

文章编号: 1001-3806(2004)02-0211-03

一种纳米孔隙聚合物薄膜等效折射率模型

刘拥军, 朱大庆, 杨振宇, 陆冬生

(华中科技大学 激光技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 采用多相介质等效折射率的研究方法对聚苯乙烯 PS(polystyrene)、聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA(poly-methyl methacrylate) 和纳米孔隙三相介质构成的纳米孔隙聚合物薄膜的等效折射率和孔隙率关系进行了研究, 建立了这种纳米孔隙聚合物薄膜的等效折射率数学模型, 并对此模型进行了模拟计算和实验验证, 两者吻合得很好。

关键词: 纳米孔隙; 聚合物薄膜; 等效折射率; 孔隙率

中图分类号: O484.1 文献标识码: A

Model of effective refractive indices of nanoporous polymer films

LIU Yong-jun, ZHU Da-qing, YANG Zhen-yu, LU Dong-sheng

(National Laboratory of Laser Technology, HUST, Wuhan 430074, China)

Abstract: In this paper, the methods for effective refractive indices of multi phase medium are applied to study the relationship between the effective refractive indices and pore ratio of nanoporous polymer films made of PS, PMMA and nanopores. And the formula for the relationship between the effective refractive indices and pore ratio of nanoporous polymer films has been obtained. What's more, the results of the formula are in coincidence with the experimental results.

Key words: nanoporous; polymer films; effective refractive indices; pore ratio

引 言

纳米科学技术已成为国际学术界和工程界关注的热点。90 年代后期, 纳米孔隙聚合物薄膜技术在国际上逐渐兴起, 它的科学意义和潜在的应用前景已逐步为人们所认识。目前, 纳米孔隙聚合物薄膜可以利用相位分离技术制作而成^[1]。1999 年, 德国 Konstanz 大学 Ullrich Steiner 研究组在《科学》杂志上发表文章, 申明他们利用相位分离技术获得了一种由 PS, PMMA 和纳米孔隙三相介质构成的纳米孔隙聚合物减反膜^[1~3]。该研究表明, 通过改变这几种相位材料的不同配比可以使得薄膜的等效折射率在大范围内进行调节, 并且随着孔隙率的增大, 薄膜的等效折射率减小。因此, 特定折射率的纳米孔隙聚合物薄膜的制作依赖于对孔隙率的控制。可见, 薄膜的等效折射率与孔隙率(体积比率)的关系对设计等效折射率指定的纳米孔隙聚合物薄膜至关重要, 但是, 至今这种关系没有得到很好的研究。作者综

合运用 Lichtennecher 方法和模系统模拟方法来研究 PS, PMMA 和纳米孔隙三相介质构成的聚合物薄膜的等效折射率, 并推导出等效折射率与孔隙率关系的公式, 而且对此公式进行了模拟计算和实验验证, 两者吻合得很好。

1 纳米孔隙聚合物等效折射率数学模型

在 PS, PMMA 和纳米孔隙构成的聚合物薄膜中, 由于作者使用的 PS 和 PMMA 折射率相近, 所以可以把它们看成连续分布的一相即“模相”。在构成纳米孔隙聚合物薄膜的原材料 PS 和 PMMA 比例小于 1 的条件下, PS 是离散分布的^[4], 因而去掉部分 PS 所得到的孔隙也是离散的, 可以看作“嵌入相”^[5,6]。对于 PS 和 PMMA 组成的“模相”的折射率用 Lichtennecher 方法可以得到, 因此, PS, PMMA 和纳米孔隙三相介质构成的聚合物薄膜就可以看成由“模相”和“嵌入相”组成的模系统, 其等效折射率用模系统模拟方法可以直接计算出来, 从而获得等效折射率与孔隙率的关系的公式。

1.1 Lichtennecher 方法

在折射率差很小的两相介质中, 假定 n_1, n_2 分别为两相的折射率, g_1 和 g_2 分别是两相的体积百分比, 则此两相介质的等效折射率 n_{eff} 为:

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60107001)

作者简介: 刘拥军(1974), 男, 硕士研究生, 主要从事集成光子器件方面的研究。

E-mail: yjliuwdm@sohu.com

收稿日期: 2003-05-19; 收到修改稿日期: 2003-06-20

$$n_{\text{eff}} = n_1^{g_1} \cdot n_2^{g_2} \quad (1)$$

1.2 模系统模拟方法

在两相介质组成的模系统中, n_1 , n_0 分别为嵌入相和模相的折射率, g_1 是嵌入相的体积百分比, 那么模系统的等效折射率 n_{eff} 为:

$$n_{\text{eff}} = \left[n_0^2 \frac{n_1^2 + 2n_0^2 + 2g_1(n_1^2 - n_0^2)}{n_1^2 + 2n_0^2 - g_1(n_1^2 - n_0^2)} \right]^{1/2} \quad (2)$$

1.3 纳米孔隙聚合物薄膜等效折射率计算

假设 PS 和 PMMA 构成的聚合物薄膜中 PS 所占体积的百分比为 p_0 , 如果将这种薄膜用相位分离技术去掉部分 PS 以后, 就得到由 PS, PMMA 和纳米孔隙三相介质构成的聚合物薄膜。假设其中纳米孔隙所占体积的百分比为 p , 则此时 PS 所占体积的百分比为 $p_0 - p$, PMMA 所占体积的百分比为 $1 - p_0$, 由 (1) 式可以得到 PS 和 PMMA 构成的模相的等效折射率:

$$n_0 = n_{\text{PS}}^{(p_0-p)/(1-p)} \cdot n_{\text{PMMA}}^{(1-p_0)/(1-p)} \quad (3)$$

因为孔隙构成的嵌入相是空气, 其折射率 $n_1 = 1$ 。所以模系统即 PS, PMMA 和孔隙三相介质构成的纳米孔隙聚合物薄膜的等效折射率 n 可以根据 (2) 式得到:

$$n = \left[n_0^2 \frac{1 + 2n_0^2 + 2p(1 - n_0^2)}{1 + 2n_0^2 - p(1 - n_0^2)} \right]^{1/2} \quad (4)$$

2 实验部分

2.1 材料

实验中使用的两种高分子聚合物材料分别是 PS (聚苯乙烯摩尔质量为 $M_{\text{PS}} = 10.3 \text{ kg/mol}$) 和 PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯摩尔质量为 $M_{\text{PMMA}} = 10.6 \text{ kg/mol}$)。需要的两种溶剂分别是 tetrahydrofuran (四氢呋喃) 和 cyclohexane (环己烷), 其中, 四氢呋喃既可以溶解 PS 又可以溶解 PMMA, 而环己烷只能溶解 PS。

2.2 纳米孔隙聚合物薄膜的制备

将体积比分别为 14, 12 和 11 的 PS 和 PMMA 共同溶于四氢呋喃中, 并且将其放在磁力搅拌器上搅拌一定时间。同时, 用丙酮和酒精清洗好硅基片, 并将清洗好的硅片放在烘烤箱里进行烘烤。然后将基片放在 Solitec 旋膜仪上, 在硅片上倒入聚合物溶液进行旋涂成膜, 将旋好的膜放在烘箱里在 120°C 温度下烘烤 30min 左右, 从而制备出由 PS 和 PMMA 构成的聚合物薄膜。用相位分离技术进一步把得到的薄膜放在环己烷中浸泡不同时间, 去掉部分 PS, 结果就获得了孔隙率不同的由 PS, PMMA 和孔隙组成的纳米孔隙聚合物薄膜。

2.3 测试

在测试过程中, 使用 Metricon 薄膜测试仪测出上述各种不同孔隙率的纳米孔隙聚合物薄膜的折射率, 利用精度为 10^{-3} g 光学天平可以称出聚合物薄膜在去掉部分 PS 前后的质量差, 作者采用的 PS 和 PMMA 的密度分别是 1.0894 g/cm^3 和 1.1808 g/cm^3 , 折射率分别是 1.5615 和 1.4663。另外, 基片的表面积 S 为 103.2256 cm^2 , 由下式可计算出孔隙率: (5) 在 PS 和 PMMA 体积比分别为 14, 12 和 11 的情况下所测得的数据见表 1、表 2 和表 3, 各表中的膜厚是对薄膜测试多点所取的平均值。

Table 1 The thickness and effective refractive indices of nanoporous polymer films with different pore ratio when $V(\text{PS})/V(\text{PMMA}) = 14$

difference of mass $\Delta m/\text{g}$	thickness of films $d/\mu\text{m}$	ratio of pore p	effective refractive indices n
0.0072	1.4056	0.0579	1.4511
0.0099	1.0231	0.0863	1.4365
0.0139	0.9864	0.1254	1.4131
0.0167	0.9425	0.1571	1.3954
0.0178	0.9175	0.1728	1.3861
0.0195	0.8983	0.1932	1.3742

Table 2 The thickness and effective refractive indices of nanoporous polymer films with different pore ratio when $V(\text{PS})/V(\text{PMMA}) = 12$

difference of mass $\Delta m/\text{g}$	thickness of films $d/\mu\text{m}$	ratio of pore p	effective refractive indices n
0.0096	1.2437	0.0684	1.4578
0.0121	1.1673	0.0923	1.4454
0.0151	0.9785	0.1376	1.4181
0.0175	0.9367	0.1658	1.4033
0.0203	0.8984	0.2012	1.3820
0.0227	0.8636	0.2335	1.3647

Table 3 The thickness and effective refractive indices of nanoporous polymer films with different pore ratio when $V(\text{PS})/V(\text{PMMA}) = 11$

difference of mass $\Delta m/\text{g}$	thickness of films $d/\mu\text{m}$	ratio of pore p	effective refractive indices n
0.0108	1.5136	0.0632	1.4765
0.0174	1.2285	0.1263	1.4403
0.0217	1.0837	0.1782	1.4117
0.0231	0.8763	0.2345	1.3794
0.0279	0.8522	0.2912	1.3452
0.0334	0.8317	0.3567	1.3089

3 结果与讨论

(1) 由于 PS 和 PMMA 体积比小于 1, 即说明孔隙率 p 总是小于 0.5, 所以 (4) 式在误差范围内可以一次展开。不妨假设在由体积比分别为 14, 12 和 11

的 PS 和 PMMA 的聚合物制作而成的纳米孔隙聚合物薄膜的情况。当 $p_0 = 0.20000$ 时, (4) 式一次展开式为:

$$n = 1.4849 - 0.5708 \cdot p \quad (6)$$

当 $p_0 = 0.3333$ 时, (4) 式一次展开式为:

$$n = 1.4974 - 0.5715 \cdot p \quad (7)$$

当 $p_0 = 0.5000$ 时, (4) 式一次展开式为:

$$n = 1.5132 - 0.5722 \cdot p \quad (8)$$

在将(4)式做一次近似, 引进的相对误差 η_1 随着孔隙率的增加而增大, 当 $p \leq 20\%$ 时, $\eta_1 \leq 0.06\%$; 当 $p = 50\%$ 时, $\eta_1 \approx 0.4\%$, 这时由一次近似引起的等效折射率的绝对误差大约为 0.0053。所以, 在 $p_0 \leq 50\%$ 的条件下, 由 PS, PMMA 和纳米孔隙构成的纳米孔隙高分子薄膜的等效折射率与孔隙率呈良好的线性关系, p_0 越小, 两者的线性关系越好。图 1 中是(6)式、(7)式和(8)式的函数曲线与实验结果的比较。可以看出, 该理论模型与实验结果吻合很好。

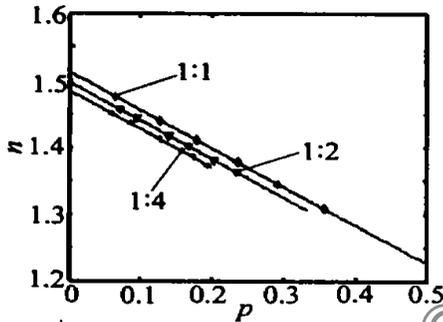


Fig. 1 The relationship between the effective refractive indices (n) and the ratio of pore (p) of nanoporous polymer films made of PS and PMMA by different proportion

(2) (4) 式只有在 $p_0 < 50\%$ 的条件下成立, 因为这时 PS 相是离散分布的, 符合建立该模型的要求。当 $p_0 > 50\%$ 的时候 PS 相是连续分布, 而 PMMA 相则是离散分布的。 $p_0 = 50\%$ 时, PS 相可能是离散分布, 也可能是连续分布, 这与基底的选择有关^[6]。为

了研究的方便, 作者假设 $p_0 = 50\%$ 时, PS 相是离散分布, 这样便于与 $p_0 = 1/3$ 和 $p_0 = 1/5$ 的情况相比较。

(3) 理论和实验表明, 该模型可以用来指导制作等效折射率确定的纳米孔隙聚合物薄膜。如果采用光学性能很好的聚合物材料和多次旋涂工艺, 将可以制作出厚度为几个微米的纳米孔隙聚合物光波导薄膜。

4 结 论

采用了多相介质等效折射率的研究方法推导出了由 PS, PMMA 和孔隙三相介质构成的纳米孔隙聚合物薄膜的等效折射率和孔隙率关系的公式, 实验验证该公式在构成纳米孔隙聚合物薄膜的原材料 PS 和 PMMA 比例小于 1 的条件下是成立的。该公式可以用来指导设计等效折射率可以指定的纳米孔隙聚合物薄膜。这对于设计和制造芯层和覆盖层折射率差可控制的纳米孔隙聚合物光波导具有重要的现实意义和实用价值。如果制造这种纳米孔隙聚合物薄膜的工艺进一步成熟, 纳米孔隙聚合物薄膜这种薄膜材料将在集成光电子器件领域中起到举足轻重的作用。

参 考 文 献

- [1] WAIHEIM S, SCHFFER E, MLYNET J *et al.* Science, 1999, 283 (22): 520~ 522
- [2] WALHEIM S, ITAUM B, MLYNET J *et al.* Macromolecules, 1997, 30(17): 4995~ 5003.
- [3] ITAUM B, WALHEIM S, MLYNET J *et al.* Nature, 1998, 391(26): 877~ 879.
- [4] 方 健, 孔祥明, 谢续明 *et al.* 高等学校化学学报, 2001, 22(1): 151~ 153.
- [5] THEI W. Surface Science Reports, 1997, 29: 115~ 116.
- [6] 李翰如. 电介质物理导论. 成都: 成都科技大学出版社, 1990. 323~ 331.

• 简 讯 •

勘误启事

因本人的疏忽, 在调整参考文献顺序的同时, 没有对文中相应的文字进行修改。因此, 《激光技术》2003 年第 27 卷第 6 期第 543 页中“当然, 苏显渝等人是在一些近似条件下(例如, 非线性介质片很薄等)得到了共轭像面及热像光强等结论^[1]”应改为“当然, J. T. Hunt 等人是在一些近似条件下(例如, 非线性介质片很薄等)得到了共轭像面及热像光强等结论^[2]”。

特此更正。

在此作者对由此给大家造成的不便深表歉意!

作者王道

2004 年 2 月