

Poly-3BCMU 薄膜上光栅的制备*

李 劬 朱亚军 陈英礼 蔡 军 贾振红 陈险峰
(上海交通大学应用物理系, 上海 200030)

摘 要 报道了利用光致漂白现象在 Poly-3BCMU 薄膜上制备光栅的方法。对于不同条件下制备的光栅的衍射效率进行了测量。并建立了简单的模型, 对实验结果进行了解释。

关键词 聚合物薄膜, 光漂白, 光栅。

1 引 言

近年来聚合物作为一种有前途的非线性光学材料越来越受到重视。预期聚合物薄膜在未来的非线性光波导器件中将得到广泛的应用。由于某些共轭聚合物具有较大的三阶非线性极化率和快响应, 使它们在全光开关等信号处理器件中有很好的应用前景。Poly-3BCMU (Poly [4,6-decadiyne-1, 10 diolbis (n-butoxycarbonyl-methylurethane)]) 就是共轭聚合物中较有前途的一种。它不仅具有较大的三阶非线性极化率 ($\chi^{(3)} = \sim 10^{-10}$ esu) 和较短的弛豫时间 (~ 1 ps), 而且有可能制备成薄膜光波导, 因而适用于非线性光波导器件。为使有机波导器件实用化, 必须制备性能优良的薄膜波导以及各种波导元件(如光栅、透镜等)。本文报道了 Poly-3BCMU 薄膜上光栅的制备及衍射效率的实验研究。

2 Poly-3BCMU 薄膜上光栅的制备

实验中所用的 Poly-3BCMU 是用 γ 射线照射聚合, 平均克分子量为 375 kg/mol, 薄膜在显微镜载玻片上用离心法涂制, 本文利用 Poly-3BCMU 的氯仿(CHCl_3)溶液, 浓度为 20~40 g/l, 离心机转速为 600 c/s 到 2000 c/s 之间, 时间为 30 s。薄膜折射率对 TE 波和 TM 波有较大的差别。这说明离心法涂制的薄膜有各向异性, 即其性质在薄膜所在平面内及垂直于薄膜平面的方向上不同^[1]。由这种各向异性可推测, 离心涂布过程使聚合物分子主链部分地沿薄膜所在平面取向, 而侧链则基本上垂直于薄膜平面, 这种侧链对应于较小的折射率(1.41~1.43)。Poly-3BCMU 薄膜在可见区有一个吸收带。可见或紫外光照射薄膜, 则入射光被强烈吸收并导

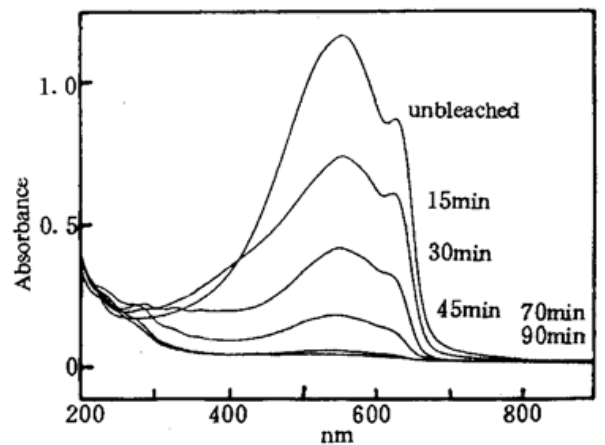


Fig. 1 Spectra of Poly-3BCMU films during the bleaching

* 上海市科学技术发展基金资助项目。

收稿日期: 1995年3月21日

致薄膜的光漂白。图 1 给出紫外光照射下吸收峰随照射时间的变化过程。用氩离子激光器输出的 488 nm 或 514 nm 激光束同样可以对薄膜进行光漂白^[2]。除去可见区的吸收带漂白过程而渐趋消

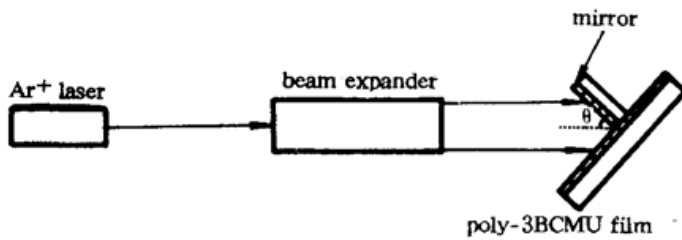


Fig. 2 Experimental set-up for grating formation

失这一特征外, Poly-3BCMU 的光漂白还产生另两个有价值的结果。其一是薄膜的折射率(对应于 TE 波)减小, 未漂白时为 $n \approx 1.67$, 漂白后为 $n \approx 1.51$ (在 849 nm 波长处测量)^[2]; 其二是被漂白后的薄膜可以被丙酮溶解, 而未被漂白的薄膜则很难溶解于丙酮, 这后一种性质称为“显影”^[2]。以上这两种现象均

可以被利用来制备波导元件如条形波导、透镜、光栅等等。下面报道利用光漂白制备光栅的实验结果和分析。实验采用双光束干涉法制备光栅^[3]。实验装置如图 2 所示。直接入射的光场及经垂直放置之反射镜而反射的光场在薄膜表面附近产生干涉, 形成光强的周期性分布, 并由此在薄膜表面产生周期性分布的漂白图样, 即光栅。光栅的周期 Λ 可由改变角度 θ 而改变, $\Lambda = \lambda/2\sin\theta$ 。式中 λ 为漂白光的真空波长。本实验中 $\lambda = 488 \text{ nm}$, $\theta = 15^\circ$, 所以 $\Lambda \approx 0.94 \mu\text{m}$ 。

3 衍射效率的测量

采用垂直入射时光栅的衍射效率 η 来表征实验制备的光栅性能。当激光束垂直入射于光栅时, 除直接透射的零级衍射光外, 还可以观察到四束衍射光, 两束为透射光, 两束为反射光, 如图 3 所示。

测量 η 所用的激光波长为 632.8 nm 及 849 nm 两种, 因为光栅周期仅为 $0.94 \mu\text{m}$, 所以对上述两种波长不存在二级衍射。取任一束一级透射光功率与零级透射光功率之比为衍射效率 η 。由于 632.8 nm 也有可能使 Poly-3BCMU 漂白, 所以在这一波长的测量中使用尽量小的功率密度 ($\sim 0.4 \text{ mW/cm}^2$) 和尽可能短的时间 (\sim 几秒钟), 以避免薄膜在测量过程中被进一步漂白。测量结果如表 1 所列

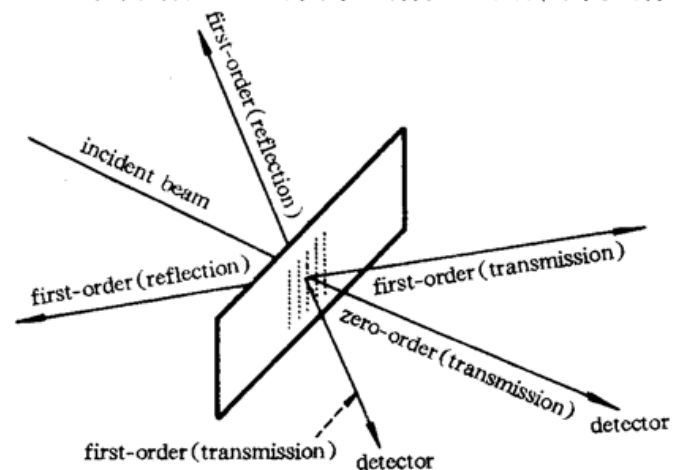


Fig. 3 Schematic diagram of grating diffraction

因被光漂白的 Poly-3BCMU 能被丙酮溶解, 所以如果把用光漂白法制备的薄膜光栅置于丙酮中进行“显影”, 则可以预料其衍射效率会有相应变化。在实验中用光漂白法制备的光栅在测量其衍射效率 η 后, 即置于丙酮中“显影”一分钟后取出再测量, 其结果亦示于表 1。样品 S_1 为制备在 $0.35 \mu\text{m}$ 厚 Poly-3BCMU 薄膜上的光栅, 漂白光功率密度为 0.13 W/cm^2 , 时间是 110 min。样品 S_2 制备在 $0.5 \mu\text{m}$ 厚的薄膜上, 漂白光功率密度相同, 时间为 430 min。

由表 1 可知, S_1 的衍射效率在丙酮处理前, 对 632.8 nm 光为 $\eta_{11} = 0.15\%$, 对 849 nm 光为 $\eta_{12} = 0.01\%$; 而处理后对 632.8 nm 光为 $\eta_{13} = 0.7\%$ (η 增加至 5 倍), 对 849 nm 光为 $\eta_{14} = 0.17\%$ (增加至 17 倍)。 S_2 的衍射效率在丙酮处理前, 对 632.8 nm 光 $\eta_{21} = 0.5\%$, 对 849

nm 光 $\eta_{22} = 0.08\%$; 处理后对 632.8 nm $\eta_{23} = 8\%$ (16 倍), 对 849 nm 光为 $\eta_{24} = 5\%$ (约 62 倍)。

Table 1

sample	diffraction efficiency η			
	before development		after development	
	632.8 nm	849 nm	632.8 nm	849 nm
S ₁	0.15% (η_{11})	0.01% (η_{12})	0.7% (η_{13})	0.17% (η_{14})
S ₂	0.5% (η_{21})	0.08% (η_{22})	8% (η_{23})	5% (η_{24})

4 分 析

由实验结果可见, (1) 对不同的样品及不同的测量波长, “显影”均使 η 增加; (2) “显影”效果在 849 nm 波长处影响较大(对两种样品分别为 17 倍和 62 倍), 而在 632.8 nm 处则影响较小(分别为 5 倍和 16 倍)。

由于光漂白过程中薄膜折射率、吸收系数及在丙酮中溶解度等的变化均较为复杂, 所以无法由简单的模型定量地解释上述全部实验结果。但是定性或半定量的解释却是可能的。

薄膜在周期性光场作用下被漂白, 由此产生了薄膜折射率或透射率的周期性调制, 即产生了光栅。当光束垂直照射于光栅区时, 其透射光即受到振幅及位相的调制, 导致衍射光场的产生。对 849 nm 的测量光来说, 由于薄膜本身是透明的, 漂白仅改变了薄膜的折射率, 所以观察到的是纯位相调制; 而对 632.8 nm 测量光来说, 由于薄膜本身是强烈吸收的, 漂白既改变了薄膜的折射率, 又改变了透射率, 而且后者更为显著, 所以观察到的主要是振幅调制。但不论对哪种波长, 将被漂白的薄膜置于丙酮中处理, 能使得被漂白的部分溶解掉, 导致调制度的增加, 从而使 η 提高。对 849 nm 波长, 光栅是位相型的, 其调制度同漂白区与非漂白区的折射率之差 $\Delta n = 1.67 - 1.51 = 0.16$ 成正比。把被漂白的聚合物溶解后, 调制度则同非漂白区与空气的折射率之差 $\Delta n = 1.67 - 1 = 0.67$ 成正比, 所以调制度成倍地增加, 因而 η 的变化也比较大; 而对 632.8 nm 波长, 由于光栅基本上是振幅型的, 所以当丙酮将被漂白的聚合物溶去后, 对振幅调制度的影响不会很大, 所以 η 的变化也不如前者大了。

在实验中所遇到的薄透射光栅, 其衍射效率可以由近似方法求得。本文由一个简单的模型出发。假定由光漂白法制得的光栅如图 4 所示。光栅周期为 Λ , 漂白区厚度是幅度为 $d/2$ 的余弦函数, 对位相光栅而言, 令漂白区折射率为 n_b , 未漂白区折射率为 n_f ; 对振幅型光栅, 漂白区的吸收系数 $a_b = 0$, 未漂白区为 a 。实际上漂白区域与未漂白区域是渐变的, 本文的模型显然是过于简单了。下面从这一简单模型出发, 以 S₁ 样品为例, 进行一些估算。

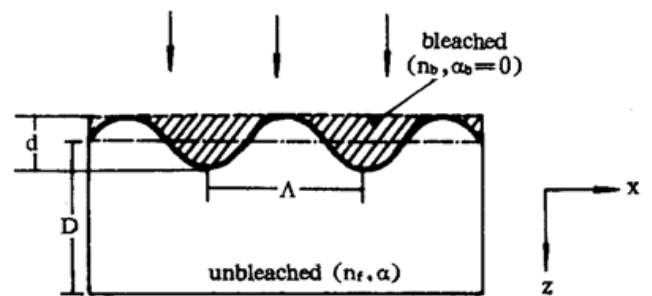


Fig. 4 Simplified model for the grating fabricated by bleaching

对 849 nm 而言, 光栅是位相型的。如果平面波垂直入射, 则出射处波前复振幅分布为:

$$U(x) = A \exp(i\varphi \cos \Lambda x) \quad \varphi = (2\pi/\lambda)(d/2)(n_f - n_b) \quad (1)$$

在 S₁ 的情况下, 由后面的分析可知, d 约为 $0.03 \mu\text{m}$, 所以 $\varphi \ll 1$, $U(x)$ 可近似地写成:

$$\begin{aligned}
 U(x) &\approx A[1 + i\varphi\cos \Lambda x] \\
 &\approx A[1 + i\varphi(e^{i\Lambda x} + e^{-i\Lambda x})/2]
 \end{aligned} \tag{2}$$

式中 A 为零级透射场振幅, $A\varphi/2$ 为一级衍射场的振幅。因此在位相光栅情况下:

$$\eta = \frac{I_1}{I_0} = \frac{(\varphi/2)^2}{1} = \frac{1}{4} \frac{\pi^2 d^2}{\lambda^2} (n_f - n_b)^2 \tag{3}$$

在 849 nm 波长情况下, 有 $n_f - n_b = 0.16$, $\lambda = 849$ nm, 如果利用实验测得的衍射效率值 $\eta = 0.01\%$, 则可估算 d 的值为:

$$d = [4\lambda^2\eta/\pi^2(n_f - n_b)^2]^{1/2} = 0.034 \mu\text{m}$$

这个厚度与光漂白的其他实验结果是符合的。下面得用这个 d 的数值来计算 632.8 nm 波长处应有的衍射效率。如果认为在 632.8 nm 处光栅为振幅型的, 设入射振幅为 1, 则出射面处振幅分布可表示为:

$$E(x) = \exp \{-a[D - (d/2)\cos \Lambda x]\}$$

D 与 d 参见图 4。当 $ad/2 \ll 1$ 时, 上式可简化为:

$$E(x) = [\exp(-aD)][1 - (d\alpha/2)\cos \Lambda x]$$

上式改写成:

$$E(x) = E_0 - T\cos \Lambda x \tag{4}$$

式中 $E_0 + T$ 对应于漂白最强处出射面上波前振幅值, $E_0 - T$ 对应于漂白最弱处出射面上波前的振幅值。 E_0 和 T 待定。 $E(x)$ 可写为:

$$E(x) = E_0 - T[\exp(i\Lambda x) + \exp(-i\Lambda x)]/2 \tag{5}$$

而 η 可表示为:

$$\eta = I_1/I_0 = (T/2)^2/E_0^2 = T^2/4E_0^2$$

Poly-3BCMU 薄膜对 632.8 nm 光的振幅衰减系数实验测得 $a = 3 \mu\text{m}^{-1}$ 。据此推算, 对未漂白的 0.35 μm 厚的薄膜来说, 其出射端振幅应为:

$$E_0 - T = \exp(-0.35a) = 0.3499$$

而对已有 0.034 μm 厚的一层被漂白后的薄膜来说, 其出射端振幅应为:

$$E_0 + T = \exp[-(0.35 - 0.034)a] = 0.3875$$

由上两式解得:

$$E_0 = 0.3687, \quad T = 0.0188, \quad \eta = T^2/4E_0^2 = 0.07\%$$

实验测得的数值为 $\eta_{24} = 0.15\%$, 在数量级上是符合的。回到 849 nm 的情况, 用丙酮将被漂白的聚合物溶去且, (3)式中 $n_f - n_b$ 的值由 $1.67 - 1.51 = 0.16$ 变为 $1.67 - 1 = 0.67$, 即约增大四倍, 所以 η 应增大到原值的 16 倍, 这与实验测得的“显影”后 849 nm 处 $\eta = 0.17\%$ 是一致的。由于在 632.8 nm 情况下, 光栅基本上是振幅光栅, 所以溶去被漂白的聚合物对衍射效率的影响不如对位相光栅那么明显, 这就是为什么 $\eta_{13}/\eta_{11} < \eta_{14}/\eta_{12}$ 的原因。当然, 在 632.8 nm 波长下, 光栅不是纯振幅型的, 其中也有位相调制的成份, 情况较为复杂, 但这不影响基本结论。

对于 S_2 的实验结果, 作者认为: 制备 S_2 所用的时间约为制备 S_1 的四倍, 如果有效漂白层厚度与漂白时间成正比, 则 η_{22}/η_{12} 应为 16, 但实际上仅为 8, 这是因为漂白进程并不是与时间成正比。由于 Poly-3BCMU 这类共轭聚合物的光漂白进程强烈地依赖于氧的存在^[4], 由此可以推断由于氧的供应量的减少, 所以越深入薄膜内部其漂白过程越慢。故被漂白层的厚度增加的倍数应小于漂白时间增加的倍数。 η_{12} 和 η_{22} 之比表明, 当漂白时间为 4 倍时, 其有效漂白层厚度约为 $2\sqrt{2}$ 倍。现在来估算 η_{21} 。由 S_1 的数据可知, 漂白层的厚度约为 0.034 μm ,

由此推算 S_2 中漂白层厚度为 $0.096 \mu\text{m}$, a 仍为 $3 \mu\text{m}^{-1}$, 但厚度为 $0.5 \mu\text{m}$ 。重复 S_1 中的有关计算, 可得:

$$E_0 - T = \exp(-0.5a) = 0.2231, \quad E_0 + T = \exp[-(0.5 - 0.096)a] = 0.2976$$

$$E_0 = 0.2604, \quad T = 0.3725$$

因而

$$\eta = T^2/4E_0^2 = 0.5\%$$

与 η_{21} 的值符合得很好。 η_{23} 、 η_{24} 分别比 η_{21} 、 η_{22} 提高 16 倍及 62 倍, 如此之大的比率无法用上面讨论中使用的简单模型来解释。在实际的光漂白过程中, 得到的是漂白程度渐变的薄膜, 其折射率及损耗也是渐的, 在用丙酮处理前, 光学性质 (n, a) 可用一等效的完全漂白薄膜来近似, 如前面所做。但用丙酮处理后, 未被完全漂白(或部分漂白)的薄膜也可能被溶去, 在光栅的峰、谷之间产生了比等效薄膜大得多的厚度差, 从而导致了衍射效率的超常增长。在 S_1 情况下, 由于薄膜内近表面处氧分子的供应充分, 所得的漂白层更接近于完全漂白, 随着漂白时间的增加, 漂白向深度进展, 供氧比较困难, 因此渐变的部分漂白层延展深度扩大, 部分漂白层被溶去所导致的 η 超常增加也越来越显著。

结 论 利用光致漂白现象可在 Poly-3BCMU 薄膜光波导上制备衍射光栅。利用被漂白的 Poly-3BCMU 在丙酮中的可溶性, 可对制成的光栅进行“显影”, 从而提高其衍射效率。这种光栅制备技术可望在非线性有机光波导器件的制备中获得实际应用。

本文作者之一李劬, 感谢国际理论物理中心 (ICTP/IRIL Programme, Trieste, Italy) 的资助, 使他得以访问意大利 IROE-CNR, 并有机会接触到本文涉及的研究领域。

参 考 文 献

- [1] P. D. Townsend, G. Laker, N. E. Schlotter *et al.*, Waveguiding in spun films of soluble polydiacetylenes. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**(19): 1782~1784
- [2] S. Sottini, D. Grando, E. Glorgetti *et al.*, L-B and spin coated films of poly-3BCMU for waveguide nonlinear optics. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1993, **235**: 191~200
- [3] M. Xu, R. Moshrefzaden, U. J. Gibson *et al.*, Simple versatile method for fabricating guided-wave grating. *Appl. Opt.*, 1985, **24**(19): 3155~3161
- [4] K. Bochford, R. Zanoni, Q. Gong *et al.*, Fabrication of integrated optical structures in polydiacetylene films by irreversible photoinduced bleaching. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55**(12): 1161~1163

Fabrication of Grating on Poly-3BCMU Thin Films

Li Qu Zhu Yajun Chen Yingli Cai Jun
Jia Zhenhong Chen Xianfeng

(Department of Applied Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

(Received 21 March 1995)

Abstract The preparation technique of gratings on Poly-3BCMU thin films by means of photo-induced bleaching is reported. The experimental results of the diffraction efficiency and the theoretical explanations of the experimental results are discussed based on a simple model.

Key words polymer film, photo-induced bleaching, grating.