文章编号 1004-924X(2011)02-0387-05

非线性光学聚合物电光活性稳定性的快速老化模型实验

王希军[1],苏少昌[1,2]
(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所,吉林 长春 130033;
2. 中国科学院 研究生院,北京 100049)

摘要:利用旋涂法制取了掺杂型非线性光学聚喹啉材料的高分子材料薄膜,并用平板电场极化法对 NLO 聚喹啉材料的高分子材料薄膜进行了极化。然后,利用锁相放大器测量并给出了该高分子材料的线性电光系数(r_{33})衰减曲线,唯象地引入双指数衰减模型的常数项,并据此模型得到了新的拟合曲线。提出了永久线性电光系数 $r_{33}(\infty)$系数和稳定性比 ζ 的参数描述及其物理依据。完成了 1 300 nm 和 1 550 nm 波长快速老化模型测量实验,分析了实验观察到的电光(EO)系数随时间衰减的现象及变化规律。利用此实验直接测量极化聚合物薄膜的电光系数,对于二阶聚合物的筛选和波导器件的制作具有指导意义。

关 键 词:非线性光学;极化聚合物;电光系数;快速老化
中图分类号:O437;O484.1 **文献标识码**:A **doi**:10.3788/OPE.20111902.0387

Fast aging experiment of EO chromophore stability of dopant polyquinoline polymers

WANG Xi-jun[1], SU Shao-chang[1, 2]

(1. *Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun* 130033, *China*;
2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*)

Abstract: Polymer films from dopant Nolinear Optics(NLO) polymers were prepared by the spinning and coating method, then the films were poled by the electric field polarization. The EO coefficient r_{33} attenuation curves of poled NLO chromophore doped in polyquinoline were measured by a lock-in amplifier technology. Relying on the EO r_{33} experiment curves and theoretical biexponential function models, the constant items defined as the permanent EO coefficient r_{33} and defined as stability ratio ζ idealistically were introduced, so that the characteristic properties of EO NLO polymer were described. In addition, the attenuations of EO coefficient r_{33} with relaxation in 1 300 nm and 1 550 nm wavelength were discussed to observe the changes in the characterization experiments. Obtained results show that the EO coefficient r_{33} is the important parameters to describe the characteristic proper-

收稿日期:2010-10-08;**修订日期**:2010-10-30.
基金项目:应用光学国家重点实验室应用光学基金资助项目(No. DA04Q05)

ties of these materials, and it can directly measure the EO coefficient r_{33} of the poled NLO polymers in selecting the NLO materials and manufacturing the wave-guide devices.

Key words: Nonlinear Optics(LO); poled polymer; electro-optic coefficient; fast aging

1 引　言

有机聚合物非线性光学(NLO)材料相对于无机晶体材料具有非线性系数大、响应速度快、透光波段宽、光学损伤阈值高等特点，尤其是有机聚合物的分子可修饰性、高分子的可加工性及制成器件的可集成性等优点，使其在高速集成光学器件方面具有巨大的应用潜力，从而成为当今研究的一大热点[1-2]。随着非线性系数和稳定性的提高，有机聚合物 NLO 材料已经逐步走向实用化[3-5]。目前集中的研究方向是提高薄膜材料的非线性效应和极化性能的长期稳定性。含有某些高非线性基元的聚合物薄膜，具有电光系数大、透过频带宽、折射率大、介电常数低的优点，是最有前途的电光器件材料[6-7]。在薄膜材料的设计和制造过程中，建立对其宏观性能的研究手段，取得电光系数、折射率、介电常数等参数的准确数据，将为器件的设计提供可靠的依据。目前测量电光系数的方法主要有简单全反射法[8]、二次谐波法[9]、衰减全反射法[10]及马赫-曾德尔干涉测量法[11]等。

本文首先制取了聚喹啉极化薄膜，然后利用简单全反射法测量了薄膜电光系数在 1 300 nm 和 1 550 nm 波段随时间快速老化的变化，基于双指数衰减模型对薄膜的稳定性进行了有益的讨论，并提出了用永久线性电光系数 $r_{33}(\infty)$ 系数和稳定性比 $\zeta=r_{33}(\infty)/r_{33}(0)$ 参数描述材料的稳定性及物理依据。本文的实验对非线性光学材料的研究具有重要指导意义。

2 NLO 薄膜的制备

聚喹啉最早是由 Stille[12] 等研制出来的，是一类具有如图 1 所示的重复单元的聚合物。这类聚合物具有许多优异的性质；例如，热稳定性较高，热分解温度大于 450 ℃；介电常数较低，为2.5～3.0；光学损耗较低，$L<1$ dB/cm；收缩性较低，玻璃化转变温度较高，为 250～400 ℃；加工性能良好，适于反应离子刻蚀等大规模集成半导体器件制造技术。Jenekhe[13] 研究小组对聚喹啉的机械性质、电学性质、光学和非线性光学性质进行了大量的研究。

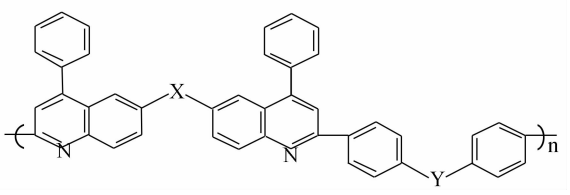


图 1　聚喹啉分子结构

Fig. 1　General structure of polyquinoline

将发色团分子按照 20% 质量分数掺于 15% 质量分数的聚喹啉的环戊酮溶液，经过搅拌和过滤，旋涂在 ITO 玻璃上，在 70 ℃通风橱烘干 10 min，置入 80 ℃真空烘箱 24 h。选择在 150 ℃，氮气流下恒温 25 min，进一步去除溶剂。制膜条件为：转速 2.2 kr/min，旋涂时间 12 s，膜厚 1.8 μm，测试电压 72 V。随后在高分子膜上溅射金反射电极，制成三明治结构。

采用平板电场极化方式，首先进行电阻和电导测量，见图 2。

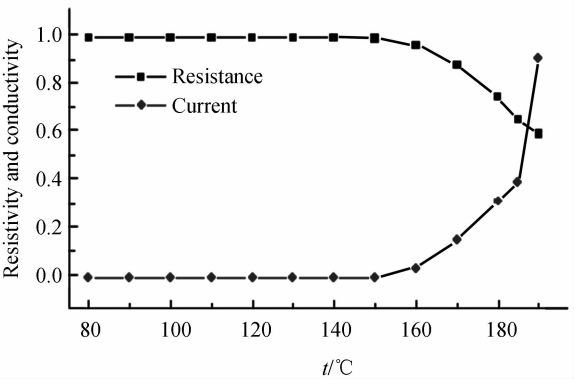


图 2　电阻和电导随温度的变化

Fig. 2　Resistivity and conductivity *vs.* heating temperature

根据电导随温度的变化，选择相应的极化温度和较高的极化场强，极化条件为：极化温度 178 ℃，电压 182 V，电流 16 μA，时间 25 s，场强 101.1 V/μm。

随着极化温度的升高，分子运动自由度增大，分子侧链和链段的运动在 T_g 附近明显加剧，由此必然改变 NLO 高分子材料的性能。从图 2 的实验曲线能够看到，材料电性能的变化非常显著。以共轭电子为主的高分子材料的吸收光谱、折射率和损耗随温度有明显变化，说明共轭电子和温度过程密切相关。

对于 NLO 高分子材料而言，电光系数 r_{33} 具有随时间递减的趋势，主要原因是偶极矩分子的解取向过程。目前，普遍认为衰减过程分为两个部分，首先发生的是分子主链的趋于稳定状态的运动，然后是侧基在平衡位置的移动。两者共同趋向体系熵增大的方向运动。

3　实验方法

测量 NLO 聚合物的电光系数 r_{33} 采用文献[8]中方法，实验装置如图 3 所示。在正交设置的激光场中，探测器接收到的光电转换信号与高分子薄膜的电光系数和外加电场有关，也与激光的入射耦合角有关。通过测量波导薄膜的光学参数和电光系数，可以比较精确地得到高分子材料的 NLO 性能曲线，从而指导 NLO 高分子的分子设计和合成。其中激光器从可见到红外共 4 个波长，B-S 补偿器的位相补偿范围也与之匹配，因此，可以测量 NLO 高分子材料的 r_{33} 参数。

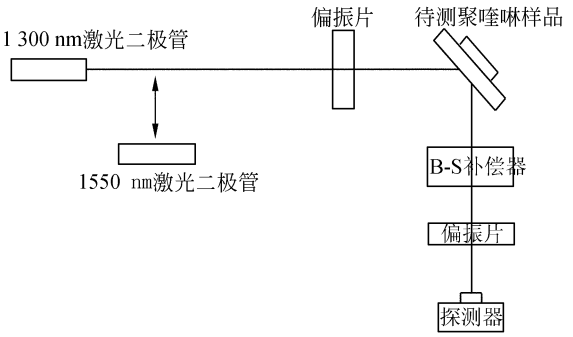
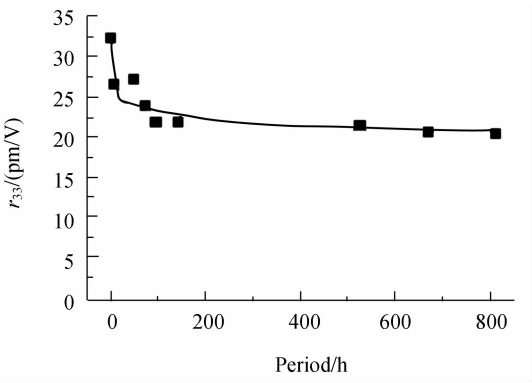


图 3　反射法测量 EO 系数实验装置示意图

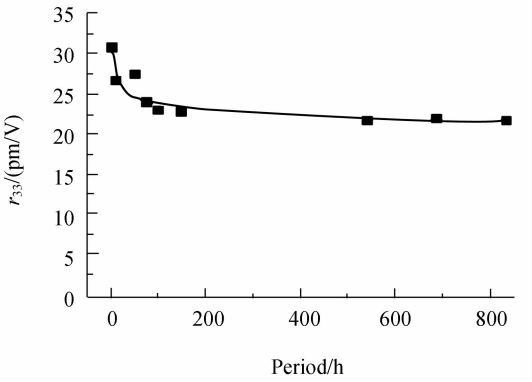
Fig. 3　Schematic setup of EO coefficient measurement by reflection method

4　实验结果与讨论

在 1 300 nm 和 1 550 nm 波长测量了 r_{33} 系数随时间的变化，见图 3。



(a)1 300 nm



(b)1 550 nm

图 4　EO 系数随老化时间的变化，老化温度 80 ℃

Fig. 4　Variation of EO coefficient with aging time at aging temperature of 80 ℃

根据观察到的 r_{33} 随时间的变化，可以假定 r_{33} 系数的衰减过程为双指数模型，特征时间分别为 τ_1 和 τ_2，其数学表达式如下：

$$r_{33}(t)=a_1\exp(-t/\tau_1)+a_2\exp(-t/\tau_2)\ . \quad (1)$$

通常极化稳定性的衰减过程由一个快速过程和一个慢速过程的双指数构成，这已经为二阶非线性系数稳定性实验[14]和电光系数稳定性实验[15]所证实。对于高 T_g 耐高温材料来讲，初始极化产生的取向，既不会在远小于 T_g 温度以下衰减为 0，也不能在时间上无限地测量其变化。因此，在式(1)理论和实验的基础之上，唯象地提出附加常数项修正如式(2)

$$r_{33}(t)=C_0+C_1\exp(-t/\tau_1)+C_2\exp(-t/\tau_2)\ , \quad (2)$$

其中，$C_0=r_{33}(\infty)$，即永久非线性系数，C_1 和 C_2 表示快速和慢速两个衰减过程对 r_{33} 系数的贡献。显然，C_0 代表 NLO 高分子材料的长期稳定性能。

定义

$$\zeta = r_{33}(\infty)/r_{33}(0)\ , \qquad (3)$$

表示永久EO系数占初始EO系数的比例，因而表示材料的热稳定性能，可称为稳定性比。

对实验数据进行拟合，可以得到

在1 300 nm波长处，

$r_{33}(t)=21.9+7.7\exp(-t/5.7)+4.6\exp(-t/179.7)$

$\zeta=64.0\%$.

在1 550 nm处，

$r_{33}(t)=21.2+5.3\exp(-t/18.0)+3.1\exp(-t/225.7)$

$\zeta=71.9\%$.

由此，可得到聚喹啉的非线性EO系数，在1 300 nm处的初始和永久EO系数r_{33}，分别是34.2 pm/V和21.9 pm/V，稳定性比为64.0%；1 550 nm处分别为29.5 pm/V和21.2 pm/V，稳定性比为71.9%。可见，该聚喹啉在1 300 nm的初始和永久EO系数都要大于1 550 nm的初始和永久EO系数，但在1 300 nm的稳定性比小于1 550 nm。一个较好的NLO材料必须具有较高的永久EO系数和稳定性比，决定NLO聚合物材料的两个参数的主要过程是发色团和基质间的作用，例如玻璃化转变温度和极化过程的温度和场强，因此评价NLO聚合物的实用性，只追求较高的初始EO系数$r_{33}(0)$是不够的。

5 结　论

利用旋涂法制取了掺杂型NLO聚喹啉材料的高分子材料，然后采用平板电场极化方式对其进行了极化，制取了掺杂型NLO聚喹啉极化薄膜材料。提出了用永久线性电光系数$r_{33}(\infty)$系数和稳定性比$\zeta=r_{33}(\infty)/r_{33}(0)$参数描述材料稳定性的方法，并以此对NLO聚喹啉极化薄膜材料进行了快速老化模型测量实验，分析了电光(EO)系数随时间衰减的现象及变化规律，得到了聚喹啉极化薄膜材料的非线性光学特性。该方法也为有机聚合物NLO材料的评价及筛选提出了理论依据和具体的操作方法。

参考文献：

[1] TERPSTRA T, FIDDER H, WIERSMA D A. A nonlinear optical study of Frenkel excitions in Langmuir-Blodgett [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1991,179: 349-354.

[2] 刘成有，宁丹，ZHANG B P，等. ZnO薄膜非线性特性的实验研究 [J]. 光学 精密工程，2005,13(3): 265-271.
LIU CH Y, NING D, ZHANG B P, *et al*.. Nonlinear optical properties of ZnO films deposited by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) technique [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2005,13(3): 265-271. (in Chinese)

[3] 徐松，吴秋萍，李忠玉. 方酸衍生物的三阶非线性光学特性 [J]. 光学 精密工程，2007, 15(11):1674-1678.
XU S, WU Q P, LI ZH Y. Third-order optical nonliearities of squaraine derivatives [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2007, 15(11): 1674-1678 . (in Chinese)

[4] CHEN H, CHEN B, DINU R, *et al*.. Broadband electro-optic polymer modulators with high electro-optic activity and low poling induced optical loss [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93:043507.

[5] ENAMI Y, MATHINE D, PEYGHAMBARIAN N, *et al*.. Hybrid electro-optic polymer/sol-gel waveguide directional coupler switches [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009,94:213513.

[6] DALTON L R, SULLIVAN P A, BALE D H, *et al*.. Electric field poled organic electro-optic materials: state of the art and future prospects [J]. *Chem. Rev.*, 2010,110(1):25-55.

[7] SU H, TAE-DONG K, ALEX K Y J, *et al*.. Highly efficient electro-optic polymers through improved poling using a thin TiO2-modified transparent electrode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010,96, 243311.

[8] TENG C C, MAN H T. Simple reflection technique for measuring the electro-optic coefficient of poled polymers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990,56(18): 1734-1736.

[9] NORWOOD R A, KUZYK M G, KEOSIAN R A, *et al*.. Electro-optic tensor ratio determination of side-chain copolymers with electro-optic interferometry [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994,75:1869.

[10] KHANARIAN G, ALLEN D, STAMATOFF J B, *et al*.. Electro-optic characterization of nonlinear-optical guest-host films and polymers [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*,1996,13:1927.

[11] GREENLEE C，GUIMO A，PEYGHAMBARIAN N，*et al*.. Mach-Zehnder interferometry method for decoupling electro-optic and piezoelectric effects in poled polymer films [J]. *J. Appl. Phys.*，2010，97：041109.

[12] STILLE J K. Polyquinolines [J]. *Macromolecules*，1981，14：870.

[13] AGRAUAL A K，JENEKHE S A. Synthesis and processing of heterocyclic polymers as electronic，optoelectronic，and nonlinear optical materials. 2. new series of conjugated rigid-rod polyquinolines and polyanthrazolines [J]. *Macromolecules*，1993，26：895.

[14] HUBBARD M A，MARKS T J，YANG J，*et al*.. poled polymeric nonlinear opitical materials. enhanced second harmonic generation stability of croo-linkable matrix/chromophore ensembles [J]. *Chem.. Mater.*，1989，1(2)：167.

[15] CAI Y M，JEN A K Y. Thermally stable poled polyquinoline thin film with very large electro-optic response [J]. *Appl. Phys. Lett.*，1995，67(3)：299.

作者简介：

王希军(1963－)，男，吉林人，研究员，博士生导师，博士后，主要从事有机光电功能材料及固体激光技术的研究。E-mail：xjwang@ciomp.ac.cn

苏少昌(1978－)，男，河北邢台人，博士研究生，主要从事固体激光技术的研究。E-mail：susc403@163.com

●下期预告

毫米波 MEMS 开关 S 参数在开关过程中的瞬态变化

廖小平，肖建斌

（东南大学 MEMS 教育部重点实验室，江苏 南京 210096）

本文首次对静电执行的电容式并联毫米波 MEMS 开关 S 参数在开关过程中的瞬态变化进行了研究。本文结合一个电容式并联毫米波 MEMS 开关的实例，采用文献已有的开关一维力学动态模型，得出在开关过程中开关梁与介质层之间的间隙与时间的关系，再通过 HFSS 电磁仿真软件，得到开关 S 参数在开关过程中的瞬态变化。在开关下拉过程中(用时约 9.4 μs)，S21 先缓慢的减小(从 Up 态稳定值－0.20 dB 缓慢减小到－1.02 dB 需时 9.11 μs，占开关下拉时间的 97%)，在下拉过程的时间末段才迅速减小；在开关释放过程中(用时约 20 μs)，S21 在初段就迅速增大(从 Down 态的稳定值－20.1 dB 迅速增加到－1.16 dB 只需 1.09 μs，占开关释放时间的 5.5%)。开关从导通信号到阻隔信号的转换时间约为开关的下拉时间；开关从阻隔信号到导通信号的转换时间要比开关的释放时间小一个数量级。