

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:539.2

ВОЛНОВОДНЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРНОЙ СЛОЕВОЙ  
НЕОДНОРОДНОСТИ В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

Борисов В. И., Сушкин В. И.

Приведена волноводная методика для изучения структурной слоевой неоднородности в полимерных пленочных материалах, позволяющая с высокой точностью находить показатель преломления полимерных изотропных и анизотропных пленок и определять градиент показателя преломления и анизотропии по сечению пленки.

У ряда полимерных пленочных материалов структура поверхностных слоев существенно отличается от структуры глубинных слоев, при этом ряд свойств пленок в значительной степени определяется свойствами поверхностных слоев [1]. Знание структурных параметров поверхностных и глубинных слоев пленок весьма важно в прогнозировании некоторых их свойств. Используемые ранее методы [2, 3] позволяли качественно судить о различиях в структуре и свойствах поверхностных и глубинных слоев, но не давали количественных параметров, характеризующих структуру этих слоев, и не позволяли точно определять размеры слоев.

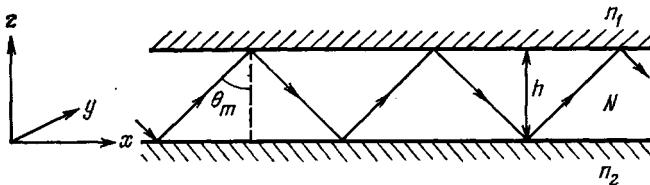


Рис. 1. Распространение света в плоском волноводе

В данной работе используется волноводный метод изучения структурной слоевой неоднородности полимерных пленок путем определения профиля показателя преломления по сечению пленки. В свою очередь показатель преломления связан с плотностью материала (важной характеристикой, которая дает определенные представления о структуре полимера) соотношением Лорентц – Лоренца [4]. Волноводный метод позволяет определять не только величину показателя преломления, но и двулучепреломления пленок, тем самым дает возможность измерять степень ориентации макромолекул в пленке как в целом, так и по ее поперечному сечению.

В интегральной оптике исследованы [5, 6] и находят широкое применение тонкие (порядка длины волны) прозрачные диэлектрические слои (показатель преломления которых больше показателей преломления граничных сред), обладающие волноводными свойствами, т. е. способностью к распространению по ним светового излучения. Аналогично полимерную пленку можно рассматривать как оптический волновод, хотя ее толщина обычно значительно больше толщины волноводных слоев, используемых в интегральной оптике.

На рис. 1 изображено сечение полимерной пленки, расположенной в плоскости  $xy$ , имеющей показатель преломления  $N$  и толщину  $h$ , окруженной прилегающими средами с меньшими показателями преломления  $n_1$  и  $n_2$ . Если  $n_1=n_2=1$ , то полимерная пленка окружена воздухом. Условие  $n_2 > n_1 = 1$  соответствует случаю, когда полимерная пленка находится на подложке (например, на другой пленке достаточной толщины) с показателем преломления  $n_2$ .

Распространение светового излучения по полимерной пленке можно упрощенно представить как распространение луча света под углом  $\theta_m$  (рис. 1). При этом луч света испытывает полное внутреннее отражение на обеих границах, если  $\theta_m$  больше критического угла падения для границы с наименьшей разницей в показателях преломления ( $\theta_m > \theta_{kp} = \arcsin(n_2/N)$ ). Из теории оптических волноводов известно, что свет может распространяться не под любыми углами, а только под определенными дискретными  $\theta_m$ , удовлетворяющими условию совпадения по фазе интерферирующих в пленке волн [5]. Распределение поля рефрактирующей волны в пленке, которое удовлетворяет этому условию, называется волноводной модой. Различают моды двух различных поляризаций: ТЕ моды соответствуют такой поляризации,

когда электрический вектор  $E$  света перпендикулярен плоскости падения; в случае ТМ мод – вектор  $E$  параллелен плоскости падения. Число волноводных мод в пленке возрастает с увеличением ее толщины и разницы в показателях преломления пленки и окружающих сред. Каждая мода имеет свою фазовую скорость распространения вдоль пленки, которая определяется ее волноводным показателем преломления  $N_m$

$$N_m = N \cdot \sin \theta_m, \quad (1)$$

где  $m=0, 1, 2, 3 \dots$  – номер моды. Величины волноводных показателей преломления лежат в пределах  $n_2 \leq N_m < N$  и уменьшаются с увеличением номера моды  $m$ :  $N_0 > N_1 > N_2 > \dots > N_m$ . Из теории распространения света по оптическим волноводам следует, что  $N_m$  связан с параметрами пленки и граничных сред дисперсионным уравнением [6]

$$\frac{2\pi h}{\lambda} \sqrt{N^2 - N_m^2} = \arctg \kappa_1^2 \sqrt{\frac{N_m^2 - n_1^2}{N^2 - N_m^2}} + \arctg \kappa_2^2 \sqrt{\frac{N_m^2 - n_2^2}{N^2 - N_m^2}} + m\pi, \quad (2)$$

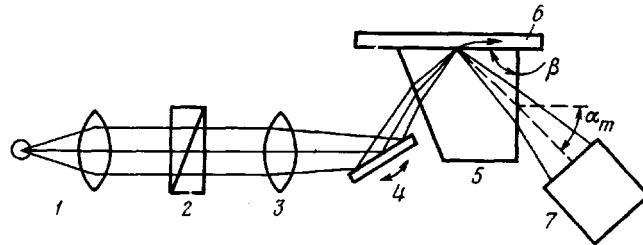


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – источник света, 2 – поляризатор, 3 – сферическая линза, 4 – поворотное зеркало, 5 – измерительная призма, 6 – исследуемая пленка, 7 – окуляр рефрактометра

где  $\lambda$  – длина волны в вакууме,  $\kappa_1 = \kappa_2 = 1$  для ТЕ мод,  $\kappa_1 = N / n_1$ ,  $\kappa_2 = N / n_2$  для ТМ мод. Простой анализ этого уравнения показывает, что по измеренным  $N_m$  можно определить  $N$  и толщину  $h$  пленки, в которой может распространяться более одной моды.

Если показатель преломления пленки уменьшается от поверхности к глубинным слоям, то в этом случае пленку можно рассматривать как неоднородный оптический волновод [6]. В целом для такой пленки будут существовать моды неоднородного слоя и моды, характерные для всей пленки. Для ряда профилей показателя преломления с известным законом изменения  $N(z)$  максимальное значение показателя преломления на поверхности  $N_{\text{пов}}$  и толщину неоднородного слоя  $h_c$  можно найти по соответствующим дисперсионным уравнениям на основании значений  $N_m$  [5, 7]. Для нахождения профиля показателя преломления приповерхностного слоя с неизвестным законом изменения  $N(z)$  можно использовать метод Венцеля – Крамерса – Бриллюэна [8], который позволяет по измеренным  $N_m$  неоднородного слоя восстановить зависимость  $N(z)$ . При этом чем большее число волноводных мод может распространяться в неоднородном слое, тем точнее можно определить профиль  $N(z)$ .

Измерение волноводных показателей преломления  $N_m$  проводили с помощью экспериментальной установки на базе серийного рефрактометра ИРФ-23, схема которой приведена на рис. 2, по методу темных  $m$ -линий [9]. Этот метод удобен для малопоглощающих и слаборассеивающих слоев, таковыми является большинство полимерных пленок. Основной узел установки – специальная измерительная прямоугольная призма, устанавливаемая на место измерительной призмы, прилагаемой к рефрактометру. Излучение от источника света 1 проходит через поляризатор 2, затем с помощью сферической линзы 3 и поворотного зеркала 4 фокусируется в место оптического контакта измерительной призмы 5 и исследуемой пленки 6 и попадает в пленку под углами, при которых происходит возбуждение некоторых волноводных мод пленки. Свет, не введененный в пленку, будет отражаться от границы раздела, тогда в окуляре 7 рефрактометра на светлом фоне отраженного света видны темные линии, соответствующие тем углам, под которыми свет вводится в пленку, т. е. темные  $m$ -линии [9]. Так как возбуждение волноводных мод пленки осуществляется сходящимся пучком света, то в окуляре рефрактометра видно большое число темных  $m$ -линий ( $\sim 10-20$ ). Меняя угол ввода излучения зеркалом 4, можно возбуждать все волноводные моды пленки. Измеряя угол  $\alpha_m$  (рис. 2), под которым наблюдается темная  $m$ -линия, можно определить волноводный показатель преломления моды пленки по формуле

$$N_m = n_n \cdot \sin \left[ \beta - \arcsin \left( \frac{\sin \alpha_m}{n_n} \right) \right], \quad (3)$$

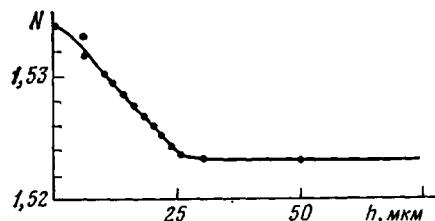
где  $n_n$  – показатель преломления прямоугольной призмы. Чтобы определить волноводный показатель преломления  $N_m$  с погрешностью  $5 \cdot 10^{-5}$ , необходимо изготовить измерительную призму с углом  $\beta$ , лежащим в пределах  $90 \pm 1^\circ$ , предварительно опре-

делив угол  $\beta$  с точностью  $\pm 5''$ . Показатель преломления призмы  $n_d$  можно найти по соответствующему ГОСТ. Эксперименты показали, что на используемой установке ошибка в измерении  $N_m$  не превышает  $5 \cdot 10^{-5}$ .

В качестве источника света для возбуждения волноводных мод пленок использовали Не-Не лазер, натриевую лампу и лампу накаливания с монохроматором УМ-2. Применение монохроматора позволяет определять дисперсию полимерных пленочных материалов в видимом диапазоне света. Опыт работы с различными источниками показал, что в случае полимерных пленок удобнее использовать некогерентный монохроматический источник, так как при этом уменьшается влияние дифракции на неоднородностях оптического контакта между измерительной призмой и пленкой на наблюдаемую картину темных  $m$ -линий. Результаты, приведенные ниже, относятся к использованию призмы из оптического стекла ТК-16 и натриевой лампы в качестве источника света.

При исследовании однородных полимерных пленок оказалось более удобным независимое измерение толщины пленки другим методом с последующим вычислением ее показателя преломления по формуле (2). Анализ уравнения (2) и измерение параметров однородных полимерных пленок показали, что для пленок толщиной, большей нескольких микрометров, волноводный показатель преломления нулевой моды  $N_0$  незначительно отличается от показателя преломления пленки. Это

Рис. 3. Профиль показателя преломления неоднородной стеклянной пленки толщиной 150 мкм. Изображена часть профиля от поверхности до середины пленки



различие уменьшается с увеличением толщины пленки: например, для пленок ПЭТФ толщиной 5,5 мкм получили разницу  $N - N_0 = 0,001$ , а при  $h = 23,5$  мкм  $- N - N_0 = 0,00005$ ; для пленки ПММА толщиной 2 мкм, отлитой из раствора в толуоле на подложку из плавленного кварца,  $N - N_0 = 0,005$ . Эти данные свидетельствуют о том, что для однородных пленок толщиной более 5 мкм с хорошей точностью можно считать показатель преломления  $N$  равным волноводному показателю преломления нулевой моды  $N_0$ .

При исследовании различных полимерных пленок наблюдали две характерные зависимости величин волноводных показателей преломления от номера моды. Первая характеризуется тем, что разница между двумя  $N_m$  для соседних мод монотонно увеличивается с ростом номера моды  $N_m - N_{m+1} < N_{m+1} - N_{m+2}$ . Темные  $m$ -линии, видимые в окуляре рефрактометра, в этом случае монотонно разбегаются. Другая зависимость характеризуется тем, что до некоторого значения номера моды  $m=k$  разница между двумя соседними  $N_m$  монотонно уменьшается с ростом номера моды  $N_m - N_{m+1} > N_{m+1} - N_{m+2}$ , а при  $m > k$  наблюдается зависимость, аналогичная первой. При этом в окуляре рефрактометра видна картина сбегающихся и разбегающихся темных  $m$ -линий.

Для идентификации наблюдаемых картин темных  $m$ -линий были исследованы модельные волноводные структуры. Так, для однородных по сечению стеклянных пленок (покровные стекла для микроскопии толщиной  $\sim 100$  мкм) характерна первая зависимость волноводного показателя  $N_m$  от номера моды. Для неоднородных стеклянных слоев, полученных диффузией ионов лития или серебра в стеклянные подложки большой толщины из расплавов LiCl и AgNO<sub>3</sub>, для которых характерно монотонное снижение показателя преломления от поверхности вглубь [10], наблюдали зависимость  $N_m$  от номера моды, характеризующуюся уменьшением разницы между соседними значениями  $N_m$  при увеличении номера моды. Это свидетельствует о том, что наблюдаемые картины сбегающихся или разбегающихся темных  $m$ -линий однозначно определяются профилем показателя преломления, что подтверждается также анализом литературных данных по изучению однородных и неоднородных волноводов в интегральной оптике [5, 6, 8, 10, 11].

Моделирование неоднородной по сечению пленки, профиль показателя преломления которой показан на рис. 3, полученной диффузией ионов лития в стеклянную пленку, показало, что для нее характерен второй тип зависимости, наблюдаемой для полимерных пленок (рис. 4). Сравнение  $N_m$ , измеренных для такой пленки, с  $N$  для однородной пленки из стекла (до диффузии ионов лития) показало, что величина волноводного показателя преломления  $N_k$  моды с  $m=k$  (рис. 4), после которой начинается монотонное увеличение разницы между двумя соседними  $N_m$ , совпадает с показателем преломления однородной пленки при ошибке не более  $3 \cdot 10^{-4}$ .

Возможности предлагаемого метода по изучению структурной слоевой неоднородности полимерных пленок иллюстрируются исследованием промышленных пленок из триацетата целлюлозы (ТАЦ) и гидратцеллюлозы (ГЦ). Расчет профиля показателя преломления проводили на ЭВМ по методу Венцеля – Крамерса – Брилюэна с использованием методики расчета, предложенной в работе [8]. Исследования показали, что у пленок разной толщины реализуются различные функции распределения  $N$  по поперечному сечению пленки.

Пленочные материалы из ТАЦ имеют четко выраженную неоднородность структуры по широтному сечению. Неоднородность пленок ТАЦ возрастает с увеличением их толщины. Так, пленка толщиной 140 мкм имеет с двух сторон слои, характеризующиеся повышенными показателями преломления, т. е. более плотной структурой у поверхности. Поверхностный слой пленки со стороны, контактирующей в процессе получения с воздухом («воздушной») имеет  $N_b=1,4950$ , а у противоположной «зеркальной» стороны  $N_c=1,4933$ , в то время как серединные слои пленки имеют  $N_e=1,4907$ . Толщины неоднородных приповерхностных слоев у этой пленки значительны ( $h_b \approx 50$  мкм,  $h_s \approx 40-45$  мкм (рис. 5)) и почти одинаковы у разных сторон пленки. Пленка ТАЦ толщиной 110 мкм характеризуется уже значительным различием «воздушного» и «зеркального» поверхностных слоев как по их толщине, так и по скачку показателя преломления на поверхности и в объеме. Так  $h_b \approx 45-50$  мкм при  $N_b=1,4945$ , а  $h_s \approx 20$  мкм при  $N_s=1,4919$ .

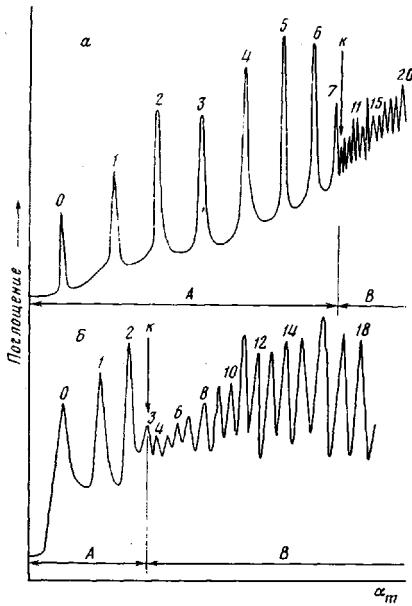


Рис. 4

Рис. 4. Кривая фотометрирования картины темных  $m$ -линий:  $A$  — стеклянная пленка,  $B$  — пленка ТАЦ толщиной 110 мкм, «зеркальная» сторона.  $A$  — неоднородный слой пленки с уменьшающимся показателем преломления,  $B$  — однородный слой пленки. Цифры у максимумов поглощения соответствуют номерам мод

Рис. 5. Профиль показателя преломления пленок ТАЦ толщиной 140 (1) и 110 мкм (2)

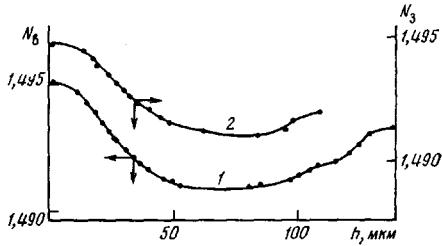


Рис. 5

Пленки ТАЦ толщиной 110 и 140 мкм характеризуются изотропностью в плоскости пленки ( $N_x=N_y$ ) в отличие от более тонкой пленки толщиной 32 мкм, обладающей небольшой анизотропией  $\Delta N=N_x-N_y=0,0070$ , указывающей на ориентацию макромолекулярных цепей вдоль полотна пленки. Следует отметить следующую особенность тонкой пленки: если для толстых пленок характерен спад по глубине в  $N_x$ ,  $N_y$ ,  $N_z$  для приповерхностных слоев, что видно по характеру изменения волноводных показателей преломления для ТЕ и ТМ мод, то для тонкой пленки наблюдается спад только в  $N_z$ . Таким образом, пленка однородна по  $N_x$  и  $N_y$ , а снижение  $N_z$  от поверхности к глубинным слоям обусловливает неоднородность пленки по сечению. Эта пленка имеет примерно одинаковые неоднородные приповерхностные слои толщиной  $\sim 10$  мкм и характеризуется значительно более плотной структурой

$$\left( N_b = N_s = \frac{N_x + N_y}{2} = 1,5415 \right), \text{ чем толстые пленки. Но скачок показателя преломления}$$

от поверхности к серединным слоям значительно ниже  $N_b - N_c = 0,0017$ , чем у пленок толщиной 110 и 140 мкм.

Пленки ГЦ толщиной 19 мкм имеют плавно меняющийся профиль изменения  $N$  по сечению. Неоднородные слои примерно одинаковы по толщине у обеих сторон пленки  $h \approx 7$  мкм, изменение показателя преломления от поверхности к объемным слоям невелико  $N_{\text{пов}} - N_c = 0,0012$ . Эти пленки обладают несколько большей анизотропией в плоскости пленки, чем пленки ТАЦ, причем величина анизотропии у поверхности  $\Delta N_{\text{пов}} = 0,0100$  несколько выше, чем в объеме пленки  $\Delta N_c = 0,0088$ .

Таким образом, результаты работы свидетельствуют о том, что волноводный метод можно успешно использовать для изучения структурной слоевой неоднородности в полимерных пленках.

В заключение следует отметить, что предлагаемый метод успешно использовали для измерения показателей преломления тонких желатиновых пленок ( $h=2-4$  мкм), нанесенных на ПЭТФ-основу.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Козлов П. В. Пленки как особое состояние твердого тела.— В кн.: Полимерные пленочные материалы / Под ред. Гуля В. Е. М.: Химия, 1976, с. 19.
2. Козлов П. В., Коростылев Б. Н. Исследование макроструктуры эфироцеллюлозных пленок.— Ж. физ. химии, 1957, т. 31, № 3, с. 653.
3. Гуль В. Е., Роговая Э. М. Новый метод электронно-микроскопического исследования структуры пленочных материалов.— Докл. АН СССР, 1966, т. 170, № 2, с. 366.
4. Van Krevelen D. B. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 194.
5. Интегральная оптика / Под ред. Тамира Т. М.: Мир, 1978, с. 35.
6. Гончаренко А. М., Редько В. П. Введение в интегральную оптику. Минск: Наука и техника, 1975, с. 38.
7. Зленко А. А., Лындиг Н. М., Сычугов В. А., Тищенко А. В., Шипуло Г. П. Исследование параметров плоских оптических волноводов, полученных методом ионного обмена в стекле.— Квантовая электроника, 1979, т. 6, № 5, с. 1043.
8. White J. M., Heidrich P. F. Optical waveguide refractive index profiles determinated from measurement of mode indices: a simple analysis.— Appl. Opt., 1976, v. 15, № 1, p. 151.
9. Wei J. S., Westwood W. D. A new method for determining thin-film refractive index and thickness using guided optical waves.— Appl. Phys. Letters, 1978, v. 32, № 12, p. 819.
10. Stewart G., Millar C. A., Laybourn P. J. R., Wilkinson C. D. W., De la Rue R. M. Planar optical waveguides formed by silver-ion migration in glass.— IEEE, J. Quant. Electron., 1977, v. QE-13, № 4, p. 192.
11. Hocker G. B., Burns W. K. Modes in diffused optical waveguides of arbitrary index profile.— IEEE, J. Quant. Electron., 1975, v. QE-11, № 6, p. 270.

Могилевское отделение  
Института физики АН БССР

Поступила в редакцию  
30.VI.1980

## WAVEGUIDE METHOD OF THE STUDY OF STRUCTURAL LAYER HETEROGENEITY IN POLYMER FILMS

Bortsov V. I., Sushkov V. I.

### Summary

The waveguide technique for the study of structural layer heterogeneity in polymer film materials is proposed. This method permits to found the refraction index of isotropic and anisotropic polymer films with high accuracy and to determine the gradients of the refraction index and of anisotropy on the film section.

УДК 541.64 : 543.51

## ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИДЕЙТЕРОЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ВТОРИЧНО-ЭМИССИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Tанцырев Г. Д., Половоцкая М. И.

На примере образцов, приготовленных из обычного и полностью дейтерированного полистиленов, рассмотрены возможности определения состава полимерных смесей методом масс-спектрометрии вторичных ионов. Показано, что в тех случаях, когда смесь не является гомогенной, т. е. образец имеет зернистую структуру, вторично-эмиссионный масс-спектр представляет собой суперпозицию масс-спектров чистых компонентов, линейную относительно их объемных концентраций в образце. Метод позволяет определять состав смеси с точностью 3—4 отн.%; для анализа требуется  $\sim 10^{-6}$  г образца.

В настоящее время широкое применение получили композиционные материалы, представляющие собой смесь нескольких полимеров. В процессе получения этих материалов возникает задача контроля их состава. Цель настоящей работы — выяснение возможностей метода масс-спектрометрии вторичных ионов при решении таких аналитических задач.

Исследовали семь модельных смесей обычного и полностью дейтерированного ПЭ различных составов. Для приготовления смесей использовали ПЭ высокой плотности марки «Manolene 6002» и полидейтероэтилен (ПДЭ) фирмы «Изотоп» с содержанием дейтерия в образце 98,0 ат.%. Образцы приготавливали растворением обоих полимеров в кипящем *m*-ксилоле (концентрация полимеров в растворе не превышала 0,1 вес.%) в течение 10 мин с последующим высаживанием пленки смеси полимеров из раствора на никелевую подложку, находящуюся при комнатной температуре.