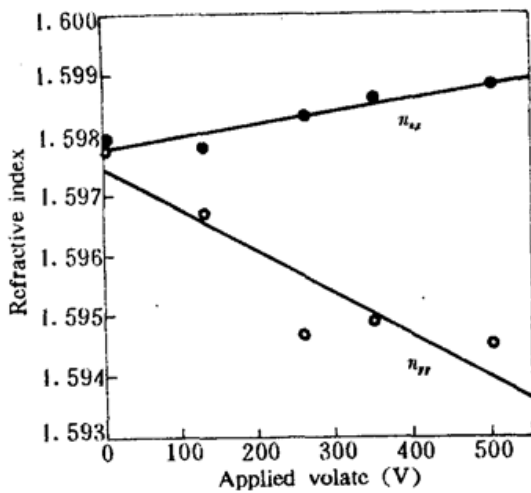


Fig. 3 Refractive index n_{xx} and n_{yy} of a poling film as the function of poling electric field

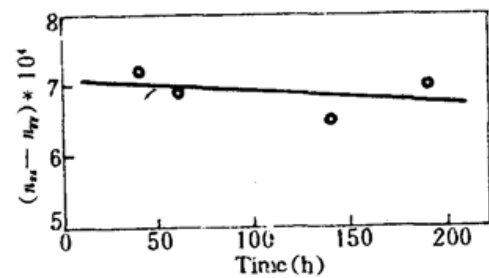


Fig. 4 Decay of $(n_{xx} - n_{yy})$ with time of dyn doped PST film (10%) poling at 100 V

4 线性电光系数 γ_{33} 的测试及结果

线性电光系数的表达式为

$$\Delta(1/n^2) = \gamma_{33}E \quad (2)$$

其中 $E = V/d$, V 为电压, d 为膜厚。(2) 式可变换成下式

$$\Delta n = \frac{1}{2}n^3\gamma_{33}E \quad (3)$$

通过 Δn 随外加电场的变化可计算出 γ_{33} 值。

Δn 的测试是通过迈克尔逊干涉法,观测干涉条纹的位移数计算得到

$$\Delta n d = (\lambda/2) A m \quad (4)$$

其中 $A m$ 为干涉条纹位移数目。(3) 式代入(4) 式得到

$$\gamma_{33} = A m \lambda / n^3 d E \quad (5)$$

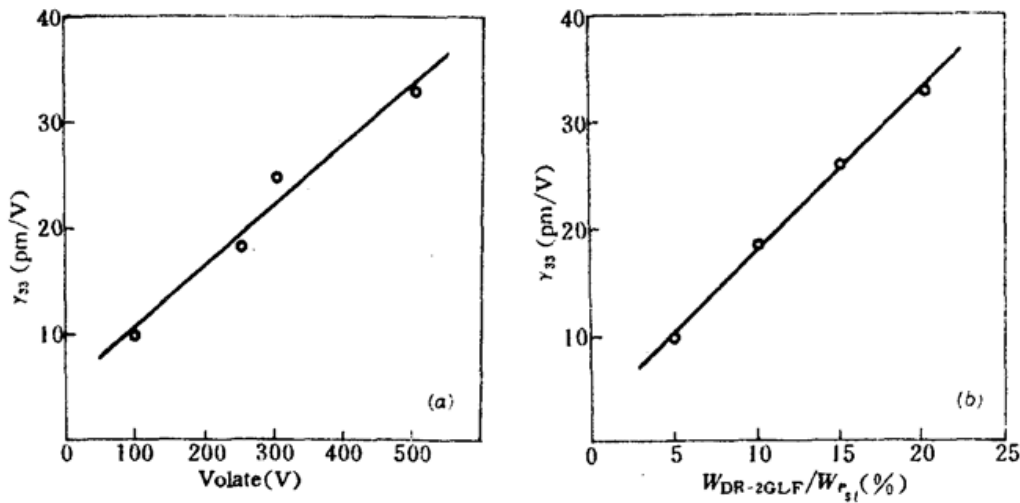


Fig. 5

(a) The γ_{33} as a function with applied electrical field;

(b) The dyn concentration dependence of the EO coefficients γ_{33} for the sample poling at 100 V

图 5 (a), (b) 是 γ_{33} 与取向电压及染料掺杂浓度的关系。由图可见 γ_{33} 随这两个因素都是线性增加的。但是实验中取向电压并不能无限增加, 超过 $130 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时膜材料将被击穿, 不能使用。浓度受染料溶解度的限制, 也很难超过 20%。即使是这样, 我们选择极化电压 $125 \text{ V}/\mu\text{m}$, 染料浓度 20% 制备的极化膜, 其电光系数 $\gamma_{33} \approx 35 \text{ pm/V}$, 比无机晶体 LiNbO_3 的电光系数 γ_{33} 要大。

参 考 文 献

- 1 K. D. Singer, J. E. Sohn *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 248(1986)
- 2 M. A. Mortazavi, A. Knoesen *et al.*, *J. Opt. Soc. Am.*, **B6**, 733(1989)
- 3 E. V. Tomme, P. P. VanDaele *et al.*, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-27**, 778(1991)
- 4 R. Vriich, H. P. Weber, *Appl. Opt.*, **11**, 428(1972)
- 5 J. D. Swalen, R. Santo *et al.*, *IBM J. Res. Develop.*, **168**, 3(1977)
- 6 方俊鑫, 曹庄琪 等编著, 光波导技术物理基础, 上海交通大学出版社, 1988, 第五章
- 7 G. Zhong, K. Sasaki, *Appl. Opt.*, **27**, 1358(1988)