

椭圆偏法测量极化聚合物的电光系数*

徐建东 杨 昆 刘树田 李淳飞

(哈尔滨工业大学应用物理系, 哈尔滨 150001)

摘要 研究了利用椭圆偏技术进行极化聚合物电光系数测量的方法。基于简化模型推导了 γ_{33} 的计算公式, 讨论了这种方法的有效性。

关键词 椭圆偏法, 电光系数, 极化聚合物

1 引言

极化聚合物作为新型的二阶非线性光学(NLO)材料, 人们对其非线性光学性质进行了广泛的研究^[1]。为适应有机非线性光学材料的发展, 迫切需要表征材料 NLO 特性的简便方法。二阶非线性极化率张量 d 和线性电光系数通常是表征这类材料的主要参数。关于 d 值的测量目前已有 Maker 条纹法^[2]、电场感应 SHG 法^[3]、红外光谱法、电致变色法^[4]等。而聚合物薄膜在应用于波导制作时, 主要是利用其快速的电光效应, 制成光开关、相位调制器及定向耦合器等器件。因此, 直接测量极化聚合物薄膜的电光系数, 对于二阶 NLO 聚合物的筛选和波导器件的制作是非常有意义的。

电光系数的测量一般采用 M-Z 干涉法^[5]、F-P 腔法^[6]、波导法^[7]和衰减全反射(ATR)^[8]等方法, 上述方法各有特点。1990年, C. C. Teng 等人利用椭圆偏法进行了极化聚合物的电光测试^[9], 结果表明这种方法简便、有效。本文对这种方法进行了细致研究, 修正了 C. C. Teng 等人所给的 γ_{33} 计算公式, 测量了一种极化聚合物的电光系数, 并与 SHG 测试方法进行了比较, 讨论了影响测试结果的几种因素。

2 测量原理^[9]

椭圆偏光法即椭圆偏法是利用入射线偏振光经过介质时, 其 S 分量和 P 分量的相位发生不同变化, 因而反射光一般为椭圆偏振光, 通过检偏技术测量反射光光强的变化实现对薄膜介质折射率和厚度的测量。分析表明利用椭圆偏法可以测量极化聚合物的电光系数, 测试装置如图 1 所示。

聚合物涂膜于镀有透明电极 ITO(掺杂氧化锡的氧化铟膜)的玻璃片上, 经电晕极化处理

* 中国科学院长春物理所激发态物理开放实验室资助项目(940601)。

收稿日期: 1994年12月13日; 收到修改稿日期: 1995年2月20日

后表面镀银膜。为防止极化过程及调制测试过程中出现的击穿或短路现象,ITO 玻璃表面事先涂覆无非线性效应的隔离层,实验中采用一种交联型聚合物作为隔离层。入射光经起偏器后成为线偏振光,调整其偏振面与入射面成 45° 角,使得入射光束的 S 分量和 P 分量的初振幅及初位相相同。金属银膜兼作高反膜和调制电极。若忽略由于 ITO 层的反射造成的干涉,则出射光的相位变化主要来自极化聚合物薄膜的非线性效应。在图 1 所示的结构中,经过极化聚合物薄膜后出射光的 S 分量和 P 分量之间的位相差可以利用电光晶体补偿器进行有效的调节。探测器处的光强为

$$I = 2I_c \sin^2(\Psi_{SP}/2) \quad (1)$$

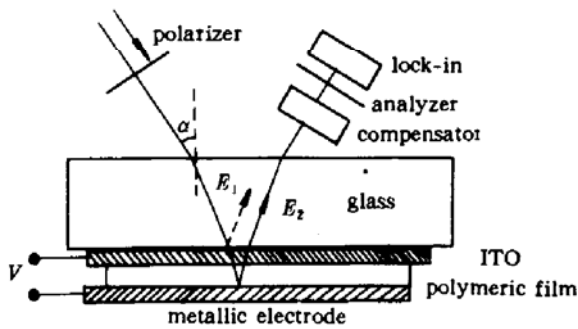


Fig. 1 Experimental setup

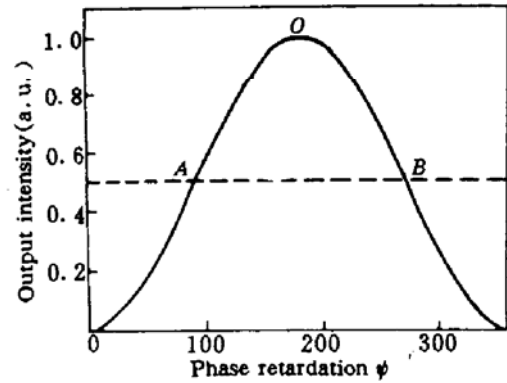


Fig. 2 Intensity versus phase shift

式中 I_c 为半峰值强度, Ψ_{SP} 为 S 分量和 P 分量之间的位相差, 输出特性曲线如图 2 所示。为获得最大的探测灵敏度, 适当调整补偿器, 使探测器的工作点处于输出峰值光强的一半处, 即图 2 中的 A, B 两点。由图 2 可见, 对于相同的调制电压, A, B 两点处的调制信号强度相同, 但符号相反。利用这一点, 可以除去非电光效应产生的影响。即利用差值法, 首先测量 A, B 两点处的信号幅值, 然后利用其差值进行计算处理 ($I_m^c = I_m^A - I_m^B$)。

极化聚合物具有 ∞ mm 对称性, 即沿对称轴转动任意角度, 系统均可与原状态重合。若用 n_e, n_o 分别代表非常光和寻常光的折射率, 则对于入射光的 S 分量

$$n_e = n_o \quad (2)$$

对于 P 分量, 折射率 n_p 满足下式

$$\sin^2\theta/n_e^2 + \cos^2\theta/n_o^2 = 1/n_p^2 \quad (3)$$

式中 θ 为 p 波在薄膜内的折射角, 与入射角 α 的关系为

$$n_p \sin\theta = n_o \sin\alpha \quad (4)$$

当电极间施加调制电压 $V = V_m \sin\omega_m t$ 时, 由于极化聚合物的电光效应, 导致 S 分量和 P 分量的折射率发生相应变化; 同时由于折射角的变化, 光线的路径 S 也发生变化。因此, 位相变化为

$$\delta\Psi = (2\pi/\lambda)(s\delta n + n\delta s) \quad (5)$$

其中路径变化由下式推导

$$S = 2d/\cos\theta \quad (6)$$

式中 λ 为介质中入射光波长, d 为电极间距。在 $n_e \approx n_o = n$ 的近似下, 及电光系数张量分量的关系 $\gamma_{33} = 3\gamma_{31}$, 这里 3, 1 分别代表垂直薄膜表面和平行薄膜表面的方向。因此, 由于聚合物薄膜的电光效应, 薄膜的折射率变化为

$$\begin{aligned}\Delta n_o &= n_o^3 \gamma_{31} E / 2 \\ \Delta n_e &= n_e^3 \gamma_{33} E / 2\end{aligned}\quad (7)$$

利用(5)式可得

$$\delta \Psi_{SP} = \delta \Psi_P - \delta \Psi_S = \Gamma_m \sin \omega_m t \quad (8)$$

式中 Γ_m 为

$$\Gamma_m = \frac{4\pi n^2 \gamma_{33} V_m}{3\lambda} \frac{\sin^2 \alpha}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}} \quad (9)$$

对(1)式微分得到

$$\delta I / I_o = \sin \Psi_{SP} \delta \Psi_{SP} \quad (10)$$

在工作点 A 或 B 处,位相差为 $\pi/2$ 或 $3\pi/2$,即 $\sin \Psi_{SP} = 1$ 。因此

$$\delta I / I_o = \delta \Psi_{SP} |_{A,B} = \Gamma_m \sin \omega_m t \quad (11)$$

在线性近似下, $\delta I = I_m \sin \omega_m t$,最后得到 γ_{33} 的表示式为

$$\gamma_{33} = 3\lambda I_m \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} / 4\pi I_o n_o^2 V_m \sin^2 \alpha \quad (12)$$

由于 I_m 远远小于 I_o ,因此测试中需要利用锁相技术测量 I_m 的大小。配合 I_o 及角度 α 的测量,利用公式(12)即可得到 γ_{33} 。值得指出的是,公式(12)与文献[9]所给出的公式有所不同。上述理论推导和下面的实验表明,本文的公式修正了文献中的错误。

3 结果与讨论

3.1 本文利用椭圆法测量了交联型极化聚合物的电光系数,极化聚合物的制备参见文献[10]。光源为 He-Ne 激光器输出的 632.8 nm 激光,调制电压的幅值为 ± 40 V,调制频率为 10 kHz,相位补偿器为 KDP 电光调制器(上海硅酸盐研究所出品),锁相采用 EG&G 公司的 5210 型锁相放大器(配前置放大器),在入射角为 46.5° 的条件下,得到 $\gamma_{33} = 32$ pm/V。这个结果与 SHG 法测量的结果 $\gamma_{33} = 28$ pm/V 基本一致^[11],表明了公式(11)的正确性。与 SHG 法相比,椭圆法更加简便、迅速。

3.2 在推导(5)式,即在考虑由于极化聚合物电光效应产生的入射光相位变化时,仅考虑了折射率及入射角的影响,而没有考虑压电效应对极化聚合物薄膜厚度的影响,也未考虑到干涉效应的影响,这就限制了椭圆法的测试精度。图 3 给出了 A, B, O 三点的光强随入射角度的变化曲线,其中的上曲线为 $I_m^A - I_m^B$ 。为克服干涉效应的影响,可以通过改变入射角度改变 E_1, E_2 间的位相差,使干涉强度降低;或通过选择折射率与聚合物匹配的基底,减小 E_1 ;或采用前文提到的差值法。

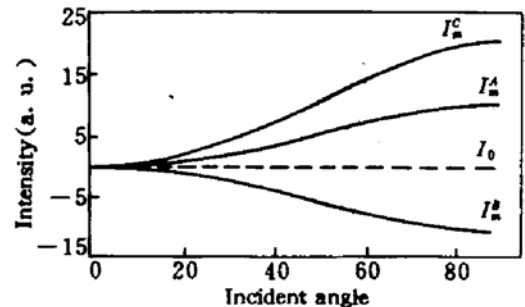


Fig. 3 Output intensities versus incident angles at A, B and O points

3.3 进一步的研究表明^[10],探测光强的变化对极化聚合物薄膜的吸收比敏感,当薄膜的吸收很大时,其影响将非常明显。此外,金属银膜的吸收对实验结果也有一定的影响,定量关系的理论分析将另文报道。

3.4 如果采用电场极化方式对聚合物薄膜进行极化,则金属银膜除在测量中用作反射镜和调制电极外,还在极化过程中作底电极。因此,可以对极化过程进行实时监测,研究极化过程的动力学。此外,尽管入射光束在聚合物薄膜内的行程只有几微米,但这一过程实质上是电光调制过程。因此椭圆法的实现也为今后的电光波导调制器的研制打下基础。

4 结 论

本文研究了椭圆法的测试原理,分析了影响测试结果的几个因素。利用这种方法测量了一种极化聚合物的电光系数。由于光束在介质内的传输距离较短,因而这种方法特别适用于略有损耗、不易制成波导进行电光测量的聚合物。

参 考 文 献

- 1 Mc. Donach, A. M. Copeland, G. R. Mohlmann *et al.*. Polymeric guided wave optics. *SPIE*, 1989, 1337 : 67
- 2 G. Khanarian. Langmuir-Blodgett films and nonlinear optics. *Thin Solid Films*, 1987, 125 : 165
- 3 K. D. Singer. Measurements of molecular second order optical susceptibilities using dc induced second harmonic generation. *J. Chem. Phys.*, 1981, 75 : 3572
- 4 M. S. Paley, J. M. Harris, H. Looser *et al.*. A solvatochromic method for determining second order. *J. Org. Chem.*, 1989, 54 : 3774
- 5 K. D. Singer, M. G. Kuzych, W. R. Holland *et al.*. Electro-optic phase modulation and optical second harmonic generation in corona-poled polymer films. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, 53 : 1800
- 6 T. Kobayashi. Nonlinear optics of organics and semiconductors. *Springer Proceedings in Physics*, 1989, 36 : 140
- 7 W. H. G. Horsthius, G. J. M. Krijnen. Simple measuring method for electro-optic coefficients in poled polymer waveguides. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, 55 : 616
- 8 V. Dentan, Y. Levy, M. Dumont *et al.*. Electro-optic properties of a ferroelectric polymer studied by attenuated total reflection. *Opt. Commun.*, 1989, 69 : 379
- 9 C. C. Teng, H. T. Man. Simple reflection technique for measuring the electro-optic coefficient of poled polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 56(18) : 1734
- 10 Y. Levy, P. A. Chollet, G. Gadret *et al.*. Ellipsometry techniques in thin film electrooptic coefficients measurements. *SPIE*, 1992, 1775 : 299
- 11 徐建东, 张 雷, 李淳飞 等. 交联型极化聚合物二阶非线性光学研究. *应用激光*, 1994, 14(4) : 157

Ellipsometry Techniques in Poled Polymer Electrooptic Coefficients Measurements

Xu Jiandong Yang Kun Liu Shutian Li Chunfei

(Department of Applied Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract In this paper, an ellipsometry technique for measuring poled polymer electrooptic coefficients is studied. Based on a simplified model a formula of γ_{33} is presented. The limits of this method are discussed.

Key words ellipsometry, electrooptic coefficient, poled polymer

附录 公式(9)的详细推导

由公式(2)可得

$$\delta n_s = \Delta n_o \quad (13)$$

由公式(3),利用近似 $n_s \approx n_o \approx n_r$, 可得

$$\delta n_r = \Delta n_s \sin^2 \theta + \Delta n_o \cos^2 \theta \quad (14)$$

由于极化聚合物薄膜的电光效应,折射率的变化为

$$\begin{aligned} \Delta n_o &= n_o^3 \gamma_{31} E / 2 \\ \Delta n_s &= n_o^3 \gamma_{33} E / 2 \end{aligned} \quad (7)$$

将(7)式代入(14)式,可以得到

$$\begin{aligned} \delta n_r &= \frac{1}{2} n^3 \gamma_{33} E \sin^2 \theta + \frac{1}{2} n^3 \gamma_{31} E \cos^2 \theta \\ &= \frac{1}{2} n^3 \gamma_{33} E \sin^2 \theta + \frac{1}{2} n^3 \gamma_{31} E - \frac{1}{2} n^3 \left(\frac{\gamma_{33}}{3} \right) E \sin^2 \theta \\ &= \frac{1}{2} n^3 \gamma_{31} E + \frac{1}{3} n^3 \gamma_{33} E \sin^2 \theta \end{aligned} \quad (15)$$

因此,利用(5)式得到位相变化为

$$\begin{aligned} \delta \Psi_{SP} &= \delta \Psi_P - \delta \Psi_S = \frac{2\pi S}{\lambda} (\delta n_r - \delta n_s) \\ &= \frac{2\pi}{\lambda} \frac{2d}{\cos \theta} \left(\frac{1}{3} n^3 \gamma_{33} E \sin^2 \theta \right) = \frac{4\pi n^3 \gamma_{33} V \sin^2 \theta}{3\lambda \cos \theta} \end{aligned} \quad (16)$$

再将(4)式代入(16)式,得

$$\begin{aligned} \delta \Psi_{SP} &= \frac{4\pi n^2 \gamma_{33} V}{3\lambda} \frac{\sin^2 \alpha}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}} = \Gamma_m \sin \omega_m t \\ \Rightarrow \Gamma_m &= \frac{4\pi n^2 \gamma_{33} V_m}{3\lambda} \frac{\sin^2 \alpha}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}} \end{aligned} \quad (17)$$