

文章编号: 0258-7025(2007)07-0983-05

# 聚合物复合薄膜 DR13/PMMA 的 制备及其光学特性

高 怡<sup>1</sup>, 杨洪亮<sup>1</sup>, 张福军<sup>1</sup>, 任 诠<sup>1</sup>, 孙 晶<sup>2</sup>, 孙香冰<sup>1</sup>, 张 熹<sup>1</sup>

(山东大学<sup>1</sup> 信息科学与工程学院光学系, <sup>2</sup> 晶体材料研究所, 山东 济南 250100)

**摘要** 薄膜的厚度、折射率和传输损耗等参数在电光系数的确定和光波导器件的设计和制作过程中都是重要的参考数据。采用旋涂法制备了三种不同质量比的偶氮化合物染料分散红 13 (DR13) 与聚合物聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 复合薄膜; 利用分光光度计测量样品的吸收光谱; 利用棱镜耦合仪测量了薄膜的厚度和折射率, 并对不同波长下的折射率进行拟合得到折射率色散曲线; 采用视频摄像技术研究样品的光传输特性, 利用自己编写的计算机程序来处理其实验结果。DR13/PMMA 复合薄膜在 300 nm 和 500 nm 处有两个大的吸收峰, 而在其他波段, 尤其是在通信波段没有明显吸收。薄膜的膜厚大约为 1~2  $\mu\text{m}$ , 其折射率随着质量比的增加而增大, 随着激光波长的增大而降低, 膜厚和折射率的误差分别为  $3.2 \times 10^{-1} \mu\text{m}$  和  $1.5 \times 10^{-3}$ 。三种质量比 (10%, 15% 和 20%) 的薄膜传输损耗分别为 1.5269 dB/cm, 2.7601 dB/cm 和 3.6291 dB/cm, 可以看出随着 DR13 质量比的增大, 光传输损耗也逐渐增大, 即 DR13 的含量对于传输损耗的影响较大。

**关键词** 薄膜; 聚合物薄膜; 光学常数; 准波导法; 视频摄像技术

中图分类号 O 437 文献标识码 A

## Preparation and Optical Characteristics of Polymer DR13/PMMA Composite Films

GAO Yi<sup>1</sup>, YANG Hong-liang<sup>1</sup>, ZHANG Fu-jun<sup>1</sup>, REN Quan<sup>1</sup>,  
SUN Jing<sup>2</sup>, SUN Xiang-bing<sup>1</sup>, ZHANG Xi<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Department of Optics, School of Information Science and Engineering, <sup>2</sup>Institute of Crystal Materials, )  
Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China)

**Abstract** The thickness, refractive index and transmission loss of films are important parameters in determining electro-optical coefficients and designing optical waveguide devices. The guest-host polymer disperse red 13 (DR13)/poly-methylmethacrylate (PMMA) thin films with three different concentrations were prepared by the spin-coating method, whose absorption spectra were obtained using a spectrophotometer. Their refractive index and thickness were measured with a prism coupler and the dispersion curve was plotted by fitting their refractive indices at different wavelengths. The experimental apparatus for an imaging technique were set up, by which the films' transmission losses were measured with the help of image processing program written by ourselves. From the absorption spectra, there are two large absorption peaks at about 300 nm and 500 nm and no absorption peak in the telecommunication wave band, so this material can potentially be used in telecommunication devices. Thicknesses of the films are about 1~2  $\mu\text{m}$ . It can be seen that at the same input wavelength, the refractive index becomes greater as the mass ratio increases, and when the wavelength of the input laser increases, the refractive index of the same mass ratio reduces. The error values of thickness and refractive index of the films are about  $3.2 \times 10^{-1} \mu\text{m}$  and  $1.5 \times 10^{-3}$ . The transmission losses of three different mass ratio (10%, 15%, 20%) are 1.5269 dB/cm, 2.7601 dB/cm and 3.6291 dB/cm, respectively. It is shown that the transmission loss increases as the mass fraction increases, that is, DR13 is more important for the transmission loss than PMMA.

**Key words** thin films; polymer thin film; optical constants; quasi-waveguide method; imaging technique

收稿日期: 2006-10-30; 收到修改稿日期: 2007-03-20

基金项目: 国家自然科学基金 (60377016, 60476020) 资助项目。

作者简介: 高 怡 (1982—), 女, 山东人, 硕士研究生, 主要从事晶体光学方面的研究。E-mail: gaoyi15916@gmail.com

导师简介: 任 诠 (1948—), 女, 山东人, 教授, 博士生导师, 主要从事晶体光学方面的研究。E-mail: qren@sdu.edu.cn

## 1 引 言

掺杂了某些非线性基元的电光聚合物复合薄膜材料具有许多独特的优点,例如低的介电常数、快的响应速度、易于与其他电子器件集成等等,可以用来制作大容量、易连通、抗电磁及无线电干扰等的电光波导开关和调制解调器件<sup>[1~4]</sup>。为了应用于实际器件,电光聚合物复合材料还必须具有大的分子光学非线性、良好的通信波段透过率、适宜的薄膜波导厚度以及较好的热稳定性和化学稳定性等等。表征电光薄膜材料可实用化的关键性能参数是电光优值  $F_m$  ( $F_m = n^3 \gamma / \epsilon$ ,  $n$  为折射率,  $\gamma$  为电光系数,  $\epsilon$  为介电常数) 和传输损耗。电光优值越大,传输损耗越小。这就要求薄膜材料具有大的折射率  $n$ , 大的电光系数  $\gamma$ , 低的介电常数  $\epsilon$  以及尽可能小的传输损耗。因此,准确全面地表征电光聚合物复合材料的这些性能具有十分重要的意义,不仅可以改进和指导对材料的设计和制备方法,还可以为器件的设计和制作提供可靠的依据。

偶氮化合物染料分散红 13(DR13)与聚合物聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)混合,形成客-主掺杂型聚合物复合体系<sup>[5~7]</sup>。作为客体的生色团分子 DR13 的优点是溶解度高、易于与聚合物复合且具有较大的光致各向异性。作为主体的 PMMA 是一种常用的聚合物复合薄膜的基质材料,有较高的透过率,玻璃化温度 ( $T_g$ ) 大约为 105 °C,且具有制备简单、易于成膜、与客体非线性有机分子相容性好等优点,一般情况下与非线性有机分子无强相互作用。DR13/PMMA 复合薄膜的线性电光系数  $\gamma_{33} \approx 25.5 \text{ pm/V}$ <sup>[8]</sup> 具有较大的线性电光系数,是一种可用于电光波导开关的潜在材料。

## 2 实 验

制备了三种不同质量比的混合溶液,分别为 10%, 15% 和 20%。将 DR13 和 PMMA 分别溶解在 1,2-二氯乙烷中,待二者充分溶解后,将两种溶液混和,并不断搅拌,然后进行超声分散使 DR13 均匀分布到 PMMA 中。用 0.45  $\mu\text{m}$  的针孔过滤器过滤混和溶液以去除溶液中的不溶物和杂质,最后将溶液旋涂到氧化铟锡(ITO)玻璃上(当入射激光波长  $\lambda = 589.3 \text{ nm}$  时,氧化铟锡玻璃的折射率  $n = 1.51637$ )或硅片上。将旋涂好的薄膜样品放置一天,再在 60 °C 的烘箱里放置 1 h 以去除薄膜中残留的溶剂。

用 U-3500 型分光光度计测量得到了薄膜的吸收光谱(所用样品为氧化铟锡玻璃作为衬底的 DR13/PMMA 薄膜);利用 SPA4000 棱镜薄膜耦合仪测量了薄膜的膜厚和折射率(所用样品为硅片作为衬底的 DR13/PMMA 薄膜);采用视频摄像技术测量了薄膜的传输损耗(所用样品为氧化铟锡玻璃作为衬底的 DR13/PMMA 薄膜),对得到的传输损耗图像用自己编写的计算机程序处理。

## 3 实验结果与分析

### 3.1 薄膜的吸收

图 1 是质量比为 20% 的薄膜样品的吸收光谱,图中扣除了衬底对光的吸收的影响。可以看出,在大约 300 nm 和 500 nm 处有两个较大的吸收峰,但在通信波段处没有明显的吸收。

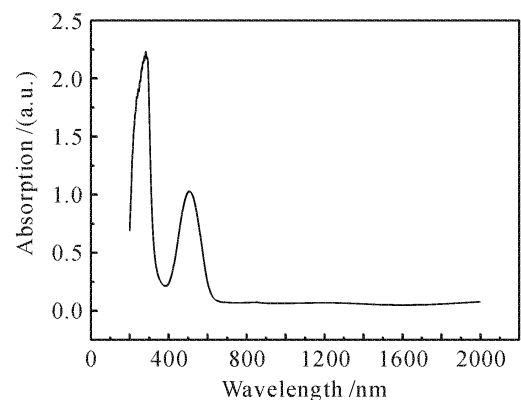


图 1 质量比为 20% 的薄膜的吸收波谱

Fig. 1 Absorption spectrum of mass ratio 20% films

### 3.2 膜厚和折射率

采用准波导法<sup>[9~13]</sup>,利用 SPA4000 棱镜耦合仪来测量膜厚和折射率。准波导法有很多优点,例如方便、准确且只涉及到角度的测量等等,但是需要将样品制成波导。将样品旋涂到硅片上形成单侧漏波导(硅片的表面被氧化,  $\text{SiO}_2$  的折射率在 632.8 nm 波长处为 1.4569,在 1310.0 nm 波长处为 1.4466,在 1550.0 nm 波长处为 1.4437)。SPA4000 棱镜耦合测量系统原理如图 2 所示。

膜厚与折射率的测量结果由与棱镜耦合仪相连的计算机直接给出(数据见表 1)。利用程序分析给出厚度和折射率的均方根误差,分别为  $3.2 \times 10^{-1} \mu\text{m}$  和  $1.5 \times 10^{-3}$ 。由表 1 可以看出,在同一波长下,薄膜的折射率随着 DR13 的质量比的增大而增大,而膜厚却随着质量比的增大而减小。质量比越大,复合体系中 DR13 越多,PMMA 越少,说

明 PMMA 的含量对于膜厚起着决定性作用。但是当入射激光的波长增加时,同一质量比下薄膜的折射率会随着激光波长的增加而降低。

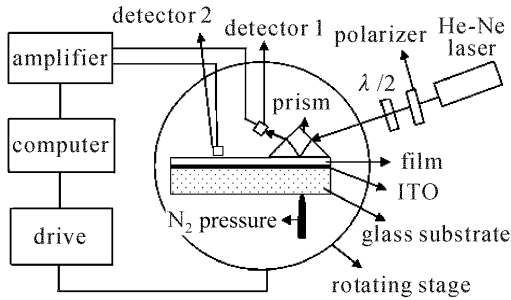


图 2 SPA4000 棱镜耦合测量系统示意图

Fig.2 Schematic diagram of the SPA4000 coupler

表 1 三种质量比的薄膜在三种波长下的折射率  $n$  和膜厚  $d$

Table 1 Refractive indexes  $n$  and thickness  $d$  of films with different mass ratios at three different wavelengths

$\lambda / \text{nm}$	Mass ratio					
	10%		15%		20%	
	$n$	$d / \mu\text{m}$	$n$	$d / \mu\text{m}$	$n$	$d / \mu\text{m}$
632.8	1.4674	1.25	1.4853	1.12	1.4969	1.04
1310.0	1.4608		1.4792		1.4875	
1550.0	1.4583		—		—	

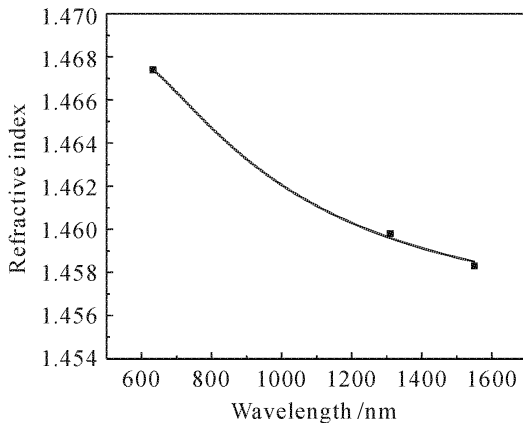


图 3 质量比为 10% 的 DR13/PMMA 薄膜的折射率随波长的变化曲线

Fig.3 Variation in refractive index with wavelength for mass ratio 10% DR13/PMMA film

DR13/PMMA 复合薄膜的折射率随入射激光波长的变化而变化,如图 3 所示。对不同波长下的折射率的数值按照塞耳迈耶尔(Sellmeyer)色散方程<sup>[14~16]</sup>进行拟合,拟合方程为

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad (1)$$

式中  $\lambda$  为入射的激光波长,  $A, B$  和  $C$  为塞耳迈耶尔

系数。对于质量比为 10% 的薄膜,其折射率随波长的变化用(1)式进行拟合,得到  $A = 1.45555, B = 7.8 \times 10^3, C = -1.2081 \times 10^9$ 。

### 3.3 传输损耗

薄膜波导的传输损耗是由于散射、材料的吸收和薄膜表面的弯曲而引起的,可以表示为

$$I_x = I_0 e^{-\alpha x}, \quad \alpha = \frac{1}{x} \ln\left(\frac{I_0}{I_x}\right) \text{ (cm}^{-1}\text{)}, \quad (2)$$

$$L = -\frac{10}{x} \lg\left(\frac{I_x}{I_0}\right) \text{ (dB/cm)} = -10 \frac{(\lg I_x - \lg I_0)}{x - x_0} \text{ (dB/cm)}, \quad (3)$$

式中  $x$  为耦合点和所选取研究点之间的距离,  $I_0$  为输入耦合点的光强,  $I_x$  为研究点的光强,  $\alpha$  为衰减系数,  $L$  为传输损耗。

采用视频摄像法来测量薄膜中的传输损耗。实验装置原理如图 4 所示<sup>[17~20]</sup>。图 5 是数码相机拍摄到的质量比为 20% 的 DR13/PMMA 复合薄膜的损耗点照片。由图可以看出,光强随着光在薄膜中的传输距离的增加而减少。用 Photoshop 软件处理掉背景光对散射光强的影响后,用自己编写的计算机程序来处理这些数码照片,最后在 Origin 软件中可以得到描述每一个点的光强值的图像。三维的散射光强与像素的对应关系如图 6 所示。 $x$  轴是激光在膜中的传输方向,代表光传输的距离;  $y$  轴在薄膜表面内且垂直于传输方向,代表光束的横向分布;  $z$  轴是垂直于薄膜表面的方向,代表散射光强的相对

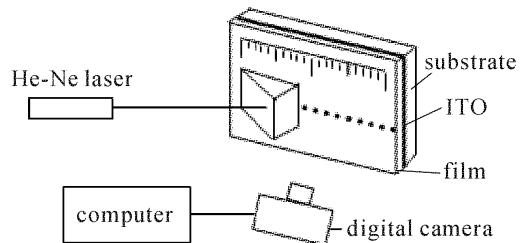


图 4 视频摄像技术的实验装置图

Fig.4 Experimental setup of imaging technique

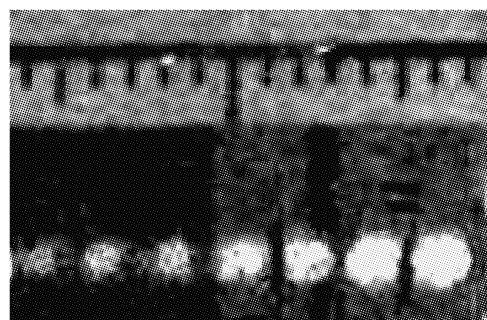


图 5 散射条纹图像

Fig.5 Image of scattered streak

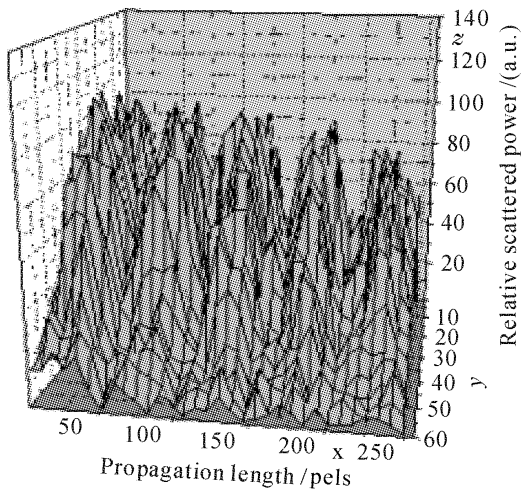


图 6 20%的 DR13/PMMA 复合薄膜散射光强的三维图像

Fig. 6 Three-dimensional profile of scattered intensity of mass ratio 20% DR13/PMMA composite thin film

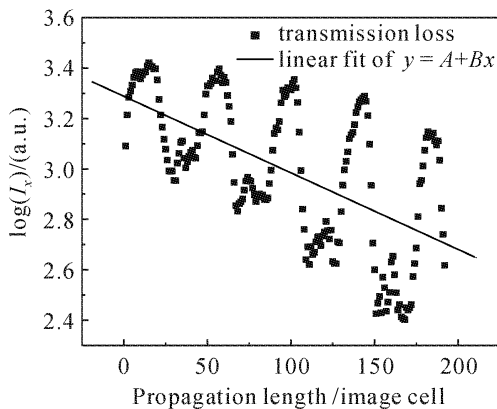


图 7 质量比为 20%的 DR13/PMMA 薄膜的传输损耗曲线  
Fig. 7 Transmission loss curve of mass ratio 20% DR13/PMMA thin film

大小。把  $y$  轴方向的散射光强相加可以得到  $xz$  平面的二维散射光强图像,如图 7 所示。其中纵轴为散射光强取拉格朗日函数后的数值,横轴为传输长度。在照相时,在玻璃衬底上粘了一张带有刻度的纸尺,图中的像素可以转换为实际的传输长度。为了得到传输损耗的值,对图 7 所示的数据进行线性拟合,拟合公式为  $y = A + Bx$ 。传输损耗的值可以利用(2)式计算,测量的三种不同质量比(10%,15%和20%)的 DR13/PMMA 薄膜的传输损耗分别为 1.5269 dB/cm,2.7601 dB/cm 和 3.6291 dB/cm。可以看出,随着质量比的增大传输损耗也逐渐增大,即 DR13 对于传输损耗的影响较大。

## 4 结 论

对 DR13/PMMA 薄膜的一些光学特性进行了

研究,其中包括 200~2000 nm 范围内的吸收光谱、膜厚和折射率以及薄膜的传输损耗。从吸收光谱来看,除了在 300 nm 和 500 nm 处有两个大的吸收峰之外,在其他波段,尤其是在通信波段没有明显吸收。测试了三种不同质量比(10%,15%和20%)的薄膜在三种波长下(632.8 nm,1310.0 nm 和 1550.0 nm)的折射率。可以看出,折射率随着质量比的增大而增大,随着激光波长的增加而降低。薄膜的膜厚大约为 1~2  $\mu\text{m}$ ,厚度和折射率的误差分别为  $3.2 \times 10^{-1} \mu\text{m}$  和  $1.5 \times 10^{-3}$ 。利用视频摄像技术所测量的三种不同质量比(10%,15%和20%)的 DR13/PMMA 薄膜的传输损耗分别为 1.5269 dB/cm,2.7601 dB/cm 和 3.6291 dB/cm。可见随着质量比的增大传输损耗也逐渐增大,即 DR13 对于传输损耗的影响较大。研究表明,DR13/PMMA 是一种可用于电光波导开关的潜在材料。

## 参 考 文 献

- Zheng Xianxu, Tian Jianhua, Liu Zhenqing *et al.*. Design and application of high extinction coefficient microsecond pulse optical shutter [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(12):1623~1626  
郑贤旭,田建华,刘振清等.一种高消光比微妙脉冲光开关的设计及应用[J].*中国激光*,2005,**32**(12):1623~1626
- Hong Jianxun, Chen Jianping, Li Xinwan *et al.*. Performance improvement on the measurement of electro-optic coefficients of poled polymer using the optical fiber Mach-Zehnder interferometer [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(9):1271~1274  
洪建勋,陈建平,李新碗等.基于马赫-曾德尔干涉仪的聚合物电光系数测量方法的性能改善[J].*中国激光*,2005,**32**(9):1271~1274
- Wen Zhenli, Jin Guoliang, Sun Yi *et al.*. Microwave effective refractive index of wave-guide electrooptic modulators—microwave refractive index of device [J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, **A28**(9):817~820  
闻震利,金国良,孙毅等.波导光电器件的微波有效折射率——器件微波折射率[J].*中国激光*,2001,**A28**(9):817~820
- Donald M. Burland, Robert D. Miller, Cecilia A. Walsh. Second-order nonlinearity in poled-polymer system [J]. *Chem. Rev.*, 1994, **94**(1):31~75
- D. Lu, H. Zhang, J. A. Gordon *et al.*. Enhanced second-order nonlinearity by photoassisted poling of active hybrid sol-gel [J]. *Electron. Lett.*, 2004, **40**(16):1013~1014
- C. R. Mendonca, D. S. dos Santos Jr., L. De Boni *et al.*. Dynamic nonlinear optical properties in DR13-chloroform solution [J]. *Synthetic Metal*, 2001, **121**(1-3):1489~1490
- Hongxi Zhang, Dong Lu, Mahmoud Fallahi. Nonlinear optical and electro-optic properties of hybrid sol-gels doped with organic chromophores [J]. *Optical Materials*, 2006, **28**(8-9):992~999
- Wei Shi, Xin Yin, Changshui Fang *et al.*. Investigation of the linear electro-optic effect for the guest-host polymer DR13/PEK-c thin films [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2001,

- 35(2):121~129
- 9 K. D. Singer, M. G. Kuzyk, W. R. Holland *et al.*. Electro-optic phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**(19):1800~1802
- 10 R. Ulrich. Theory of the prism-film coupler by plane-wave analysis [J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1970, **60**(10):1337~1350
- 11 R. Ulrich, R Torge. Measurement of thin film parameters with a prism coupler [J]. *Appl. Opt.*, 1973, **12**(12):2901~2908
- 12 Tie-Nan Ding, Elsa Garmire. Measuring refractive index and thickness of thin films; a new technique [J]. *Appl. Opt.*, 1983, **22**(20):1~4
- 13 P. K. Tien, R. Ulrich, R. J. Martin. Modes of propagating light waves in thin deposited semiconductor films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1969, **14**(9):1~2
- 14 Max Born, Emil Wolf. Principle of Optics [M]. Elmsford: Pergamon, 1983. 84~90
- 15 Yongkee Kim. Physical, chemical and optical properties of aqueous L-arginine phosphate (LAP) solution [J]. *J. Mater. Sci.*, 2000, **35**:873~880
- 16 Soraya A. Khodier. Refractive index of standard oils as a function of wavelength and temperature [J]. *Opt. and Laser Technol.*, 2002, **34**:125~128
- 17 Yasuyuki Okamura, Shinji Yoshinaka, Sadahito Yamamoto. Measuring mode propagation losses of integrated optical waveguides: a simple method [J]. *Appl. Opt.*, 1983, **22**(23):3892~3894
- 18 E. A. Arutunyan, S. K. Galoyan. New method for loss measurements in optical waveguides [J]. *Opt. Commun.*, 1986, **57**(6):391~393
- 19 Yasuyuki Okamura, Shinji Sato, Sadahito Yamamoto. Simple method of measuring propagation properties of integrated optical waveguides: an improvement [J]. *Appl. Opt.*, 1985, **24**(1):57~60
- 20 Hongliang Yang, Quan Ren, Shiyi Guo *et al.*. Preparation and transmission loss of the nano-crystal and polymer composite film BTO/PMMA [J]. *Opt. and Laser Technol.*, 2003, **35**(4):291~294