

文章编号 : 0253-2239(2002)07-0882-04

纳米晶聚合物复合薄膜 PbTiO₃-PEK-c 的电光特性 及其弛豫过程的研究*

任 谔¹⁾ 吕增海¹⁾ 马常宝²⁾ 郭世义²⁾ 杨旭东¹⁾ 许 东²⁾ 王少伟²⁾ 张光辉²⁾ 王志刚¹⁾

(1), 山东大学光学系, 济南 250100
(2), 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100

摘要 : 制备了掺杂型纳米晶聚合物钛酸铅-聚醚醚酮 (PbTiO₃-PEK-c) 复合薄膜, 采用简单透射技术测量了该复合薄膜的线性电光系数, 并研究了该复合薄膜的电光特性的弛豫过程。

关键词 : 纳米晶聚合物复合薄膜 ; 电光系数 ; 弛豫过程

中图分类号 : O484.4⁺1 文献标识码 : A

1 引 言

纳米晶聚合物复合薄膜是将呈纳米微晶状态的非线性活性生色团掺杂进聚合物主体之中而制成的薄膜, 它们在极化后表现出较强的二阶非线性光学效应。这类薄膜材料具有大的电光效应、小的介电常数、宽的透过波段以及快的响应速度, 且制备工艺简单, 加工集成容易, 因此已成为制造光通信中所使用的电光调制器及光开关器件的关键材料^[1,2]。

对这类材料的电光系数的表征是聚合物研究中很重要的环节, 准确测量薄膜的电光系数的数值, 对于评价、鉴定成膜质量和极化效果都是十分重要的。通常采用以下几种方法进行测量 : 1) 马赫-曾德尔 (Mach-Zehnder) 干涉仪法^[3] ; 2) 衰减全反射法^[4] ; 3) 电致变色法^[5] ; 4) 波导法^[6] ; 5) 补偿法^[7] ; 6) 简单反射技术^[8,9] 等。其中, 用衰减全反射法、马赫-曾德尔干涉仪法和波导法测量线性电光系数时, 都需要加工成严格意义上的波导 ; 电致变色法是一种间接的测量方法, 而由 Teng^[8] 及 Schildkraut^[9] 等人提出的简单反射技术, 由于实验方法简单, 不需要波导耦合, 而被广泛采用, 但在采用这种方法时需要在薄膜上蒸镀金属电极, 而高温蒸镀的过程容易损伤薄膜, 补偿法也是一种常用的方法, 但在测量中需要高的工作电压。

本文采用简单透射技术测量薄膜的线性电光系

数。简单透射技术是借鉴了简单反射技术和补偿法提出的一种新的测量方法, 关于该方法原理的详细分析将另文发表。采用该方法测量时, 不仅不损伤薄膜, 不需要施加高的工作电压, 而且样品容易制备, 实验操作简便, 特别适宜于样品的动态弛豫过程的跟踪检测。

由于极化纳米晶聚合物复合薄膜中生色团偶极子的取向程度直接影响到材料电光系数的大小, 因此, 通过检测极化后薄膜样品的线性电光系数的衰减, 可以对聚合物主体中生色团的取向弛豫过程进行研究。

2 测量原理

纳米晶聚合物复合薄膜在被极化之前宏观上表现为各向同性, 极化后其点群为 ∞ mm, 光率体为旋转椭球

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_e^2} + \frac{z^2}{n_e^2} = 1, \quad (1)$$

其中, n_o 和 n_e 分别为寻常光、非常光的主折射率。

考虑到极化聚合物薄膜的对称性, 及克莱门 (Kleimann) 全对称, 聚合物的线性电光系数 γ_{ij} 仅有两个非零的张量分量 γ_{33} 和 γ_{13} , 记作

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & \gamma_{13} \\ 0 & 0 & \gamma_{13} \\ 0 & 0 & \gamma_{33} \\ 0 & \gamma_{13} & 0 \\ \gamma_{13} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (2)$$

* 国家自然科学基金 (60077016、69890230) 晶体材料国家重点实验室开放经费资助课题。

当在 z 方向施加外电场时,即 $E = E_z = V/d = (V_m \sin \omega t)/d$, V 为所加的调制电压, V_m 为调制电压的峰值, d 为薄膜厚度,由于聚合物的线性电光效应,折射率椭球会发生变化,并有以下关系成立:

$$\left. \begin{aligned} \Delta n_x = \Delta n_y = \Delta n_o = -\frac{1}{2} n_o^3 \gamma_{13} E_z, \\ \Delta n_z = \Delta n_e = -\frac{1}{2} n_e^3 \gamma_{33} E_z. \end{aligned} \right\} (3)$$

如果令线偏振光以图 1 所示方式入射到第一块玻璃衬底的表面,入射角为 θ ,经折射后以 θ_g 角入射到聚合物薄膜上,在薄膜内因双折射可以分解为强度相等的两束 s 波和 p 波,偏振方向分别垂直及平行于入射面, s 波的折射角为 α_s , p 波的折射角为 α_p ,它们穿过薄膜后以相同的角度 θ_g 折射进入第二块玻璃衬底,然后以 θ 角入射到空气中。 s 波在薄膜介质中会发生依赖于 n_x 的相位延迟, p 波在薄膜介质中会发生依赖于 n_y 与 n_z 的相位延迟, p 波和 s 波的折射率变化分别为

$$\left. \begin{aligned} \Delta n_s = \Delta n_o, \\ \Delta n_p \approx \Delta n_o \cos^2 \alpha_p + \Delta n_e \sin^2 \alpha_p. \end{aligned} \right\} (4)$$

令玻璃衬底的折射率为 n_g ,由斯涅耳(Snell)定律得:

$$\sin \theta = n_s \sin \alpha_s = n_p \sin \alpha_p = n_g \sin \theta_g. \quad (5)$$

由图 1,可近似设 $\alpha \approx \alpha_s \approx \alpha_p$,则电场 E 使 p 波和 s 波的光程差的变化为

$$\begin{aligned} \Delta L = (L_p - L_s) = \\ \left[\frac{dn_p}{\cos \alpha_p} - \frac{dn_s}{\cos \alpha_s} + dn_g (\tan \alpha_s - \tan \alpha_p) \sin \theta_g \right] \approx \\ -\frac{1}{3} \frac{\sin^2 \alpha}{\cos \alpha} n^3 \gamma_{33} V_m \sin \omega t, \end{aligned} \quad (6)$$

其中 L_s 和 L_p 分别为 s 波和 p 波的光程, $n_o \approx n_e \approx n$, m 为样品的折射率。

在图 1 中, p 波和 s 波总的相位差 ϕ_{sp} 为

$$\phi_{sp} = 90^\circ + \phi_{sp}, \quad (7)$$

其中, $\phi_{sp} = (2\pi/\lambda) \Delta L$, 90° 是由四分之一波片所引起的相位差。

p 波和 s 波通过检偏器后的光强为

$$I_c + I = 2I_c \sin^2 \left(\frac{90^\circ + \phi_{sp}}{2} \right), \quad (8)$$

其中 $2I_c$ 为最大输出光强。

在 ϕ_{sp} 较小的情况下,由(8)式整理得

$$I/I_c \approx \phi_{sp}, \quad (9)$$

由(6)式,并令 I_m 为测得的调制光强的幅度,有

$$\frac{I_m}{I_c} \approx \phi_{sp} = -\phi_{sp} = -\frac{2\pi}{\lambda} \Delta L (L_p - L_s),$$

整理得到

$$\gamma_{33} = \frac{3\lambda I_m}{2\pi I_c V_m} \frac{(n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}}{n^2 \sin^2 \theta}. \quad (10)$$

这里,利用了 $\gamma_{33} \approx 3\gamma_{13}$ 的近似。式中, I_m 、 V_m 和 I_c 的值可由实验得出,于是,只要测得 n 和 θ 的值,就可以求出 γ_{33} 。

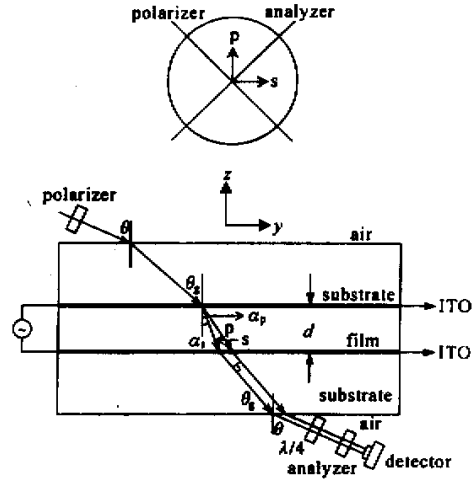


Fig. 1 Geometry for electro-optic measurements

3 实 验

3.1 样品的制备

为使薄膜材料具有较高的电光优值和良好的稳定性,我们选择自制的钛酸铅(PbTiO_3)纳米微晶作为非线性电光基元,其粒度约为 40 nm ,并选择聚醚醚酮(PEK-c)为基质,该材料介电常数小,玻璃化温度约为 225°C 。

将钛酸铅纳米微晶以适当的比例溶于 PEK-c 的氯仿溶液中,得到质量比为 0.1 的钛酸铅纳米晶的溶液。将配置好的溶液充分混合均匀后,采用旋涂法在折射率 $n_3 = 1.5147(632.8 \text{ nm})$ 的 ITO 玻璃基片上制成厚度均匀的薄膜。然后,将薄膜样品置于真空烘箱中,在 60°C 温度条件下恒温 12 h ,以充分除去薄膜中所含的溶剂。利用准波导 m 线耦合技术,测得薄膜的厚度为 $2.41 \mu\text{m}$,样品结构如图 1。

利用电晕极化技术对制备的 PbTiO_3 -PEK-c 样品进行极化,极化的条件选择为:电压 6 kV ,电流小于等于 $2 \mu\text{A}$,温度 160°C ,极化约 30 min ,关掉升温装置后继续通电 2 h 左右。

3.2 实验装置

光电测量装置如图 2 所示。光源为 He-Ne 激光, 波长为 632.8 nm。调整起偏器, 使入射光的偏振方向与入射面成 45° 夹角, 检偏器与起偏器正交。

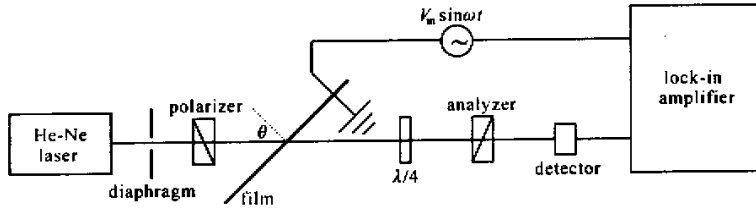


Fig. 2 Schematic of the setup of electro-optic measurement

4 实验结果及讨论

对极化后的薄膜样品, 其线性电光系数的测量结果如表 1 所示。

Table 1. The results of the linear electro-optic coefficient of nano-crystal and polymer composite thin film PT/PEK-c

refractive index n	angle of incidence $\theta/^\circ$	$(V_m/\sqrt{2})/V$	$(I_m/\sqrt{2})/\mu V$	$2I_c/V$	$\gamma_{33}/(\text{pm}/V)$	$\bar{\gamma}_{33}/(\text{pm}/V)$
1.6441	30	1	7.21	0.407	24.80	23.97
		2	14.42		24.80	
		3	22.53		25.85	
		4	25.71		22.12	
		5	32.35		22.26	

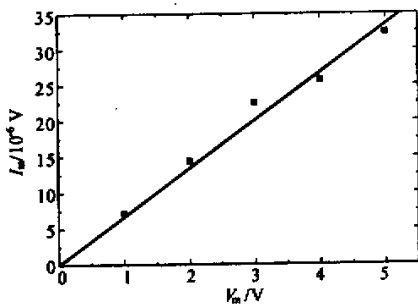


Fig. 3 Linear relation between I_m and V_m

测量时需要注意的是, He-Ne 激光的稳定性对测量结果有较大的影响。当激光的输出功率发生起伏时, 即 I_c 的值不再是常数, 它的交流成份便耦合到光电信号中, 成为噪声, 因此, 应尽量保证激光输出的稳定性。

通过检测极化后样品的线性电光系数随时间的衰减, 可以得到聚合物主体中生色团取向弛豫过程的信息。一般认为, 由于聚合物固有的特点, 掺杂于聚合物中的生色团的取向度会迅速弛豫并趋于稳定, 实验结果与此基本符合, 如图 4 所示。

将实验结果按如下函数进行拟合

锁相放大器的本机输出正弦信号作为加在样品上的调制信号, p 波和 s 波通过检偏器后的干涉经探测器转变为电压信号, 然后进入锁相放大器进行检测。

从 (10) 式可看出, 对于给定的纳米晶聚合物复合薄膜, 在 n 、 θ 、 λ 、 I_c 一定的条件下, 检测信号 I_m 应与调制电压 V_m 成正比, 图 3 给出了这一结果。

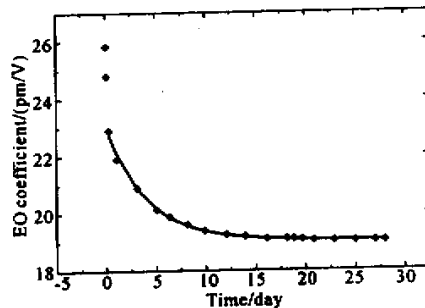


Fig. 4 Decay of linear EO coefficient with time

$$y(t) = y_0 + A \exp(-t/\tau), \quad (11)$$

拟合得到的弛豫时间常数为 $\tau = 4.053 \text{ day} = 5836 \text{ min}$ 。拟合的结果表明, 在最初的 10 天内样品电光系数的衰减较快, 这是因为薄膜材料中的非线性基团在外加电场的作用下极化取向结束后, 由于聚合物骨架的位阻效应, 使取向聚合物薄膜处于亚稳状态, 当非线性基团翻转势垒较小时, 由于聚合物骨架的振动, 极性基团将发生翻转, 但随着时间的推移, 薄膜材料中的非线性基团的极化取向状态日趋平衡, 电光系数的衰减变化也日趋平缓。实验现象证实了我们在复合薄膜材料设计时的预想。

为了有效地解决极化样品的快速衰减弛豫的问题,我们采用钛酸铅(PbTiO_3)纳米微晶作为非线性基团,以减小聚合物的自由体积,并选择分子链振动较弱、具有较高玻璃化温度(约为 $225\text{ }^\circ\text{C}$)的聚醚醚酮(PEK-c)作为基质,以增大非线性基团钛酸铅纳米微晶的翻转势垒,从而极大地提高了极化聚合物复合薄膜电光性能的稳定性。弛豫曲线也表明大约在 15 天后,薄膜材料逐渐趋向稳定。

结论 采用简单透射技术测量复合薄膜的线性电光系数,虽简便易行,特别适宜于样品的动态弛豫过程的跟踪检测,但该方法却存在明显的局限性,它较适合于聚合物中生色团含量较小且极化取向度不太高的情况,而对各向异性较强的电光聚合物复合材料,采用该方法时必须考虑 n_o 和 n_e 差异,以及 γ_{33} 与 γ_{13} 的准确关系。

参 考 文 献

- [1] Kippelen B, Marder S R, Hendrickx E *et al.*. Infrared photorefractive polymers and their applications for imaging. *Science*, 1998, **279**(5347): 54~57
- [2] Marder S R, Kippelen B, Jen A K Y *et al.*. Design and synthesis of chromophores and polymers for electro-optic

and photorefractive applications. *Nature*, 1997, **388**(6645): 845~851

- [3] Singer K D, Kuzyk M G, Holland W R *et al.*. Electro-optic phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**(19): 1800~1802
- [4] Dentan V, Levy Y, Dumont M *et al.*. Electrooptic properties of a ferroelectric polymer studied by attenuated total reflection. *Opt. Commun.*, 1989, **69**(5,6): 379~383
- [5] Page R H, Jurich M C, Reck B *et al.*. Electrochromic and optical waveguides studies of corona-poled electro-optic polymer films. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1990, **7**(7): 1239~1253
- [6] Horsthuis W H G, Krijnen G J M. Simple measuring method for electro-optic coefficients in poled polymer waveguides. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55**(7): 616~618
- [7] Wang Shufeng, Huang Zhiwen, Chen Zhijian *et al.*. Electro-optic and photorefractive properties of doped poly(N-vinylcarbazole). *Chin. Phys. Lett.*, 1997, **14**(6): 474~477
- [8] Teng C C, Man H T. Simple reflection technique for measuring the electro-optic coefficient of poled polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**(18): 1734~1736
- [9] Schildkraut J S. Determination of the electrooptic coefficient of a poled polymer film. *Appl. Opt.*, 1990, **29**(19): 2839~2841

Electro-Optic Properties and Relaxation of Nano-Crystal and Polymer Composite Thin Film PbTiO_3 -PEK-c

Ren Quan¹⁾ Lü Zenghai Ma Changbao²⁾ Guo Shiyi²⁾ Yang Xudong¹⁾
Xu Dong²⁾ Wang Shaowei²⁾ Zhang Guanghui²⁾ Wang Zhigang¹⁾

(1), Department of Optics, Shandong University, Jinan 250100
(2), National Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100

(Received 25 May 2001; revised 4 October 2001)

Abstract: Polyetherketone (PEK-c) guest-host polymer thin films doped with nano-crystal (PbTiO_3) were prepared. The linear electro-optic coefficient (Pockels coefficient) of the composite thin film was measured by the simple transmission technique. And the relaxation of electro-optic coefficient of the film was investigated.

Key words: nano-crystal and polymer composite thin film; electro-optic coefficient; relaxation