

面向太赫兹应用的平面结构聚合物电光传感器*

张颖¹, 李悠^{1,2}

(1. 哈尔滨理工大学 电介质工程国家重点实验室培育基地 哈尔滨 150080; 2. 哈尔滨电工仪表研究所 哈尔滨 150028)

摘要:自由空间电光取样技术是太赫兹波 (THz) 相干探测的典型方法, 电光传感器是其中的核心器件。传统的电光传感器多采用无机电光晶体材料, 但是这种材料电光系数低并存在声子吸收性, 致使太赫兹波的探测带宽受到限制。主-客体结构的电光聚合物材料具有较大的电光系数和较低的介电常数, 近年来成为各国学者研究的热点。然而这种材料的主客体之间相容性差, 极易产生相分离, 导致电光性能降低, 限制了材料的更广泛应用。采用一种化学与物理手段相结合的方法, 将两种电光分子引入聚合物体系, 制备了具有双电光分子的聚磷腈材料。这种材料不但具备良好的相稳定性, 而且具有良好的电光性能, 电光系数可达 64.8 pm/V 。基于双电光分子聚磷腈材料, 设计并制作了具有平面结构的聚合物电光传感器。与传统的三明治结构电光传感器相比, 平面结构传感器可以将探测幅度提升 55%, 光谱灵敏度提升 35%, 同时还可以避免入射角度对探测灵敏度的影响、降低噪声干扰、简化实验过程, 是面向太赫兹应用的更适合器件。

关键词:电光传感器; 太赫兹波; 聚合物; 双电光分子聚磷腈; 平面结构

中图分类号: TP212 TH744 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 460.4020

Electro-optic polymer sensor with coplanar electrodes structure for THz application

Zhang Ying¹, Li You^{1,2}

(1. State Key Breeding Base of Dielectric Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China;

2. Harbin Research Institute of Electrical Instruments, Harbin 150028, China)

Abstract: Electro-optic (EO) sensor is the core device for free space sampling technique. Conventional EO sensors are fabricated by inorganic crystal, whose EO coefficients are too low. This limits the detecting bandwidth of THz wave. Host-guest polymer possess higher EO coefficient and lower dielectric constant, which becomes the researching focus in related fields. However, phase separation often happens between the host polymer and the guest EO molecules, which leads to the properties decay. In this paper, two kinds of chromophoric groups are introduced into polymer main chains through a combination of chemical and physical methods. Polyphosphazene with double EO molecules, possessing not only high EO coefficient but also fine phase stability, is synthesized successfully and the EO coefficient of the product can be 64.8 pm/V under optimal conditions. Based on our product, a new kind of EO sensor with coplanar electrodes structure is designed and fabricated. On detecting the same THz wave, the amplitude of the new sensor can be enhanced by 50% and the sensibility by 50% compared with the conventional sandwich one. Meanwhile, the effect on detecting sensibility by incident angle can be avoided and the noise interference can be reduced, which makes the sensor with coplanar electrodes structure a more suitable device for THz applications.

Keywords: electro-optic sensor; THz wave; polymer; polyphosphazene; coplanar structure

1 引言

在电磁波谱中,太赫兹波 (THz) 介于微波和远红外光之间,由于其自身具备瞬态性、穿透性及低能性等特点,近年来已经被广泛应用于通讯、雷达、无损检测、医疗诊断等领域^[1-3]。太赫兹波的激发与探测是太赫兹技术应用的关键部分,随着科技的飞速发展,超快激光器的出现为太赫兹波激发提供了可靠的飞秒激光源,同时,太赫兹波的探测技术也得到了长足的发展。自由空间电光取样技术是太赫兹波相干探测的最典型方法^[4-5],也是最常用方法,它的探测原理是电光效应。该方法的核心器件是电光传感器,关键参数是传感器的电光系数,它直接决定探测的灵敏度和效率。传统的电光传感器多采用无机电光晶体材料(如 ZnTe 等),但是这种材料电光系数低并存在声子吸收,致使太赫兹波的探测带宽受到限制。电光聚合物具有较高的电光系数及较低的介电常数,在 10 THz 的带宽内不存在共振吸收,并且分子构成灵活,易于机械加工,宽带、高灵敏太赫兹波探测潜在的材料^[6-7]。电光聚合物材料通常以主-客体形式构成,即将具有电光特性的小分子客体分散在聚合物主体当中构成复合体,复合体的电光系数与电光分子的含量成正比。然而极性客体与非极性主体的相容性差,极化过程中容易产生相分离,导致体系的电光性能降低,限制了材料的更广泛应用。各国学者相继开发了多种电光聚合物^[8-9],比如侧链型、主链型、交联型等,然而高电光系数和相稳定性兼顾的目标始终未能实现。

本文采用一种化学和物理手段相结合的方法,将两种电光分子引入聚磷腈材料体系中,一种电光分子化学接枝到聚磷腈分子链上,使其具备一定的极性。同时物理混合另外一种电光分子,进一步提高体系的电光系数,最终成功制备了相稳定性好、电光系数高的双电光分子的聚磷腈薄膜材料。基于双电光分子聚磷腈材料,设计并制作了具有平面结构的新型聚合物电光传感器,并应用于太赫兹波探测实验系统中。实验结果表明,与传统的三明治结构电光传感器相比,平面结构传感器的探测效率得到了显著提升,同时传感器结构的改变大大降低了噪声干扰,简化了实验过程,是自由空间电光取样技术的更适合器件。

2 聚合物电光传感器

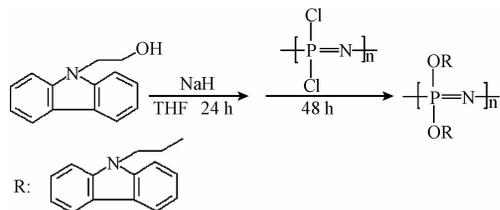
2.1 双电光分子聚磷腈材料制备

2.1.1 2,4-二硝基苯胺接枝咔唑聚磷腈制备

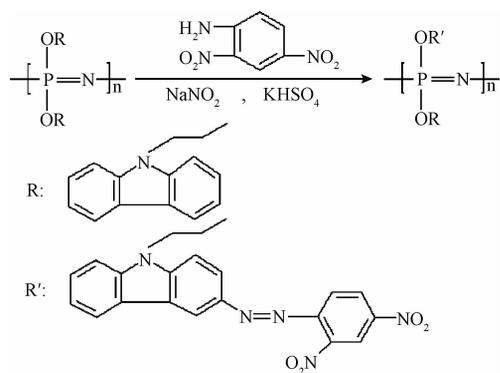
按照聚合物分子结构设计,首先将硝基偶氮苯通过化学方法接枝到含咔唑基团的聚磷腈体系中,使聚合物

具备一定的极性电光性能。

1) 由 N-羟乙基咔唑与聚二氯磷腈发生亲核取代反应生成咔唑聚磷腈,四氢呋喃为溶液,反应式如下:



2) 由干燥的咔唑聚磷腈、2,4-二硝基苯胺、硫酸氢钾及亚硝酸钠,通过微波加热法反应生成 2,4-二硝基苯胺接枝咔唑聚磷腈,反应式如下:



微波法是一种消耗低、污染少的有机合成技术,素有“绿色化学”之称^[10]。本文中的微波功率为 400 W,反应温度为 40℃,反应时间为 10 min。

2.1.2 6OCB 掺杂

为了进一步提高材料体系的电光系数,将 4-6-烷氧基-4'-氰基二联苯 (6OCB) 作为第 2 种小电光分子物理混入 2,4-二硝基苯胺接枝咔唑聚磷腈中,6OCB 分子式如图 1 所示。

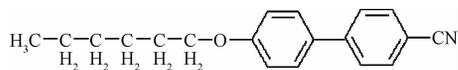


图 1 6OCB 分子式

Fig. 1 Molecular formula of 6OCB

实验中将不同质量的 6OCB 分别掺入到 2,4-二硝基苯胺接枝咔唑聚磷腈中,质量分数为 1 wt% ~ 10 wt%,采用简单反射法分别测量不同样品的电光系数,得到体系电光系数随掺杂质量的变化关系,如图 2 所示。

由图 2 可见,体系的电光系数随掺杂质量的增加而不断变大,当掺杂质量为 6 wt% 时最大,此时体系电光系数为 64.8 pm/V。在此之后,随着掺杂质量继续变大,体系的电光系数逐渐变小,这是因为过高的掺杂浓度降低了聚合物体系的玻璃化温度,导致极化过程中相分离的发生,电光分子不断从聚合物体系中析出,在聚合物表面

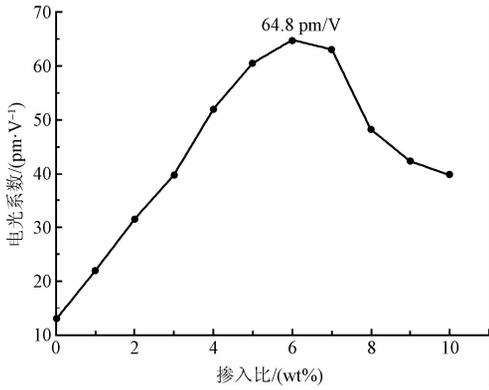


图2 电光系数随掺入比的变化关系

Fig.2 Effect on EO coefficient by mixing proportions

形成一层薄膜,致使材料的透光度下降,电光系数降低。

2.2 取向稳定性测试

在极化电场作用下,聚合物体系中的电光分子会沿电场方向排列^[11]。当极化电场消失时,由于偶极矩作用,电光分子将出现弛豫现象,导致聚合物体系的电光性能减弱^[12]。对合成的双电光分子聚磷腈材料进行了取向稳定性测试,将样品于室温环境下放置 600 h,每隔 50 h 测试样品的电光系数,将测量值与样品的初始电光系数进行归一化处理,得到样品的取向稳定性测试结果如图 3 所示。由图可见,600 h 后,样品的电光系数下降到初始值的 80.1%,说明虽然介电弛豫现象仍然存在,但是双电光分子聚磷腈其取向稳定性仍然较为出色。

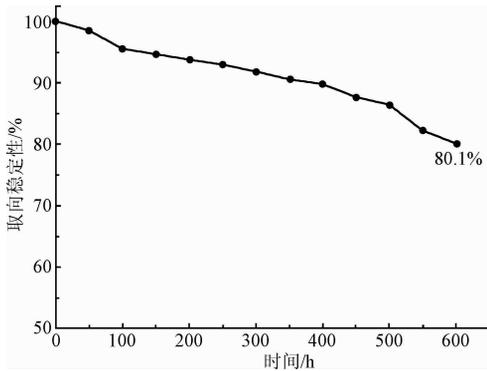


图3 取向稳定性测试结果

Fig.3 Orientation testing results

2.3 电光传感器制作

2.3.1 传感器结构设计

传统的电光传感器多采用三明治结构,电光材料的极化方向与传感器平面垂直。若太赫兹脉冲与探测光共线入射的入射角为 θ ,如图 4(a) 所示,那么传感器的探测灵敏度与入射角 θ 有关。当 $\theta=0^\circ$ 时,即太赫兹脉冲与探

测光的入射方向垂直与传感器表面,太赫兹电场方向与传感器极化方向垂直,不能诱发电光效应,太赫兹波无法被探测。当 θ 角度逐渐增大,太赫兹电场方向在极化方向产生分量,诱发的电光效应,太赫兹波可以被探测。当 $\theta=90^\circ$ 时,太赫兹电场方向与传感器极化方向平行,理论上的探测灵敏度最高。但是在实验中,对入射角度的精确控制相对比较困难,而且平行入射更是无法实现。因此,本文改变了器件结构,制作了平面电极结构的电光传感器,如图 4(b) 所示。电光聚合物的极化方向与传感器表面平行,太赫兹脉冲与探测光只需垂直入射,太赫兹电场方向即与传感器极化方向平行,探测效率最高。与三明治结构传感器相比,平面结构传感器克服了入射角度对探测灵敏度的影响,很大程度上简化了实验过程,同时获得了较高的探测效率。

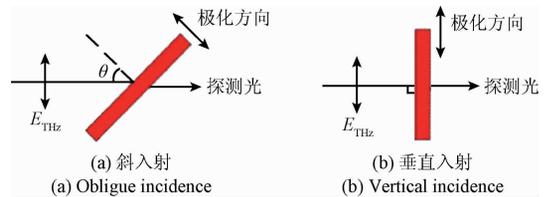


图4 探测灵敏度示意图

Fig.4 Sketch map of detecting sensitivity

2.3.2 传感器制作及电光系数测试

为了对比实验结果,分别制作了两种不同结构的电光传感器。

三明治结构如图 5 所示,衬底为涂有 ITO 导电玻璃基板,厚度为 1 mm,方块电阻为 $5 \Omega/\text{sq}$ 。利用稀盐酸刻蚀成图所示结构。用四氢呋喃溶液溶解聚合物后过滤,采用旋涂法将溶液均匀旋涂于沉底上。调节旋涂机,设定转速为 3 000 r/min,时间为 40 s,可形成厚度为 $40 \mu\text{m}$ 的聚合物薄膜。

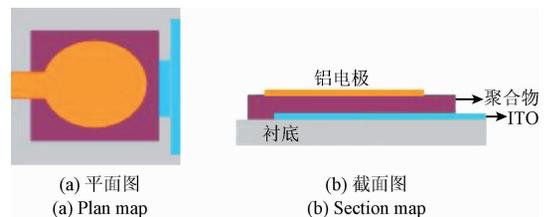


图5 三明治结构传感器示意图

Fig.5 Structure chart of sandwich sensor

平面结构如图 6 所示,衬底上面镀有厚度为 $35 \mu\text{m}$ 的铝膜。利用激光微刻技术,在铝膜上微刻加工出平行电极。电极的长度为 7 mm,宽度为 $450 \mu\text{m}$,间距为 $100 \mu\text{m}$ 。随后,同样采用旋涂法在器件表面形成厚度为 $40 \mu\text{m}$ 的聚合物薄膜。

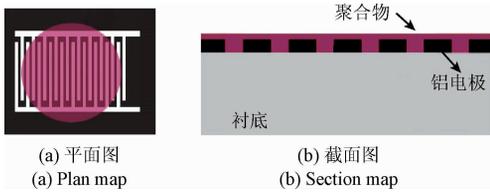


图6 平面电极结构示意图

Fig.6 Structure chart of sensor with coplanar electrodes

旋涂好聚合物薄膜的器件置于烘箱中,温度设定为 75℃,烘烤约 12 h,充分蒸发掉溶剂。用恒电流晕极化装置对传感器进行极化处理,完成后自然冷却至室温。

3 椭圆法电光系数测试原理

传统的椭圆法测试技术^[13-14],主要是通过测量 s 光和 p 光的位相差来获得电光系数,对于三明治结构传感器而言,s 光和 p 光的光程差可以表示为:

$$\Delta l = l_p - l_s = d(n_p \cos \theta_p - n_s \cos \theta_s) \quad (1)$$

因此,s 光和 p 光的位相差可以表示为:

$$\Delta \varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \Delta l \quad (2)$$

式中: d 为薄膜厚度, λ 为激光波长, n_p 和 n_s 分别为 p 光和 s 光的折射率。若探测光的入射角为 θ , $3\gamma_{13} = \gamma_{33}$, $n_p = n_s = n$,可得传感器的电光系数计算公式为:

$$\gamma_{33} = \frac{3\lambda}{4\pi V_m n^2} \cdot \frac{I_m}{\Delta I} \cdot \frac{\sqrt{(n^2 - \sin^2 \theta)}}{(n^2 - 2\sin^2 \theta) \cos^2 \theta} \quad (3)$$

式中: I_m 为激光光强幅值, $\Delta I = I_{\max} - I_{\min}$ 为经 1/4 波片出射光的光强差, I_m 为调制光强幅值, V_m 为调制电压峰值。然而,对于平面结构传感器而言,因为器件结构的改变引起电场方向的变化,可以对椭圆法进行简化^[15]。按照 2.3.1 节的分析,激光可以垂直入射平面结构传感器,此时无须考虑入射角问题。垂直入射时,相当于入射角为 0°,此时可得平面结构传感器的电光系数计算公式为:

$$\gamma_{33} = \frac{3\lambda}{4\pi V_m n^3} \cdot \frac{I_m}{(I_{\max} - I_{\min})} \quad (4)$$

图 7 所示为两种结构传感器的电光系数的测试结果,可以看出,在相同的实验条件下,两种不同结构传感器的电光系数变化趋势几乎相同,这说明传感器结构的变化虽然改变了电光聚合物的极化方向,但是并不影响材料的电光性能。另外,两者电光系数存在微小差异,最大差值为 1.72,最小差值为 0.35,这是测量过程和计算过程中的误差所造成。

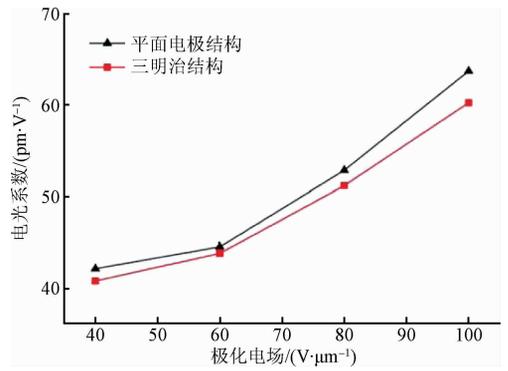


图7 传感器电光系数测试结果

Fig.7 EO coefficients testing results

4 太赫兹波探测实验研究

利用飞秒激光脉冲照射无机 ZnTe 晶体,基于光整流效应辐射太赫兹波。利用聚合物电光传感器,基于自由空间电光取样技术探测太赫兹波^[16-17],构建测试系统如图 8 所示。其中,选用锁模钛蓝宝石飞秒激光器作为光源,平均输出功率 700 mW,中心波长 800 nm,重复频率 80 MHz,脉宽小于 100 fs,ZnTe 晶体的厚度为 1 mm。采用电动光学延迟线,最小扫描步长为 0.1 μm。

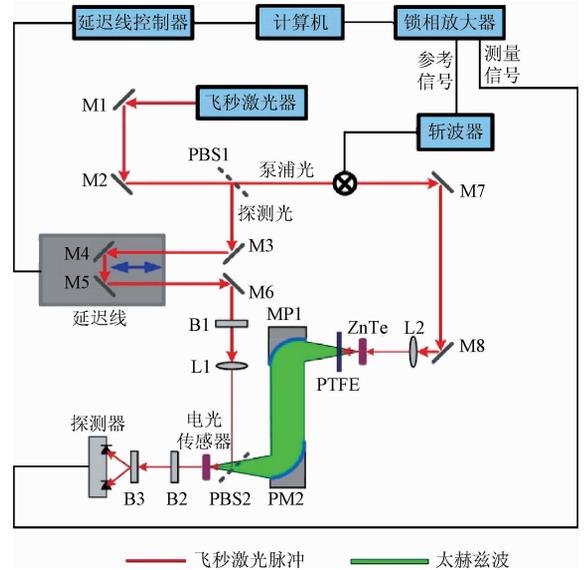


图8 太赫兹波探测实验系统

Fig.8 Schematic diagram of THz wave detecting system

基本工作过程为线偏振的飞秒激光脉冲由分束镜 PBS1 (透反比为 92:8) 分成相互垂直的两束光:一束作为泵浦光,用来产生太赫兹波;另一束作为探测光,用来探测太赫兹波。泵浦光经由斩波器后,由透镜 L2 直接聚焦照射在 ZnTe 晶体上,基于光整流效应辐射出太赫兹

波,太赫兹波由一组平行的抛物面镜接收、反射、聚焦,投射到电光传感器上。探测光通过光学延迟线,照射到1/2波片上,然后经过长焦透镜 L1 聚焦,由分束镜 PBS2(透反比为 55:45)反射到电光传感器上。系统中 M1-M8 均为 800 nm 的高反镜,聚四氟乙烯挡板的作用是过滤多余的泵浦光。

通过调整 1/2 波片 B1,可以将探测光变成 45° 偏振,即 s 光和 p 光振幅相等。当没有太赫兹波作用时,调节 1/4 波片 B2,使出射探测光为圆偏振光,则从沃拉斯顿棱镜 B3 出射的两束光光强相同,差分探测器输出为 0。当由太赫兹波作用时,电光传感器发生瞬态双折射,致使探测光偏振态发生变化,从沃拉斯顿棱镜 B3 出射的两束光光强不再相同,差分探测器将光强差转化为电信号,由锁相放大器进行检测。实验中,当电光传感器为三明治结构时,为了获得高探测灵敏度,实际选择的入射角为 45°;对于平面结构传感器,探测光与太赫兹波为垂直表面入射。

图 9 所示为实际探测到的太赫兹波时域波形图,图 10 所示为频谱图。

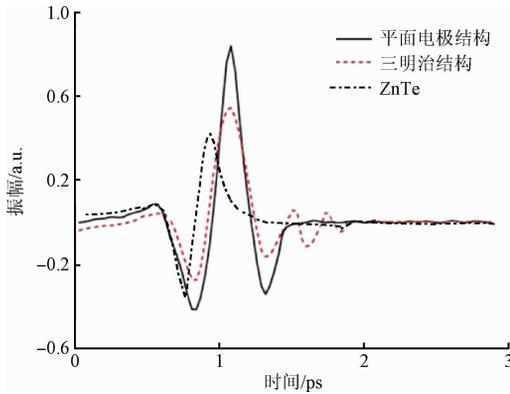


图 9 探测到的太赫兹波时域波形图

Fig. 9 Domain waveform of THz wave

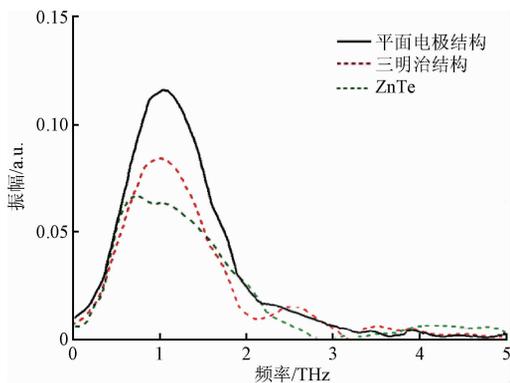


图 10 太赫兹波频谱图

Fig. 10 Frequency spectrum of THz wave

由图 9、10 可知,太赫兹波的时域宽度约为 1 ps,中心频率约为 1 THz,频谱范围约为 3 THz。通常,将波形的幅度定义为探测效率,将频谱中心频率幅度定义为探测灵敏度。这样,对于探测相同的太赫兹波,与 ZnTe 晶体相比,三明治结构电光聚合物传感器可以将探测幅度提升 30.1%,频谱中心频率幅度提升 26.9%,说明由于聚合物具有更高的电光系数,使探测效率和光谱灵敏度均获得明显提高。对于采用相同聚合物薄膜制备的不同结构传感器来说,平面结构传感器与三明治结构传感器的探测幅度比为 1.55:1,频谱中心频率幅度比为 1.35:1,充分说明平面结构在不改变材料自身电光性能的前提下,可以有效提升传感器的探测效率和灵敏度。此外,从三明治结构传感器的探测结果中可以明显地看到,图形尾部有若干振荡出现,认为这是由传感器结构引起的,而非薄膜材料的本征特性。因为探测光在传感器薄膜的上下表面发生了连续反射并相互干涉,形成了类似光谱学中正弦周期振荡的“标准具”效应,这些振荡刚好对应频谱图中 2~3.5 THz 之间的两处图形塌陷,而平面电极结构传感器的探测结果则没有这个现象,也从另一方面证明了传感器结构对探测结果的影响。综上所述,相比于传统结构、传统材料构成的传感器,基于双电光分子的聚磷腈薄膜材料的平面结构电光传感器不但可以提升对 THz 波的探测效率和灵敏度,还能有效地降低噪声干扰,简化实验操作过程,是面向太赫兹应用的更适合器件。

5 结 论

本文采用物理与化学手段相结合的方法,成功制备出了相稳定性好,且电光系数大的具有双电光分子的聚磷腈材料。在 $T = 75^\circ\text{C}$ 极化温度条件下,当小电光分子掺杂质量为 6 wt% 时,聚合物体系电光系数可以达到最大值 64.8 pm/V。与电光晶体 ZnTe 相比,用于探测相同的太赫兹波,聚合物可以将太赫兹波的探测效率提升 30.1%,光谱灵敏度提升 26.9%。基于双电光分子聚磷腈材料,设计制作了具有平面电极结构的新型电光取样传感器。实验结果表明,由于电极结构的变化,新型传感器能够克服太赫兹波入射角度对最终探测的影响,很大程度上简化实验过程,并且对聚合物体系的电光系数无任何影响。与传统的三明治结构电光传感器相比,用于探测相同的太赫兹波,具有平面电极结构的聚合物电光取样传感器可以将太赫兹波的探测效率提升 55%,光谱灵敏度提升 35%,同时还能有效地降低噪声干扰,简化实验操作过程,是面向太赫兹应用的更适合器件。

参考文献

- [1] YAHIAOUI R, TAN S Y, Cong L Q, et al. Multispectral terahertz sensing with highly flexible ultrathin

- metamaterial absorber [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(8): 083103.
- [2] 何明霞, 陈涛. 太赫兹科学技术在生物医学中的应用研究 [J]. *电子测量与仪器学报*, 2012, 26(6): 471-483.
HE M X, CHEN T. Recent development of terahertz technology and its applications [J]. *Journal of Electronic Measurement and Instrument* [J]. 2012, 26(6): 471-483.
- [3] 张雯, 雷银照. 太赫兹无损检测的进展 [J]. *仪器仪表学报*, 2008, 29(7): 1563-1568.
ZHANG W, LEI Y ZH. Progress in terahertz nondestructive testing [J]. *Chinese Journal of Science and Instrument*, 2008, 29(7): 1563-1568.
- [4] NAGATSUMA T. Terahertz technologys; Present and future [J]. *IEICE Electronics Express*, 2011, 8(14): 1127-1142.
- [5] FERGUSON B, ZHANG X C. Materials for terahertz science and technology [J]. *Nature Materials*, 2002, 1(1): 26-33.
- [6] GARDINER D J, MORRIS S M, GASTLES F, et al. Polymer stabilized chiral nematic liquid crystals for fast switching and high contrast electro-optic devices [J]. *Apply Physics Letters*, 2011, 98(26): 327-332.
- [7] LIEBIG C M, BULLER S H, BANERJEE P P, et al. Achieving enhanced gain in photorefractive polymers by eliminating electron contributions using large bias fields[J]. *Optics Express*, 2013, 21(25): 30392-30400.
- [8] ERALP M, THOMAS J, TAY S. High-performance photorefractive polymer operating at 975 nm [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(7): 1095-1101.
- [9] ZHANG Y, LI Y. Synthesis and characterization of polymethylmethacrylate with double electro-optic molecules thin film and its application [J]. *Materials Letters*, 2015, 154(7): 51-54.
- [10] ZHANG W L, JIANG W Y, ZHAO CH SH, et al. Research on microwave synthesis polyphosphazene with carbazole grafted by nitrobenzene azo and its optical conductivity property [J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(11): 1638-1641.
- [11] MCKENNA E M, LIN A S, MICKELSON A R. Comparison of r33 values for AJ404 films pre-pared with parallel plate and corona poling [J]. *Journal of the Optical Societh of America B: Optical Physics*, 2007, 24(11): 2888-2892.
- [12] YE Y, GUO T L, JIANG Y D, et al. Investigation on poling and electric properties of PVDF films [J]. *Journal of University of Electronic Science and Technology of China* 2012, 41(3): 463-466.
- [13] DE OLIVEIRA I, DOS SANTOS T O, CARVALHO J F, et al. Electro-optic coefficient and wavelength dispersion in sillenite crystals [J]. *Applied Physics B: Laser and Optics*, 2011, 105(2): 301-304.
- [14] ZHOU T T, DENG G W, LIU J L, et al. Synthesis and nonlinear optical properties of novel γ -type polyurethanes containing different concentrations of chromophore [J]. *Applied Polymer*, 2013, 128(5): 2694-2700.
- [15] 王暄, 蒋强, 王玥, 等. 电光聚合物在全光技术实现 THz 波产生与检测中的研究进展 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(8): 2053-2059.
WANG X, JIANG Q, WANG Y, et al. Progress of electro-optic polymer in the field of generation and detection of terahertz waves by all-optical technique [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(8): 2053-2059.
- [16] WU Q, ZHANG X C. Free-space electro-optic sampling of terahertz beams [J]. *Applied Physics Letters*, 1995, 67(24): 3523-3525.
- [17] 王璐, 刘庆刚, 李锁印, 等. 超高速电光采样技术及应用 [J]. *微纳电子技术*, 2006, 43(4): 197-202.
WANG L, LIU Q G, LI S Y, et al. New progress and applications of ultra high speed electro-optic sampling [J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2006, 43(4): 197-202.

作者简介



张颖 (通讯作者), 2015 年于黑龙江大学获得博士学位, 现为哈尔滨理工大学副教授, 主要研究方向为功能材料与器件。

E-mail: zhangying20151221@163.com

Zhang Ying (Corresponding author)

received his Ph. D. degree in 2015 from Heilongjiang University, now he is an associate professor in Harbin University of Science and Technology. His main research interests include functional materials and devices.



李悠, 2010 年于哈尔滨理工大学获得学士学位, 现为哈尔滨理工大学硕士研究生, 主要研究方向为材料电性能分析与检测。

E-mail: loveyouyou0706@163.com

Li You received her B. Sc. degree in 2010

from Harbin University of Science and Technology (HUST). Now she is a master student in HUST. Her main research interests include electrical properties analyzing and testing.