

简单反射法测量聚合物薄膜线性电光系数的研究*

史 伟¹⁾ 房昌水¹⁾ 潘奇伟¹⁾ 孟凡青¹⁾ 顾庆天¹⁾ 许 东¹⁾ 陈钢进²⁾ 余金中³⁾

¹⁾ 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

²⁾ 同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

³⁾ 中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

(1999 年 6 月 6 日收到, 1999 年 7 月 1 日收到修改稿)

简单反射法是电光聚合物薄膜研究中测量线性电光系数(Pockels 系数)的一种简单而常采用的方法,但文献中关于在调制电场作用下 s 光和 p 光光程差和位相差改变的计算有不尽完善之处,线性电光系数的表达结果也不尽相同.在充分考虑各种因素的情况下,对该方法给出了合理的理论处理,得出了简单反射法更为严格的线性电光系数表达式.并测量对比了几种聚合物线性电光系数的结果.讨论了简单反射法测量聚合物薄膜线性电光系数的局限性.

PACC: 4270J; 7820F; 4260J; 4287B

1 引 言

有机聚合物材料由于具有大的非线性,快的响应速度,介电常数小以及易于加工集成等特点,使其成为制备光通信用电光调制器及光开关的热点和关键材料^[1-5].特别是近几年来 WDM 全光通信网的迅速研究和发展,使聚合物材料的特点更为突出.聚合物材料已成为 WDM 全光通信网研究和发展中关键器件的关键材料,所以关于聚合物材料薄膜及其相关集成光学器件的研究发展很快^[6,7].聚合物材料的宏观线性电光系数及其测量和表征是聚合物材料研究的重要环节,具体测量方法有简单反射法^[8-10],波导法^[11],Mach-Zehnder 干涉仪法^[12],漏膜法^[13],以及电致变色法等^[14],其中用波导法, Mach-Zehnder 干涉仪法和漏膜法测量线性电光系数时,都需要加工出较严格意义上的波导.而电致变色法是一种间接的测量方法,不是严格电光效应的直接测量,所以目前测量线性电光系数采用较多的是简单反射法.简单反射法测量聚合物线性电光系数由 Teng 和 Man 于 1990 年提出^[8],其简单原理是在正交偏振系统下,测量通过极化聚合物所致的 s 光和 p 光的干涉情况,来测量聚合物的线性电光系数.可见用该方法测量聚合物的线性电光系数时,正

确考虑 s 光和 p 光的光程差和位相差是非常必要的.本文认为目前文献所报道出的理论处理和计算不甚理想,主要是体现在对折射角和入射角的处理太粗.本文给出了较完整的理论处理过程和较严格的宏观线性电光系数的表达结果.对比了几种聚合物线性电光系数的测量结果.讨论了简单反射法测量聚合物薄膜线性电光系数的局限性.

2 理 论

聚合物在极化取向之前宏观上表现为各向同性,其光率体(即折射率椭球)为球体,极化后(电场诱导极化,光诱导取向等)其宏观对称性可认为是 $C_{\infty v}$ ^[15].若极化电场方向沿 z 轴方向,其光率体为旋转椭球体,如图 1 所示,其中 n_o 和 n_e 分别为 o 光和 e 光的折射率.考虑到极化聚合物的对称性,及 Kleinman 对称,聚合物的线性电光系数 γ_{ij} 仅有两个非零的张量元 γ_{33} 和 γ_{13} .当沿 z 轴方向施加外电场,即 $E=(0,0,E_3)$ 时,由于聚合物的线性电光效应, o 光和 e 光折射率的改变分别为

$$\begin{aligned} \Delta n_o &= -\frac{1}{2} n_o^3 \gamma_{13} E_3, \\ \Delta n_e &= -\frac{1}{2} n_e^3 \gamma_{33} E_3. \end{aligned} \quad (1)$$

简单反射法测量聚合物线性电光系数的装置图

* 国家自然科学基金重大课题(批准号: 69990540)资助的课题.

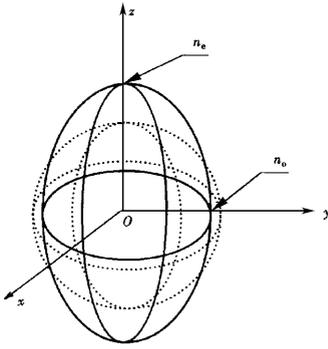


图 1 聚合物的光率体示意图 (虚线表示极化前聚合物的光率体, 实线表示极化后聚合物的光率体)

如图 2(a) 所示, 两偏振片的偏振方向互相垂直, 如图 2(b) 所示. 入射偏振光的偏振方向与入射面成

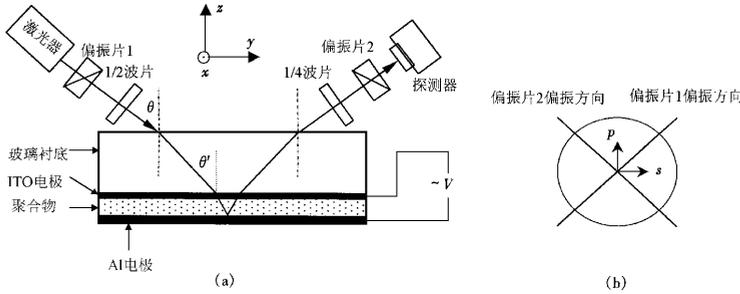


图 2 (a) 反射法测量聚合物线性电光系数的装置图 (b) 偏振片偏振方向及 s 光和 p 偏振方向示意图

45°角, 以 θ 角入射到玻璃衬底上, 再以 θ' 角入射到聚合物薄膜界面上, 经聚合物双折射分为 s 光和 p 光, 如图 2(b) 所示, 经 Al 电极反射再进入到玻璃衬底而折射出来, 经偏振片 2 发生干涉, 干涉情况由探测器和锁相放大器监测. 对此正交偏振系统, 如果 s 和 p 光的位相差为 ψ_{sp} , 干涉后的光强应为

$$I_{out} = 2I_c \sin^2 \frac{\psi_{sp}}{2}, \quad (2)$$

其中 $2I_c$ 为最大输出光强. I_{out} 与 ψ_{sp} 的关系曲线如图 3 所示, 可见当 I_{out} 在 I_c 附近, 即 ψ_{sp} 为 90°左右时, I_{out} 与 ψ_{sp} 的关系近似为线性关系. 如果在 I_c 附近加一小的调制电场 E_3 , 使 s 光和 p 光产生的位相差的改变为 ϕ_{sp} , 此时输出光强由 (2) 式可写为

$$I_c + I = 2I_c \sin^2 \frac{90^\circ + \phi_{sp}}{2}. \quad (3)$$

考虑到 ϕ_{sp} 较小的情况下, 由 (3) 式整理可得

$$\frac{I}{I_c} \approx \phi_{sp}. \quad (4)$$

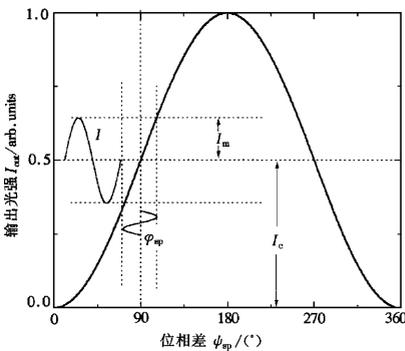


图 3 正交偏振系统输出光强 I_{out} 与位相差 ψ_{sp} 的关系曲线

由图 1 所示的光率体可知, s 光和 p 光在聚合物中的折射率, 以及在调制电场作用下由于极化聚合物线性电光效应, 所引起的 s 光和 p 光相应折射率的改变可分别表示为

$$\begin{aligned} n_s &= n_o, \\ \Delta n_s &= \Delta n_o, \\ n_p &= \frac{n_o n_e}{(n_o^2 \sin^2 \alpha_p + n_e^2 \cos^2 \alpha_p)^{1/2}}, \\ \Delta n_p &\approx \Delta n_o \cos^2 \alpha_p + \Delta n_e \sin^2 \alpha_p, \end{aligned} \quad (5)$$

其中 α_s 和 α_p 分别为 s 光和 p 光在聚合物薄膜中的折射角, 令玻璃衬底的折射率 n' , 由 Snell 定律有

$$\sin \theta = n' \sin \theta' = n_s \sin \alpha_s = n_p \sin \alpha_p. \quad (6)$$

图 4 为 s 光和 p 光在聚合物和衬底中的折射与反射的光路图,由图 4 可知,在调制电场 E_3 作用

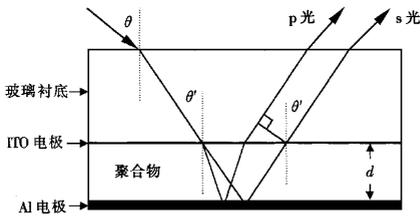


图 4 s 光和 p 光在聚合物和衬底中的折射与反射的光路示意图

下,使 s 光和 p 光光程差的改变为

$$\begin{aligned} & \Delta(L_p - L_s) \\ &= 2d \Delta \left[\frac{n_p}{\cos \alpha_p} + n_p (\operatorname{tg} \alpha_s - \operatorname{tg} \alpha_p) \sin \theta' - \frac{n_s}{\cos \alpha_s} \right] \\ &\approx 2d \left[\frac{\Delta n_p - \Delta n_s}{\cos \alpha} + \frac{n \sin \alpha - \frac{\sin \theta}{n'}}{\cos^2 \alpha} (\Delta \alpha_p - \Delta \alpha_s) \right], \end{aligned} \quad (7)$$

其中 L_s 和 L_p 分别为 s 光和 p 光的光程, d 为聚合物薄膜的厚度,另外运算中利用了 $\alpha \approx \alpha_s \approx \alpha_p$ 近似,以及利用了(6)式的 Snell 定律关系.由(6)式的 $n_s \sin \alpha_s = n_p \sin \alpha_p$ 可得

$$\Delta n_p \sin \alpha_p + n_p \Delta \alpha_p \cos \alpha_p = \Delta n_s \sin \alpha_s + n_s \Delta \alpha_s \cos \alpha_s \quad (8)$$

再利用 $\alpha \approx \alpha_s \approx \alpha_p$ 及 $n \approx n_s \approx n_p$ 近似(8)式整理可得

$$\Delta \alpha_p - \Delta \alpha_s = -\frac{\operatorname{tg} \alpha}{n} (\Delta n_p - \Delta n_s). \quad (9)$$

把(9)式代入(7)式有

$$\begin{aligned} & \Delta(L_p - L_s) \\ &= 2d \frac{n^{3/2} n' (n^2 - \sin^2 \theta) - n' \sin^2 \theta + \sin^2 \theta}{n^{1/2} n' (n^2 - \sin^2 \theta)^{3/2}} \\ & \quad \cdot (\Delta n_p - \Delta n_s) \\ &= 2d \frac{n^{3/2} n' (n^2 - \sin^2 \theta) \sin^2 \theta - (n' - 1) \sin^4 \theta}{n^{5/2} n' (n^2 - \sin^2 \theta)^{3/2}} \\ & \quad \cdot (\Delta n_e - \Delta n_o) \\ &= 2d \frac{n^{3/2} n' (n^2 - \sin^2 \theta) \sin^2 \theta - (n' - 1) \sin^4 \theta}{n^{5/2} n' (n^2 - \sin^2 \theta)^{3/2}} \\ & \quad \cdot \left(-\frac{1}{2} n_e^3 \gamma_{13} E_3 + \frac{1}{2} n_o^3 \gamma_{33} E_3 \right) \\ &\approx -\frac{n^{3/2} n' (n^2 - \sin^2 \theta) \sin^2 \theta - (n' - 1) \sin^4 \theta}{n^{5/2} n' (n^2 - \sin^2 \theta)^{3/2}} \end{aligned}$$

$$\cdot \frac{2}{3} n^3 \gamma_{33} d \cdot E_3, \quad (10)$$

其中应用了 $\alpha \approx \alpha_s \approx \alpha_p$ 和 $n \approx n_o \approx n_e$ 近似,以及(1)式和 $\gamma_{33} = 3\gamma_{13}$ 关系^[15,16].如果调制电场为 E_3

$= \frac{V}{d} = \frac{V_m}{d} \sin \omega_m t$,其中 V 为所加调制电压, V_m 为调制电压的峰值,此时 s 光和 p 光位相差的改变为

$$\begin{aligned} \phi_{sp} &= \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \Delta(L_s - L_p) \\ &= -\frac{n^{3/2} n' (n^2 - \sin^2 \theta) \sin^2 \theta - (n' - 1) \sin^4 \theta}{n^{5/2} n' (n^2 - \sin^2 \theta)^{3/2}} \\ & \quad \cdot \frac{4\pi}{3} n^3 \gamma_{33} d \cdot E_3 \\ &= -\frac{n^{3/2} n' (n^2 - \sin^2 \theta) \sin^2 \theta - (n' - 1) \sin^4 \theta}{n^{5/2} n' (n^2 - \sin^2 \theta)^{3/2}} \\ & \quad \cdot \frac{4\pi}{3} n^3 \gamma_{33} V_m \sin \omega_m t, \end{aligned} \quad (11)$$

其中 λ 为激光在真空中的波长.由锁相放大器测得的调制电场下的调制光强度为 I_m ,再由(4)和(11)式可得

$$\begin{aligned} \gamma_{33} &= \frac{3\lambda I_m}{4\pi V_m I_c n^2} \\ & \quad \cdot \frac{n^{3/2} n' (n^2 - \sin^2 \theta)^{3/2}}{n^{3/2} n' (n^2 - \sin^2 \theta) \sin^2 \theta - (n' - 1) \sin^4 \theta}. \end{aligned} \quad (12)$$

(12)式即为用简单反射法测量聚合物线性电光系数的表达式.

而 Teng 和 Man 给出的 γ_{33} 的表达式为^[8]

$$\gamma_{33} = \frac{3\lambda I_m}{4\pi V_m I_c n^2} \cdot \frac{(n^2 - \sin^2 \theta)^{3/2}}{(n^2 - 2\sin^2 \theta) \sin^2 \theta}, \quad (13)$$

Han 和 Wu 所给出的 γ_{33} 的表达式为^[9]

$$\gamma_{33} = \frac{3\lambda I_m}{4\pi V_m I_c n^2} \cdot \frac{(n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}}{\sin^2 \theta}. \quad (14)$$

对比(12)和(14)式可以看出,如果令 n' (即玻璃衬底的折射率)为 1,此时(12)和(14)式有相同的形式,原因是 Han 和 Wu 在处理 s 光和 p 光的光程差和位相差的改变时(在调制电场作用下),把光在空气与玻璃衬底界面上的入射角 θ ,和光在衬底与聚合物界面上的入射角 θ' 等同了(如图 4 所示)^[9],实际上玻璃衬底折射率 n' 一般为 1.5 左右,而空气的折射率一般可认为是 1,所以本文认为不能简单认为 $\theta = \theta'$.而 Teng 和 Man 的理论处理中不仅认为 $\theta = \theta'$,而且在计算 s 光和 p 光的光程差和位相差的改变时,过早的认为 $\alpha_s = \alpha_p$,即在调制电场作用下,计算 s 光和 p 光在聚合物中所走路程的改变时,

都从 $L = 2d/\cos\alpha$ 开始计算^[9]. 所以我们认为(12)式应为较完整的反射法测量聚合物线性电光系数的表达式.

3 实验和结果

用简单反射法测量了以下聚合物薄膜的线性电

光系数 γ_{33} , 其中有三种主客掺杂聚合物薄膜: 1) (10% DR1 + RMMA), 2) (15% DR1 + PMMA), 3) (20% DR1 + PMMA), 其中 DR1 为分散红 1, PMMA 为聚甲基丙烯酸甲酯. 另一种为主客一体的聚合物, 即 4) 吡啶盐聚氨酯类聚合物. 测量结果如表 1 所示, 其中 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$, 折射率 n 和 n' 的测量分别采用了椭偏法和耦合棱镜的方法 (即准波导的方

表 1 简单反射法对几种聚合物线性电光系数的测量结果

| 样品 | I_m / 10^{-6}V | I_c / 10^{-6}V | V_m / V | n | n' | $\theta(^{\circ})$ | 线性电光系数 γ_{33} (pm/V) | | |
|----|------------------------------|------------------------------|-----------------------|------|-------|--------------------|-----------------------------|------------|------------|
| | | | | | | | (12) 式计算结果 | (13) 式计算结果 | (14) 式计算结果 |
| ① | 0.16 | 5.24 | 13.27 | 1.58 | 1.517 | 45 | 2.91 | 3.71 | 2.79 |
| ② | 0.22 | 5.56 | 13.24 | 1.61 | 1.517 | 45 | 3.72 | 4.68 | 3.57 |
| ③ | 0.29 | 5.51 | 13.23 | 1.65 | 1.517 | 45 | 4.84 | 6.01 | 4.66 |
| ④ | 6.08 | 3.42 | 48.56 | 1.64 | 1.517 | 45 | 0.633 | 0.789 | 0.609 |

法)^[17].

由表 1 可见, 由(12)式计算出的线性电光系数 γ_{33} 比由(13)式计算出的结果小(约小 25%), 而比由(14)式计算出的结果大(约大 5%), 由此可判断把 θ 和 θ' 等同会导致测量结果偏小, 而在处理 s 光和 p 光光程差和位相差的改变时(在调制电场作用下), 过早地认为 $\alpha_s = \alpha_p$, 会使测量结果偏大. 在 Teng 和 Man 的实验中, 用(13)式得到的线性电光系数与用波导法得到的结果的比较可以看出(参考文献 8 的图 3)(13)式得到的结果比波导法得到的结果偏大.

4 讨 论

简单反射法测量线性电光系数 γ_{33} 相对来说虽然操作简单, 但该方法的理论处理仍存在有两点假设, 一个是处理中忽略了自然双折射的作用, 即认为 $n_o \approx n_e$. 另一个是认为 $\gamma_{33} = 3\gamma_{13}$. 这两点假设使该方法有一定的局限性, 因为只有聚合物的极化效果即聚合物中生色团分子极化取向度不是很高, 极化聚合物的各向异性不是很大的情况下, 才有以上两点假设近似成立, 此时聚合物的线性电光系数较小. 当聚合物极化效果较好, 生色团分子在聚合物中的含量较高时, 极化聚合物各向异性较大, n_o 与 n_e 差别较大, 而 γ_{33} 也大于 $3\gamma_{13}$ ^[7]. 此时如果考虑到自然双折射即 n_o 与 n_e 的差别, 理论处理中将得不到像(12)式那样简便的公式, 而 γ_{33} 与 γ_{13} 的关系也须由下式确定^[14]:

$$\frac{\gamma_{33}}{\gamma_{13}} = \frac{1 + 2\Phi}{1 - \Phi} \cdot \frac{L_3(u)}{L_2(u)} \cdot \frac{1 - L_2(u)}{L_1(u) - L_3(u)}, \quad (15)$$

其中 Φ 为极化聚合物的极化取向度

$$\Phi = 1 - \frac{A_{\perp}}{A_0}, \quad (16)$$

A_{\perp} 和 A_0 分别为极化前后聚合物薄膜的吸光度, $L_n(u)$ 为 Langevin 函数, 且有

$$\begin{aligned} L_1(u) &= \coth u - \frac{1}{u}, \\ L_2(u) &= 1 + \frac{2}{u^2} - \frac{2}{u} \coth u, \\ L_3(u) &= \left(1 + \frac{6}{u^2}\right) \coth u - \frac{3}{u} \left(1 + \frac{1}{u^2}\right), \end{aligned} \quad (17)$$

其中 $\coth u$ 为双曲余切函数, $u = \mu E_p / kT$ (μ 为生色团的偶极矩, E_p 为极化电场, k 为 Boltzman 常数, T 为极化温度).

5 结 论

对简单反射法测量聚合物宏观线性电光系数 γ_{33} 给出了较为全面的理论处理结果. 具体在计算调制电场引起的 s 光和 p 光光程差和位相差的改变时, 较为合理地处理了 α_s 与 α_p 两折射角, 考虑到了光在空气与衬底界面上的入射角 θ 和光在衬底与聚合物界面上的入射角 θ' 的不同, 即考虑到了衬底折射率的影响.

由几种聚合物的测量结果, 可判断把 θ 和 θ' 等同会导致测量结果偏小, 而在处理 s 光和 p 光光程

差和位相差的改变时(在调制电场作用下),过早地认为 $\alpha_s = \alpha_p$, 会使测量结果偏大.

指出了简单反射法测量聚合物薄膜线性电光系数的局限性, 即该方法较适合于聚合物中生色团含量较小且极化取向度不高的情况. 而对各向异性较大的聚合物, 用该方法时须考虑 n_o 与 n_e 的差异, 以及 γ_{33} 与 γ_{13} 的准确关系.

- [1] S. R. Marder, B. Kippelen, A. K. Y. Jen *et al.*, *Nature*, **388** (1997), 845.
- [2] M. Ahlheim, M. Barzoukas, P. V. Bedworth *et al.*, *Science*, **271** (1996), 335.
- [3] D. Chen, H. R. Fetterman, A. Chen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997), 3335.
- [4] M. B. Donald, D. M. Robert, A. W. Cecilia, *Chem. Rev.*, **94** (1994), 31.
- [5] H. Kragl, R. Hohmann, C. Marheine *et al.*, *Electronics letters*, **34** (1998), 1396.
- [6] V. D. Vorst, H. G. Horsthuis, G. R. Mohlmann *et al.*, *Polymer*

for Lighthwave and Integrated Optics: Technology and Application (New York: Marcel Dekker, 1992).

- [7] H. S. Nalwa, S. Miyata, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (New York: CRC Press, 1997).
- [8] C. C. Teng, H. T. Man, *App. Phys. Lett.*, **56** (1990), 1734.
- [9] S. Han, J. W. Wu, *J. Opt. Soc. Am.*, **B14** (1997), 1131.
- [10] K. S. Lee, J. W. Wu, M. H. Lee *et al.*, *Optical and Quantum Electronics*, **27** (1995), 347.
- [11] L. M. Hayden, G. F. Santer, F. R. Ore *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **68** (1990), 456.
- [12] K. D. Singer, M. G. Kuzyk, W. R. Holland *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **53** (1988), 1800.
- [13] R. B. Xing, F. Jin, F. B. Gao, *Acta Photonica Sinica*, **22** (1996), 313.
- [14] R. H. Page, M. C. Jurich, B. Reck *et al.*, *J. Opt. Soc. Am.*, **B7** (1990), 1239.
- [15] K. D. Singer, M. G. Kuzyk, E. Sohn, *J. Opt. Soc. Am.*, **B4** (1987), 968.
- [16] J. W. Wu, *J. Opt. Soc. Am.*, **B8** (1991), 142.
- [17] T. N. Ding, E. Garmire, *Appl. Opt.*, **22** (1983), 3177.

SIMPLE REFLECTION TECHNIQUE FOR MEASURING THE LINEAR ELECTRO-OPTIC COEFFICIENT OF THE POLYMER THIN FILMS*

SHI WEI¹⁾ FANG CHANG-SHUI¹⁾ PAN QI-WEI¹⁾ MENG FAN-QING¹⁾ GU QING-TIAN¹⁾
XU DONG¹⁾ CHEN GANG-JIN²⁾ YU JIN-ZHONG³⁾

¹⁾ State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100

²⁾ Institute of Bohr Solid Physics, Tongji University, Shanghai 200092

³⁾ Institute of Semiconductores, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083

(Received 6 June 1999; revised manuscript received 1 July 1999)

ABSTRACT

The simple reflection technique is usually used to measure the linear electro-optic (EO) coefficient (Pockels coefficient) in the development of EO polymer thin films. But there are some problems in some articles in the determination of the phase shift between the s and p light modes of a laser beam waveguided into the polymer film while a modulating voltage is applied across the electrodes, and different expressions for the linear EO coefficient measured have been given in these articles. In our research, more accurate expression of the linear EO coefficient was deduced by suitable considering the phase shift between the s and p light modes. The linear EO coefficients of several polymer thin films were measured by reflection technique, and the results of the linear EO coefficient calculated by different expressions were compared. The limit of the simple reflection technique for measuring the linear EO coefficient of the polymer thin films was discussed.

PACC: 4270J; 7820F; 4260J; 4287B