

二阶非线性光学高分子研究的瓶颈——材料性能的综合优化

叶 成 朱培旺 王 鹏

(中国科学院化学研究所, 分子科学中心有机固体开放实验室, 北京, 100080)

提要 本文通过对二阶非线性光学高分子-极化聚合物的研究进展与实用化器件要求之差距的分析指出, 稳定性问题已经基本解决, 其实用化的关键是如何在同一种材料上实现性能的综合优化。

关键词 非线性光学, 极化聚合物, 电光调制器件

非线性光学高分子的研究可以追溯到 70 年代中期开始的聚双炔类材料三阶非线性光学特性研究。80 年代初, 在压电驻极体工作的启发下, 提出了极化聚合物概念^[1]: 在高压电场作用下, 无定形聚合物中所含非线性活性的生色团之偶极按电场方向有序取向, 形成了宏观平均意义上的非中心对称有序结构, 满足产生二阶光学非线性响应的基本要求。二阶极化聚合物遂成为非线性光学高分子研究中的热点, 其发展的主要优势在于它具有明显高于无机晶体的非线性系数、皮秒至飞秒的响应速度、很高的光学损伤阈值、尤其是它的分子可修饰性、高分子的可加工性以及所制成器件的可集成性等一系列其它材料无法比拟的优点, 更在于其所展现出来的在高速集成光学器件方面的巨大应用潜力。自极化聚合物问世后, 仅经过短短的 4、5 年, 1986~1988 年间就陆续报道了多种采用掺杂型极化聚合物膜制成的电光波导调制实验室原型器件, 使非线性光学高分子研究出现了第一个高潮。我国也正是在这一时期开始部署了这方面的研究工作。90 年代初, 鉴于国际上研究工作的较大突破, 不少科学家多次预言, 电光极化聚合物将率先得到实用, 聚合物电光波导调制器将在几年内进入市场。C & EN 杂志也在封面上刊登通栏标题: “极化聚合物正处于进入市场的门槛上”并配以长文作了介绍^[2]。尽管近年来这一领域的研究工作仍不断取得扎实的进展, 然而勿庸讳言的事实是, 正如绝大多数的新兴学科的发展一样, 在经过了十余年的热门之后, 非线性光学高分子的研究正步入一个相对低潮期, 不少著名的大公司收缩甚至停止资助, 相当一部分研究小组包括一些在此领域作出过里程碑意义工作的科学家也开始转向了。对于这种形势究竟应该如何看? 采取什么对策? 这就是笔者力图探索的一个问题。

众所周知, 一种新技术、新产品的得到应用是由市场和技术因素两大方面决定的。下面先来讨论一下材料性能方面的问题。自从把极化聚合物概念开始应用到非线性光学高分子的研究以来, 学术界始终是以实用化为其研究目标的, 而且针对应用要求也确实取得了明显的进展。最初, 人们采用平行板电极接触极化方法, 把二阶非线性光学活性的有机生色团混入光学透明的通用高分子材料中所构成的掺杂体系极化, 受所用生色团的非线性系数和极化方法的限制, 极化效率较低(极化膜的取向序参数 Φ 一般仅 0.04), 膜的非线性系数也较低(10pm/V 以下), 而且极化膜的有序取向的松弛非常快(通常其取向有序仅能维持几小时)。虽然通过键合型极化聚合物的研制和电晕极化技术的运用, 使得上述问题有了明显的改善(极化膜的 Φ 提高至 0.4 左右, 室温下的取向松弛时间也提高至几个月甚至几年), 但离实用要求(可忍受包括焊接、封装等在内的短时间 $250^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 的加工温度和在 $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 下连续工作 1000h 以上)^[3]仍然相差甚远。于是, 如何克服极化膜的取向稳定性差的问题就成了困扰其应用的关键问题。幸喜的是, 采用以聚酰亚胺、聚聚酯等耐高温聚合物为骨架、引入高分解温度的生色团并通过交联、互穿网络、凝胶等多种途径的探索和成膜、极化技术的不断改进, 使问题得到重大突破, 已先后研制出了一大批满足材料和器件温度要求的耐高温极化聚合物, 其取向稳定性得到了大幅度改善。如决定极化聚合物取向稳定性的聚合物玻璃化转变温度达到 250°C 以上、膜的极化取向 100°C 下稳定 1000h 以上的结果在文献中已很普遍, 最高的 T_g 已达到 350°C ^[4], 最高的取向稳定性温度已分别达到 175°C ^[5] 和 225°C ^[6]。作者实验室也已研制出 T_g 为 324°C 和二次谐波信号在 195°C 以上才开始衰减的功能化聚酰亚胺膜。正是在这些结果的推动下, 极化聚合物电光调制器件及其应用试验也取得了巨大进展。美国 TACAN 公司用封装好的聚合物电光调制器实现了 80 通道的电视传输, 其信

噪比为 53dB^[7], IBM 公司也取得类似结果。他们发现, 这些器件稳定性很好, 在一年后其驱动电压仍未见可测变化, 而且其它性能也无明显变化。特别是, 最近美国南加州大学与加州大学洛杉矶分校合作先后研制出了调制带宽 113GHz 的极化聚合物电光波导调制器^[8]和超大规模集成电路驱动器与 7 个聚合物电光调制器集成的光芯片^[9], 更表明在器件加工和集成工艺方面的重大突破。这些实验室结果已足以充分证明, 极化聚合物膜取向的稳定性问题已经基本得到解决, 至少也是已经找到了解决的途径。

那么, 从技术方面来讲, 究竟还存在哪些关键问题阻碍着极化聚合物光波导调制器件的应用呢? 首先是目前多数器件的开关电压在 8V 以上, 对于集成器件来说显然是太高了。虽然采用经改进的电光系数达到 70pm/V 的生色团之极化膜制成的实验室原型波导调制器件的开关电压已可降至 1.5V^[9], 但距实用要求还有相当差距, 这反映了极化膜的有效电光系数还不够高。理论计算表明, 如果要把开关电压降到集成器件所需的 1V 以下的话, 其在工作波长的有效电光系数应在 100pm/V 左右。目前的极化聚合物按其所含生色团的分子超极化率 β 来推算, 这个值应该是完全可以实现的。然而, 由于高 β 生色团都是强偶极分子, 它们之间的静电斥力抑制了取向的优化, 特别是当在通过增加生色团含量来提高极化膜的电光系数时, 生色团的分子间距缩小, 这种斥力所造成的取向度的降低就变得更为严重^[10,11]。结果是, 极化膜的有效电光系数将比由一维刚性取向气体模型所预测的数百 pm/V 小得多。比如, 当生色团分子间距在 1nm 以下时, 其在 1.3 μ m 波长下的电光系数就只有其理论值的 1/4。这也就是迄今极化聚合物在此波长下的电光系数最大只达到 70pm/V^[11]的根本原因。这个问题的解决大体有以下途径: 一是通过对生色团的 β 与其在聚合物中含量的优化或是通过对生色团结构的优化(如引入“阻尼”基团^[11,12]), 再就是开发新的低偶极高 β 生色团。虽然前两种办法比较简单而且也已取得相当效果, 但恐还较难最终解决问题。若采用第三条途径, 理论计算表明, 当生色团的偶极矩为 5D(目前使用的高活性生色团的偶极矩都在 7D 以上甚至达到 10D) 且其 β 仍能与现有高活性生色团相仿时, 则其生色团含量就可成倍增加, 极化膜的电光系数就可提高很多而可望达到上述要求。显然, 为达此目的就必须在生色团分子的设计上另辟新径。

目前的极化聚合物电光波导调制器件存在的另一个突出问题是其光传播损耗过大。尽管所用的基体材料(如聚酰亚胺、聚氨酯、聚脲等)的薄膜之光传播损耗非常低(0.01dB/cm), 当引(嵌)入生色团与制成器件, 特别是与光纤耦合后, 其光传播损耗就有明显增加。其根本原因在于, 为提高极化膜的温度、时间稳定性就必须采用由多步聚合形成的耐高温刚性高分子, 部分交联者更好, 然而这就会在膜中形成许多不均匀的微畴结构, 导致光传播损耗的剧增。而且强偶极高 β 生色团的使用也是加大散射导致光传播损耗增大的重要原因之一。不过, 仅就材料方面而言, 近年来还是取得了较明显的进展。比如, 最近通过在优选条件下进行氧等离子蚀刻已使含分散红 19 生色团的功能化聚氨酯极化膜波导结构之由表面粗糙引起的光传播损耗降至 0.1dB/cm 以下^[13]。集成器件的演示成功也表明了这点, 尽管离集成器件损耗至少在 1dB/cm 以下的目标相距尚远。这个问题的解决牵涉到很多方面, 固然材料是一关键, 但器件设计、加工以及互连技术的发展都会对它产生巨大的影响。

从上面的简要说明不难看出, 如果从器件实用所要求的某一具体指标, 无论就极化膜的电光系数还是取向温度和取向稳定性而言, 目前的研究结果均已能满足要求, 即使最困难的光传播损耗也已有很大的进展。遗憾的是, 迄今并没有真正开发出一种能同时满足所有实用要求的材料体系。原因就在于实用化的一系列要求并不是孤立的, 即便彼此不完全矛盾也是密切相关和互相制约的。由下述极化聚合物性能综合优化关系示意图(图 1)就可清楚的了解这一点。此图是根据描述生色团 β 值的双能级模型、极化聚合物的一维刚性取向气体模型及考虑了生色团静电相互作用后的修正、极化取向因子的 Langevin 函数及取向松弛与聚合物玻璃化转变温度的 Williams-Landel-Ferry (WLF) 方程并结合大量实验结果归纳出来的。由图可以看出, 实用器件的要求与生色团、极化聚合物膜的基本参数之间存在的这种既关联又制约的复杂关系大体有: (1) 提高生色团分子超极化率 β 值将可使极化膜的电光系数增大, 但也将导致生色团吸收波长的红移, 因吸收加大而降低了极化膜在工作波段的有效电光系数并加大了光传播损耗; (2) 加大生色团的偶极矩 μ 一方面可改善极化效率, 另一方面又增大了分子间的静电相互作用, 结果是不仅限制了生色团的含量也降低了取向有序度, 最终反而减小了极化膜的有效电光系数, 而且这种相互作用所形成的微畴结构还造成光传播损耗加大; (3) 增加生色团的含量提高了极化膜的电光系数, 但同时又将加大分子偶极的静电相互作用而抑制了电光系数的提高; (4) 使用高分解温度的生色团和高玻璃化转变温度的聚合物是满足极化膜取向温度、时间稳定性所必须的, 但这类材料对极化条件和技术的要求就苛刻得多, 而且还将对极化膜的光

The Bottle-neck of Second Order Nonlinear Optical Polymers: Comprehensive Optimization of The Material's Properties

Ye Cheng, Zhu Peiwan, Wang Peng

(Center for Molecular Science, Organic Solids Lab., Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Summary The analyses of the status-in-art of the second order nonlinear optical poled polymers and requirements of practicality indicate that the orientation stability has been satisfied essentially. How to optimize comprehensively the properties of the materials has become the most important key problem for practical application of second order nonlinear optical poled polymers.

Key words Nonlinear optics, Poled polymer, Electro-optic modulation devices

(上接第 33 页)

This process is different from the barrier-free relaxation that spontaneously takes place when an unstable state relaxes. In order to be classified as metastable, the lifetime of a metastable state must be longer than the time scale of observation, which in turn is practically limited by experimental equipment and the patience of the observer. In the classical concept of metastable states there is an assumption that the systems are large enough so that there is no need for consideration of size or other kinetic effects on the system. In general, polymers are much more prone to access the metastable region than small molecules. Polymeric materials, with their various hierarchies of microstructure, may have metastable states present due to small phase size, composition, external fields and other causes. In this review, our focus will be on concepts and experimental observations of metastable states in polymer phase transformations where two ordered structures exist. The phase stability relationships of these structures will be discussed with respect to the phase size, namely, the lamellar thickness. The concepts involved in metastable states and metastability are not only important in the scientific understanding of condensed polymer physics, but are also useful for practical materials development and applications.

(徐懋 译)