

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

光漂白全过程中聚合物薄膜折射率和厚度的实时分析

肖平平*

(宜春学院物理科学与工程技术学院, 江西 宜春 336000)

摘要: 在基于衰减全反射原理的基础上提出一种新的测量方法, 动态研究漂白动力学过程, 即利用波导的衰减全反射吸收峰对聚合物材料的折射率和厚度敏感的特性, 实时测量聚合物材料的折射率和厚度. 实验系统采用 CCD 摄像头将标志波导模式的一组暗线显示在计算机屏幕上, 然后根据暗线的移动, 可以精确测量每一时刻波导薄膜的折射率和膜厚. 利用这种技术, 对聚合物薄膜的光漂白过程进行了实时监控. 发现在光漂白全过程中, 聚合物薄膜的折射率和厚度的变化同时存在化学和物理两种变化过程.

关键词: 衰减全反射; 聚合物波导; 光漂白

中图分类号: O643

Real-Time Investigation on Refractive-Index and Thickness of Polymer Films during Photobleaching Process

XIAO Ping-Ping*

(School of Physics Science and Engineering Technology, Yichun University, Yichun 336000, Jiangxi Province, P. R. China)

Abstract: A novel real-time measurement method to determine the refractive index and the thickness of a polymer film during photobleaching process was proposed based on the non-scanning attenuated total reflection (ATR) technique. Several dark lines corresponding to the guided-wave modes were demonstrated on the computer screen by a CCD camera. According to the shift of the dark lines, the changing values of refractive index and thickness of the polymer film can be simultaneously determined in time during photobleaching process. And we found that both chemical and physical change processes existed in the changes of refractive index and thickness of the polymer.

Key Words: Attenuated total reflection; Polymer waveguide; Photobleaching

有机聚合物是近年来科技界倍受关注的非线性光学材料, 由于它具有高非线性、低色散性、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阔的应用前景, 越来越多的研究者用有机聚合物材料来研究波导器件^[1-8]. 条波导是聚合物波导器件的基本单元. 制备聚合物条波导有多种方法, 如反应离子刻蚀^[9]、光漂白^[10-14]和光固化^[15]等技术. 其中光漂白技术使用设备简单、操作方便, 因而得到广泛的应用^[16-20]. 然而聚合物条波导的参数测量精度也是大家关注的问题,

现有聚合物厚度和折射率的测量方法很多, 如测膜厚的波长干涉仪、石英晶体监控、宽光谱扫描法等, 测折射率的阿贝折射仪、椭偏仪等. 这些方法中有些测量精度低, 有些测量精度虽高但价格昂贵, 它们很少能同时测量折射率和厚度两个参数, 而且只能对成品进行测量, 也就是说若样品参数发生变化时, 这些方法就不能精确测量出聚合物薄膜折射率和厚度的变化值. 所以, 虽然光漂白方法制备聚合物条波导有它的优越性, 但也有不足之处, 即条波导的折射率和厚度通常是通过调节紫外光的强度和照射时间来

Received: January 14, 2008; Revised: March 12, 2008; Published on Web: April 9, 2008.

*Corresponding author. Email: xpp7967@163.com; Tel: +8613707957967.

国家自然科学基金(60237010)及江西省教育厅(JXJG061506)资助项目

控制,而且理想结果的取得需要研究人员的经验或在漂白过程中的多次测量,现有的测量方法都不能同时测量某一时刻条波导的折射率和厚度,这必然影响聚合物波导器件的性能。

本文提出一种改进的测量聚合物光学参数的M线方法,该技术把通过机械扫描才能得到的波导导模衰减全反射曲线以图像形式直接显示于计算机屏幕,测量图像中的两条暗线在不同时刻的位置来确定波导薄膜的厚度与折射率.这种测量方法的优点在于谱线测量速度快,实时性好,测量精度高.利用此方法,可以同时测量对聚合物薄膜分散红1/聚甲基丙烯酸甲酯(DR1/PMMA)在光漂白过程中厚度与平均折射率随时间变化的情况进行分析.实验发现在光漂白全过程中,聚合物薄膜折射率和厚度的变化同时存在化学和物理两种变化过程。

1 理论分析

由经典光学理论可知,一束光由光密进入光疏的过程中,当入射角大于临界角时,将在分界面处发生全反射现象.如果在分界面外部制作一多层平面波导,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播波矢时,就会激发导模共振,入射光耦合进波导层中,在全反射光斑中出现若干暗线,即俗称的M线.全反射光的能量因此而有所衰减,故称为衰减全反射原理(ATR)^[21].

发生衰减全反射现象的棱镜-波导耦合结构如图1所示.从上至下分别为耦合棱镜,金属层,聚合物波导层.根据棱镜-波导耦合结构可知耦合条件为 $k_0 n_0 \sin \theta = \beta_m$,其中, k_0 为真空中的波矢, 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 阶导模的传播常数.当有机薄膜的某些参量,如折射率 n 或厚度 h 发生变化时,导模的传播常数也发生变化,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。

一般的薄膜参数分析方法主要是基于对多层薄

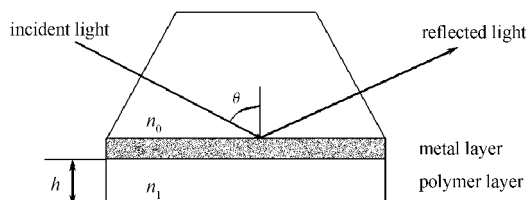


图1 棱镜-波导耦合结构

Fig.1 Framework of a prism-optics waveguide coupling system

膜结构的ATR谱的测量和角度来分析计算,因此角度扫描机构必不可少.但机械传动部件的存在一方面会使整个系统的结构更加复杂,另一方面通过机械扫描获取ATR谱线的时间较长,缺乏实时性.为解决这一问题,采用CCD摄像头将波导导模衰减全反射曲线以图像形式直接显示于计算机屏幕上来进行ATR谱线非扫描测定.根据ATR原理,CCD摄像头拍摄到的反射光斑中暗线的移动反映出有机聚合物薄膜参数变化.导模暗线的移动即代表了耦合角 θ 的变化,只要选定两组导模为研究对象,记录漂白前的初始耦合角,然后将光斑坐标化,利用耦合角偏移量 $\Delta\theta$ 与暗线移动距离之间的正比关系,得到实时的 $\Delta\theta$ 数值.由耦合条件可计算得出两个导模的传播常数.随后由两个导模的模式本征方程联立方程组,解出该时刻的聚合物薄膜折射率 n 和厚度 h 并加以记录^[20].

2 实验与结果

2.1 聚合物薄膜制备

发色团分子DR1以10%(w)掺杂在母体聚合物PMMA中,并在一氯代苯中充分溶解,配置成15%(w)的溶液,用磁子搅拌12h,均匀制成溶液,然后用0.4 μm 过滤器过滤溶液而去除大颗粒以保证得到比较好的聚合物薄膜.首先,用溅射法在耦合棱镜(ZF7, $n_0=1.7979@650\text{ nm}$)底面镀一层50nm金膜;其次,将DR1/PMMA有机溶液用甩胶法旋涂于金膜上,控制转速在2.0-2.5 $\text{kr}\cdot\text{min}^{-1}$,最后将样品放入烘箱,在温度60 $^{\circ}\text{C}$ 下烘24h,去除薄膜内部残留的溶剂分子,使薄膜坚固且有韧性.用M线光谱测量方法得到在650nm波长下聚合物薄膜的折射率为1.5199(TM),厚度为4.47 μm .

2.2 实验装置和漂白过程

基于衰减全反射原理的CCD实时监控系统框

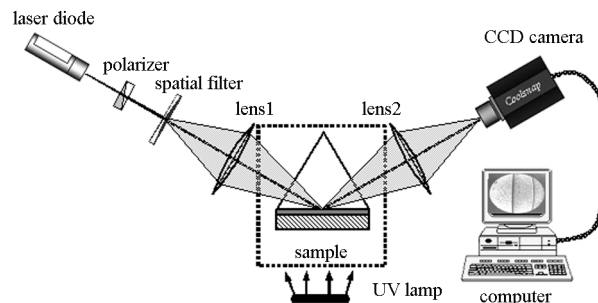


图2 实验装置图

Fig.2 Schematic diagram of the real-time photobleaching measuring system

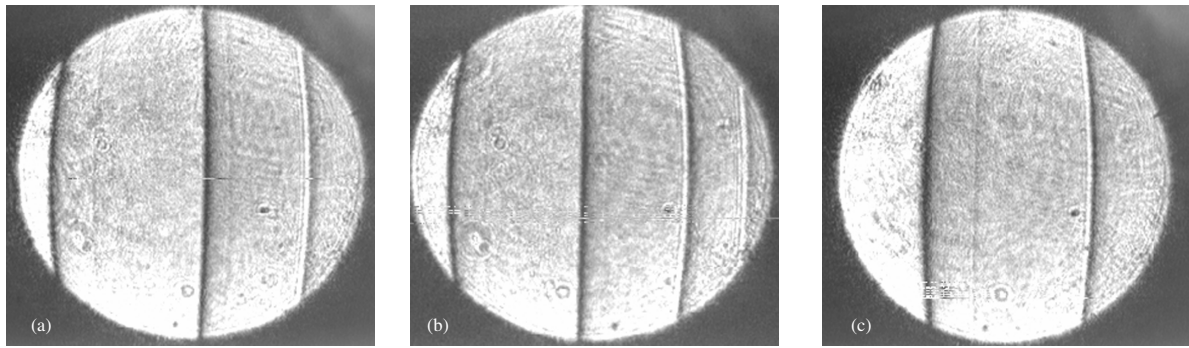


图3 对应于导模的暗线及其移动

Fig.3 Dark line and the shift corresponding to waveguide modes

(a) before photobleaching (dark lines from right to left corresponding to TM1, TM2, TM3, and TM4); (b) after 16 h photobleaching (dark lines from right to left corresponding to TM1, TM2, and TM3); (c) after 31 h photobleaching (dark lines from right to left corresponding to TM1 and TM2)

架如图2所示. 主要分激光调试、样品测试和信号接收三部分, 激光调试部分包括半导体激光器、偏振器、小孔滤波器和聚焦透镜等. 半导体激光器发出的光束先经过偏振器, 成为TE或TM线偏振光, 再经过小孔滤波, 滤去光束中的高级衍射光斑成为仅有零级衍射的均匀的发散光束, 呈高斯分布, 再经过一个短焦距的透镜成为汇聚光线; 样品测试部分主要部件是一个耦合棱镜, 样品薄膜就镀于棱镜底面的金属层上, 将其放置在会聚点上, 这样相当于光线以多角度入射; 信号接收部分包括一个聚焦透镜, 一个CCD摄像头和一台微机. 反射光先由透镜聚焦, 再由CCD接收, 通过数据线传到微机上进行图像和数值处理. 这时, 计算机屏幕上会出现一组清晰的黑线(吸收峰).

实验时在棱镜前方加一汞灯($\lambda=370\text{ nm}$), 对有机薄膜进行漂白, 根据波导制备的需要, 可在有机聚合物上加不同形状的掩膜版. 实验中所采用的激光器为650 nm的He-Na激光器, 此波长下, 用双波长法测得金的介电常数为 $-14+0.5i$, 在聚合物薄膜漂

白的过程中, 用双波长测得金属膜的厚度和介电常数变化很小, 所以计算时可忽略它的影响. 在漂白过程中, 将紫外光照射强度控制在 $80\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. 图3所示分别为漂白之前、漂白16和31 h后的CCD接收反射光斑图样, 由图可见有明显的导模峰的移动. 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, 在本实验中用暗线比较细的TM1、TM2两阶导模.

根据第1节的理论分析, 得到了聚合物薄膜DR1/PMMA的厚度和折射率随漂白时间的变化曲线, 见图4. 从图中可以明显看出, 随着漂白时间的延长, 聚合物薄膜的厚度在不断地减小(图4(a)), 折射率是先减小后增大(图4(b)). 为了说明在光漂白过程聚合物薄膜参数随漂白时间的变化情况, 需要知道发色团DR1的质量比随漂白时间的变化情况, 这是因为DR1的质量比的变化决定其折射率的变化^[22]. 图5给出了8%DR1/PMMA薄膜在UV光照射前后的紫外吸收光谱. 可以看出, 随着漂白时间的延长, 吸收峰的峰值不断降低, 经过12.5 h后完全消

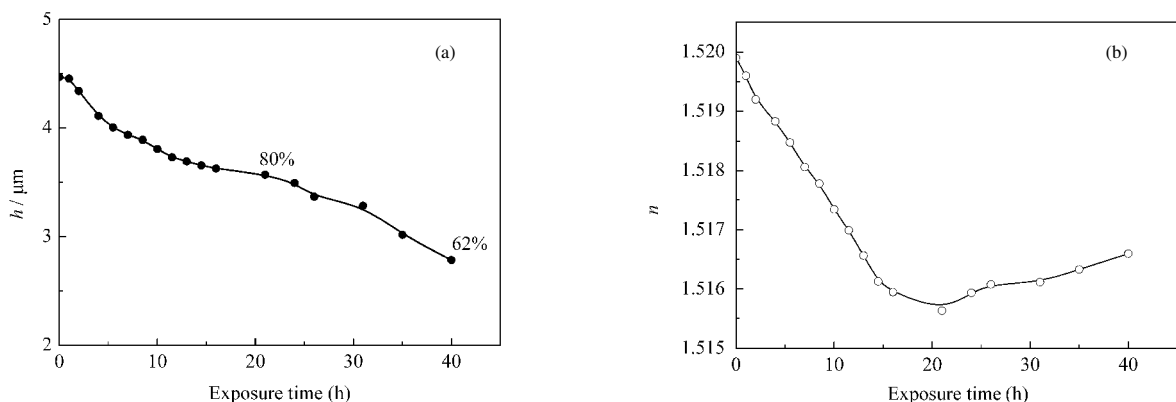


图4 聚合物薄膜DR1/PMMA的膜厚(a)和折射率(b)随漂白时间的变化曲线

Fig.4 Thickness (a) and refractive index (b) of the DR1/PMMA polymer film changing with bleaching time

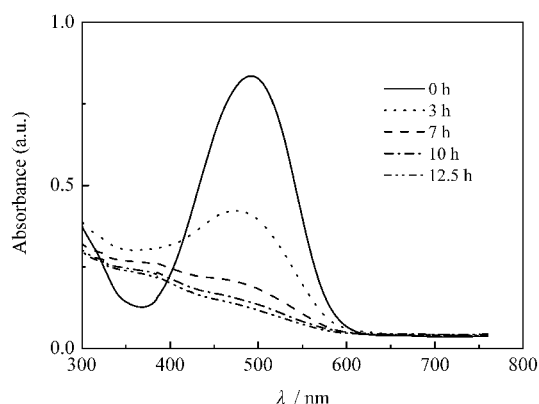


图5 DR1/PMMA 薄膜在 UV 光照射前 3、7、10 和 12.5 h 的紫外可见吸收光谱

Fig.5 UV-Vis absorption spectra of a DR1/PMMA film before and after exposure to UV light for 3, 7, 10, and 12.5 h

失. 并且随着吸收峰的降低, DR1/PMMA 薄膜的吸收峰出现了蓝移, 这个蓝移意味着在光漂白的过程中, 聚合物中的发色团分子 DR1 的共价键会被打断, 因此发色团中的大分子变成小分子, 分子间的空隙变小而引起聚合物薄膜的收缩, 使聚合物薄膜的厚度变小. 吸收峰的降低意味着聚合物薄膜中的发色团 DR1 的质量比逐渐减小, 因而聚合物薄膜的折射率会不断降低, 直到发色团 DR1 全部消失. 此时图 4(a)中的薄膜厚度减小到初始值的 80%. 从图 4 还可以看出, 尽管在紫外灯照射下发色团 DR1 全部消失, 但是随着漂白时间的增加, 薄膜的厚度进一步减小到初始值的 62%, 折射率反而会慢慢增大. 为了进一步说明发色团 DR1 全部消失后 DR1/PMMA 薄膜参数具有的这种非线性关系, 还研究了母体 PMMA 的漂白情况. 图 6 是 $2.05 \mu\text{m}$ 薄膜 PMMA 的厚度随漂白时间的变化曲线. 可以看出, 在漂白过程中, PMMA 的厚度也有显著的减小变化, 这说明在对聚合物薄膜 DR1/PMMA 漂白时, 一方面发色团 DR1 的共价键会被打断, 发色团中的大分子会变成小分子, 分子间的空隙变小而引起聚合物薄膜的收缩; 另一方面母体 PMMA 的键也会被打断, 引起聚合物薄膜的分子结构发生塌陷, 从而薄膜的厚度也会变小. 由于这两个作用, 引起厚度会发生快速变化, 从而引起折射率会随漂白时间的增大而增大.

在上述实验中, 聚合物薄膜折射率和厚度随漂白时间的测量的误差主要来源于反射光斑中暗线的质量, 即 CCD 图像上线位的读取, 所以在实验处理上尽可能采取暗线最细的 TM1 和 TM2 为研究对

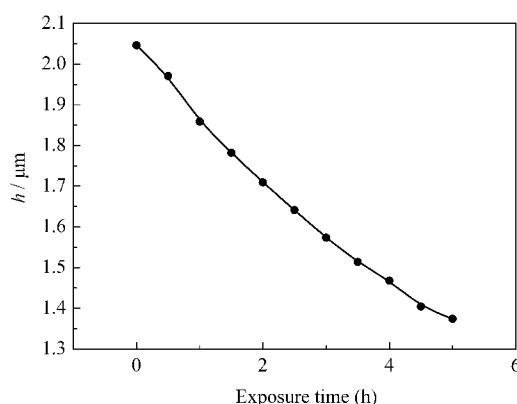


图6 聚合物 PMMA 薄膜的厚度随漂白时间的变化曲线
Fig.6 Thickness of PMMA film changing with the bleaching time

象. 由于反射光斑中暗线的粗细除与薄膜质量及模阶数有关外, 还与薄膜的厚度有关, 对同一模阶数来说, 如果漂白前薄膜的厚度太厚, 反射光斑中的暗线较多、较细, 但是漂白过程中暗线的移动量太小, 测量精度不高; 若漂白前薄膜太薄, 反射光斑中暗线较少、较粗, 测量精度也不高. 最重要的是薄膜不能太薄, 要保证最少有两根暗线. 所以此种测量方法存在着测量精度随测量范围增大而降低的缺陷. 我们多次测量漂白时薄膜折射率和厚度变化的结果显示, 膜厚测量误差约为 1 nm, 折射率精度约为 10^{-2} .

3 结论

提出一种新的实时测量方法测量了聚合物薄膜 DR1/PMMA 的折射率和厚度在光漂白过程中的变化情况, 发现在光漂白全过程中, 聚合物薄膜折射率和厚度的变化同时存在化学和物理两种变化过程. 与现有的漂白过程中的多次测量方法相比, 实时测量不仅方法简单, 而且由于在整个漂白测量过程中, 在聚合物薄膜上的扫描光点没有移动, 所以可以精确控制条波导的参数. 此外, 由于实时测量的装置简单和准确测量精度较高, 它不仅可以应用在光漂白监控中, 还可以用于控制镀膜极化, 监控镀膜工艺等, 为后续聚合物的研究工作提供了有效实验手段.

References

- 1 Ashley, P. R.; Tumolillo, Jr. T. A. *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, *58*(9): 884
- 2 Teng, C. C. *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, *60*(13): 1538
- 3 Jung, C.; Yee, S.; Kuhn, K. *Appl. Opt.*, **1995**, *34*: 946
- 4 Chen, D.; Fetterman, H. R.; A. Chen, W. H.; Steier, L. R.; Dalton,

- W. W.; Shi, Y. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, **70**: 3335
- 5 Shi, Y. Q.; Lin, W. P.; David, J. O.; James, H. B.; Zhang, H.; William, H. S.; Zhang, C.; Larry, R. D. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, **77**: 1
- 6 Lu, X. J.; Jang, C. H.; An, D. H.; Zhou, Q. G.; Sun, L.; Zhang, X. P.; Chen, R. C.; Dawson, D. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, **81**: 795
- 7 Yang, Y. F.; Yin, J.; Cao, Z. Q.; Shen, Q. S.; Chen, X. W.; Qiu, L.; Shen, Y. Q. *Opt. & Laser Tech.*, **2007**, **39**(5): 1008
- 8 Enami, Y.; Mathine, D.; Derose, C. T.; Norwood, R. A.; Luo, J.; Jen, A. K. Y.; Peyghambarian, N. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, **91**: 93505
- 9 Seliger, R. L.; Fleming, W. P. J. *Appl. Phys.*, **1974**, **45**: 1416
- 10 Rochford, K. B.; Zaroni, R.; Gong, Q.; Stegeman, G. I. *Appl. Phys. Lett.*, **1989**, **55**(12): 1161
- 11 Zyung, T. H.; Hwang, W. Y.; Kim, J. J. *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, **64**(26): 3527
- 12 Moshrefzadeh, R. S.; Misemer, D. K.; Radcliffe, M. D. *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, **62**(1): 16
- 13 Shan, J. X.; Ying, Z. S.; Shen, Q. S.; Cao, Z. Q. *Microfabrication Technology*, **2000**, **2**: 50 [单吉祥, 应再生, 沈启舜, 曹庄琪. 微加工技术, **2000**, **2**: 50]
- 14 Geary, K.; Kim, S. K.; Seo, B. J.; Hung, Y. C.; Wei, Y.; Fetterman, H. R. *IEEE Photonics Technology Letters*, **2006**, **18**(1): 64
- 15 Liu, Z. H.; Xie, H. Q. *Materials Review*, **1996**, **10**(6): 53 [刘志红, 谢洪泉. 材料导报, **1996**, **10**(6): 53]
- 16 Sergey, S.; Michael, C.; Aaron, W.; Vladimir, G. *Optics Commun.*, **1999**, **161**: 132
- 17 Shibata, S.; Sugihara, O.; Che, Y.; Fujimura, H.; Egami, C.; Okamoto, N. *Optical Materials*, **2003**, **21**: 495
- 18 Shan, J. X.; Shen, Q. S.; Zhang, A. H.; Cao, Z. Q.; Chen, Y. L. *Chin. Phys. Lett.*, **2000**, **17**: 433
- 19 Liu, X. M.; Shen, Q. S.; Cao, Z. Q.; Chen, Y. L. *Acta Optica Sinica*, **2000**, **20**(7): 991 [刘向民, 沈启舜, 曹庄琪, 陈英礼. 光学学报, **2000**, **20**(7): 991]
- 20 Li, Q.; Chen, Y. L.; Chen, X. F.; Liu, X. H.; Cai, J.; Jia, Z. H. *Acta Optica Sinica*, **1995**, **15**(6): 819 [李 劬, 陈英礼, 陈险峰, 刘晓宏, 蔡 军, 贾振宏. 光学学报, **1995**, **15**(6): 819]
- 21 Cao, Z. Q. *Transfer matrix approach in waveguide optics*. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2000: 175–177 [曹庄琪. 导波光学中的转移矩阵方法. 上海: 上海交通大学出版社, 2000: 175–177]
- 22 Gao, Y.; Yang, H. L.; Zhang, F. J.; Ren, Q.; Sun, J.; Sun, X. B.; Zhang, X. *Chinese Journal of Lasers*, **2007**, **34**(7): 983 [高 怡, 杨洪亮, 张福军, 任 诠, 孙 晶, 孙香冰, 张 熹. 中国激光, **2007**, **34**(7): 983]