

文章编号: 0253-2239(2003)09-1037-4

非扫描衰减全反射探测法监控光漂白过程*

朱 俊 史 坚 袁 文 曹 庄 琪 沈 启 舜

(上海交通大学物理系, 上海 200240)

摘要: 提出了一种基于衰减全反射原理的实时探测方法。其实验框架由半导体激光器、空间滤波器、聚焦透镜、耦合棱镜、CCD 接受装置等组成。激光束先经空间滤波器扩束,再由透镜聚焦,以一定角宽度的光束聚焦于耦合棱镜底面,由于棱镜底面的波导结构,在反射光斑中会出现若干条吸收峰,即显示出标志波导模式的一组黑线,若外界条件变化时(如紫外光照射、电极化等),波导薄膜某些参量会受外界条件的变化而变化,表现为黑线的移动,可根据黑线的移动量,精确测量每一时刻波导薄膜的折射率和膜厚等参量。利用这种技术,可以广泛地用于条波导制作、镀膜监控、薄膜极化监控、工业气体浓度监控等领域。

关键词: 光学测量; 衰减全反射; 聚合物波导; 光漂白

中图分类号: O644 文献标识码: A

1 引 言

有机聚合物是近年来科技界备受关注的非线性光学材料,由于它的高非线性、从微波波段到红外波段的低色散性、以及易改性、与微电子制备工艺相容和价格低廉等优点,在光通信、光互联和集成光电子领域具有广泛的应用前景^[1,2]。近年来美国、欧洲等发达国家和地区已投入巨资进行聚合物光电器件的研究和开发,以聚合物为材料的电光调制器、光开关和滤波器等,已发展到从实验室走向市场的试制阶段。

条波导是聚合物电光调制器、方向耦合器和光开关器件的基本单元。制备聚合物条波导有多种方法,包括反应离子刻蚀^[3]、光漂白^[4]和光固化^[5]等技术。其中光漂白由于使用设备简单、操作方便,因而得到广泛的应用^[6,7]。但也有不足之处,即条波导的折射率和深度通常通过调节紫外光的强度和照射时间来控制,而理想结果的取得往往取决于研究人员的经验或在漂白过程中进行多次测量。

本文提出了一种改进的 m 线方法,这种技术把通过扫描才能得到的导模衰减全反射曲线以图像形式直接显示于计算机屏幕,测量图像中的两条黑线的位置可直接确定波导薄膜的厚度与折射率。本文

利用这种技术对光漂白过程进行了实时监控,得到了聚合物薄膜(DR1/ PMMA)的厚度与平均折射率随时间变化的关系。

2 非扫描衰减全反射探测法原理

根据经典光学,当一束平行光从光密媒质射向光疏媒质,且入射角大于全反射角时,在两层介质界面上将发生全反射,这时入射光的能量全部被反射。但若在紧靠界面的光疏媒质一边存在着某种特殊的结构,则能够将入射光的能量耦合到光疏媒质一侧,造成反射光的急剧衰减,这种全反射条件下反射光能量的衰减现象,称之为衰减全反射(Attenuated total reflection, ATR)。

引起衰减全反射的原因很多,常见的有表面等离子共振,长程表面等离子共振和导波共振等。本文讨论最常见的导波共振形式,如图 1 所示。

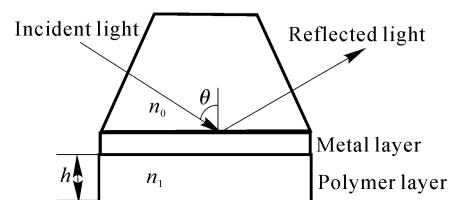


Fig. 1 Schematics of a prism-optical waveguide coupling system

从上至下分别为耦合棱镜、金属层、聚合物薄膜样品层。根据棱镜耦合条件可知,只有当棱镜中光波波矢在棱镜底面方向的分量等于波导中导模的传

* 国家自然科学基金(69977013)、上海市科技发展基金(012261021)、上海市应用材料研究与发展基金(0111)资助课题。

E-mail: zhujun@china.com.cn

收稿日期:2002-07-15; 收到修改稿日期:2002-10-29

播波矢时,才会激发导模共振,入射光才能耦合进波导层中。耦合条件为

$$k_0 n_0 \sin \theta = \beta_m,$$

其中 k_0 为真空中波矢值, n_0 为棱镜折射率, θ 为光在棱镜底面上的入射角, β_m 是第 m 阶导模的传播常量。当有机薄膜的某些参量,如折射率或厚度 h 发生变化时,导模的传播常量也发生变化,耦合角 θ 随着发生相应的变化,因此,可以通过耦合角的移动来了解导模的相关信息。这是非扫描衰减全反射探测方法的理论出发点^[9]。

实时监控系统的原理如图 2 所示,半导体激光器发出的光束先经过偏振器,成为 TM 波,经小孔滤波,滤去光束中的高频部分,这样过滤后的“干净”的光束再经透镜聚焦,形成一个具有一定角宽的光束聚集于棱镜底面,由于棱镜底面外侧分别镀有金属层和聚合物薄膜层,入射角宽度内某些角度的入射光会满足耦合条件而激发导模共振,使对应这些角度的出射光强急剧降低,即出现吸收峰,利用 CCD 摄像头接收出射光斑,再传输到微机上进行图像处理。这时,计算机屏幕上会出现一组清晰的黑线(吸收峰)。

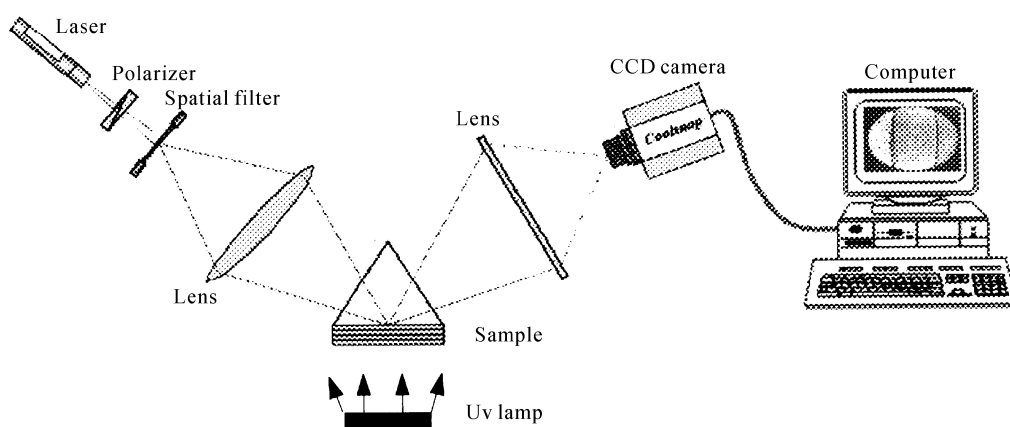


Fig. 2 Schematic diagram of photobleaching in time measuring system

根据上述的理论可知,当对薄膜样品施加一些处理时,比如,紫外光照射;加电压极化等等,会使薄膜的参量发生变化,导模的共振角将发生偏移,于是从屏幕上可以看到黑线的移动,测量每阶导模的移动量,就可计算出薄膜的厚度和折射率的实时值。

3 实验与结果

聚合物薄膜制备:发色团分子用分散红以 7%

比重混合母体聚合物聚甲苯丙烯酸甲脂,均匀制成溶液。首先,用溅射法在耦合棱镜底面镀一层 50 nm 金膜,其次,将分散红/聚甲苯丙烯酸甲脂有机溶液用甩胶法涂于金膜上,控制转速在 3.0~3.5 kr/min,膜厚为 2 μm 左右。最后将样品放入烘箱,缓慢升温至 100 $^{\circ}\text{C}$,再冷却,使其固化。

根据光漂白动力学原理,在紫外光的照射下,发色团分子的双键断裂,形成很多的小分子,分子间空隙变小,从而表现为聚合物薄膜的强烈收缩,同时聚

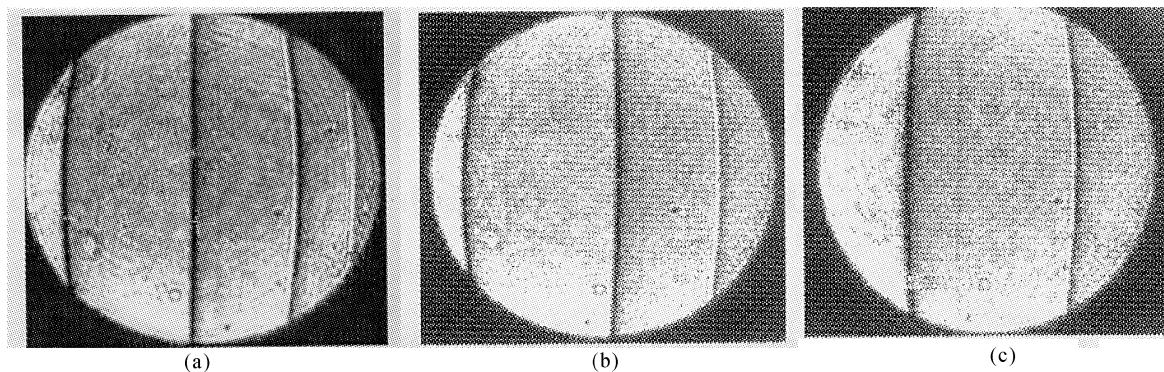


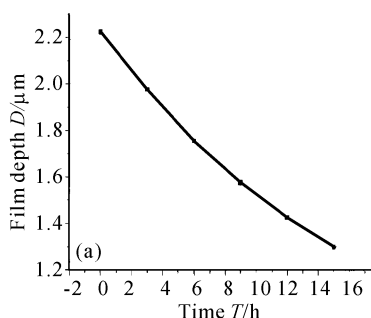
Fig. 3 Light spot received by CCD camera. (a) Before photobleaching (dark lines from right to left corresponding to TM1, TM2, TM3, TM4); (b) After 6 hours photobleaching (dark lines from right to left corresponding to TM1, TM2, TM3); (c) After 12 hours photobleaching (dark lines from right to left corresponding to TM1, TM2)

合物成分的蜕变,导致折射率的变化,因此光漂白过程是伴随着聚合物膜厚和折射率的同时变化。为同时监控聚合物薄膜的厚度和折射率,必须考虑两阶导模的监测,可以考虑用 TM1, TM2 两阶导模。实验室用激光器波长为 650 nm,此波长下,耦合棱镜折射率为 1.750,金的介电常量为 $-17+0.5i$,紫外光照射强度控制在 75 mW/cm^2 。

在漂白之前先对样品用 m 线法测出 TM1, TM2 模对应的共振角。 $\theta_1 = 56.72^\circ$, $\theta_2 = 55.35^\circ$ 。在漂白过程中 CCD 可实时捕捉每时刻的导模移动情况,图 3 分别表示没漂白之前、漂白 6 h 后,漂白 12 h 后的 CCD 接收光斑图样。

由图可见明显的导模移动。在具体计算时,可以先将光斑坐标化,精确测出随时间变化 TM1, TM2 膜共振角 θ 的偏移量 $\Delta\theta$ 。代入耦合条件

$$k_0 n_0 \sin(\theta_m - \Delta\theta_m) = \beta_m, \quad (m = 1, 2)$$



即可得 TM1, TM2 模的传播常量 β_1, β_2 。再代入导模的模式本征方程组^[8]:

$$\begin{aligned} \kappa_1 h &= \pi + \arctan(p_1/\kappa_1) + \arctan(q_1/\kappa_1), \\ \kappa_2 h &= 2\pi + \arctan(p_2/\kappa_2) + \arctan(q_2/\kappa_2), \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} \kappa_m &= (k_0^2 n_1^2 - \beta_m^2)^{1/2}, \\ p_m &= (\beta_m^2 - k_0^2 n_2^2)^{1/2}, \\ q_m &= (\beta_m^2 - k_0^2 n_3^2)^{1/2}, \\ (m &= 1, 2) \end{aligned}$$

n_1 为未知的聚合物薄膜折射率, $n_2^2 = \epsilon$, 为金介电常量, $n_3 = 1$, 为空气折射率。解出此方程组,即可得到该时刻的聚合物薄膜平均折射率 n_1 和厚度 h 。

表 1 为每隔 3 h 实验装置所测出的样品平均折射率和膜厚 h , 和根据此数据拟合出的平均折射率、膜厚随时间的变化趋势,如图 4 所示。

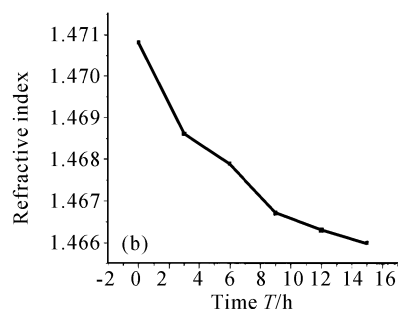


Fig. 4 Evolution curves of film depth vs. time (a) and film refractive index vs. time (b)

Table 1 Measured results of average refractive index and film thickness

t/h	$h/\mu\text{m}$	n_1
0	2.2212	1.4708
3	1.9762	1.4686
6	1.7548	1.4679
9	1.5743	1.4667
12	1.4246	1.4663
15	1.2986	1.4660

结束语 本文提出的非扫描衰减全反射探测方法,厚度测量误差约为 1 nm,折射率精度约为 10^{-2} 。这种方法的优点是可实现实时监控,而且成本低,调节简单,不仅可以应用在光漂白监控中,还可以用于控制极化,监控镀膜机镀膜,实时测量气体、液体浓度等,同时也有其不足之处,例如,在测薄膜之前,要用 m 线或其他方法先测得导模的初始共振角度,给测量过程带来不便;另外,存在着测量精度随测量范围增大而降低的缺陷等。但尽管如此,这种非扫描型

衰减全反射探测方法仍具有很大的应用潜力。

参 考 文 献

- 1 Mukherjee A, Eapen B J, Baral S K. Very low loss channel waveguide in polymerthy-methacrylate. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(25):3179~3181
- 2 Lipscomb G F, Lytel R S, Ticknor A J *et al.*. Developments in organic electro-optic devices at Lockheed. *Proc. SPIE*, 1990, **1337**:23~34
- 3 seliger R L, Fleming W P. Focused ion beams in microfabrication. *J Appl. Phys.*, 1987, **45**(3):1416~1422
- 4 Shan Jixiang, Ying Zaisheng, Shen Qishun *et al.*. New method for fabricating organic polymer ridge waveguides. *Microfabrication Technology* (微细加工技术), 2000, (2):50~55 (in Chinese)
- 5 Liu Zhihong, Xie Hongquan. Research progress of electro-optic polymer device. *Materials Review* (材料导报), 1996, **10**(6):53~56 (in Chinese)
- 6 Liu Xiangmin, Shen Qishun, Cao Zhuangqi *et al.*. Determinatin for refractive-index profile of plymer waveguide by potobleaching. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2000, **20**(7):991~994 (in Chinese)
- 7 Li Qu, Chen Yingli, Chen Xianfeng *et al.*. Experimental

- investigation of photo-induced bleaching process in poly-3bcmu films. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1995, **15**(6):819~823 (in Chinese)
- 8 Li Honggeng, Shen Qishun, Cao Zhuangqi. Direct coupling for double mental-cladding waveguides. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2002, **22**(8):924~926 (in Chinese)
- 9 Jiang Yi, Cao Zhuangqi, Shen Qishun *et al.*. Determination of the complex dielectric coefficient and thickness of absorbing films using guided waves. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2000, **20**(5):642~646 (in Chinese)

Real-Time Measurement for the Refractive Index and Depth Change of a Polymer During Photobleaching Process by Non-Scanning ATR Method

Zhu Jun Shi Jian Yuan Wen Cao Zhuangqi Shen Qishun
(Department of Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)
(Received 15 July 2002; revised 29 October 2002)

Abstract: A real-time measuring method based on the ATR technique is proposed. The experimental setup consists of a laser diode as the optical source, a spatial filter as a beam expander, a CCD detector as a camera and a coupling prism, when a converged light beam which is transmitted through the spatial filter incidents upon the hypotenuse face of the prism, the reflected divergence spot imaged by the CCD camera will embody a black line in the case of the angular width of the light beam contains a coupling angle corresponding to guided wave resonance, several dark lines corresponding to the guided-wave modes are demonstrated on the computer screen. The dark lines move when some parameter of guide wave change, according to the shift of the dark lines, the refractive index and the film thickness of the polymer can be determined. This experimental setting can be used widely such as the waveguide fabricating, detecting the poling process etc.

Key words: optical measurement; attenuated total reflection (ATR); polymer waveguide; photobleaching