

电晕极化电光聚合物调制器的制备研究

黄成功, 陈福深

(电子科技大学宽带光纤传输与通信网技术教育部重点实验室, 成都 610054)

摘要: 随着光通信的飞速发展, 高速聚合物电光调制器的应用更加重要广泛。聚合物薄膜是制造聚合物电光调制器的基础。文中介绍与分析了聚合物电光调制器聚合物薄膜的电晕极化制备方法。

关键词: 聚合物薄膜; 电光调制器; 非线性光学; 电晕极化

随着近年来光通信网络的飞速发展, 对光纤通信系统的关键器件—电光调制器的调制特性也提出了更高的要求。虽然当前无机材料制备的电光调制器, 在设计与制备方面取得了重大的进展。但是其自身的固有困难仍不能满足高容量、高速度、高密度、高频宽等一系列要求。探索新型材料成为一个关键突破口。与无机材料相比较, 极化有机聚合物具有非线性系数大、非线性响应时间短、介电常数低以及激光损伤阈值高等优点。所以, 非线性有机聚合物材料制造的电光调制器具有光波与微波速度匹配、响应频率较高、半波电压较低的显著特点。极化聚合物具有分子结构多样性、容易合成与剪裁的优良可加工性的突出优势。无疑, 极化聚合物电光调制器成为未来光互联的理想选择^[1,2]。

自 1982 年 Meredith 等提出“极化聚合物”概念以及 1988 年极化聚合物电光调制实验室原型器件问世以来, 极化聚合物的研究工作至今已相当广泛而深入^[3]。极化聚合物薄膜的制备方法已从最初的电极接触式极化, 发展到电晕极化、全光极化、光助极化等极化方法。其中尤以电晕极化制备方法优良, 颇具发展潜力^[4~6]。1997 年就已制备出 113GHz 调制带宽聚合物调制器^[7]。目前, 国内外大多采用电晕极化技术对聚合物薄膜材料进行极化以获得二阶光学非线性特性。电晕极化研究也是国内外学者的研究重点。它具有以下几方面优点: (1) 可适用于多种聚合物材料, 并且都可获得较理想性能; (2) 制备工艺简单方便; (3) 极化 NLO 材料非线性系数较高、稳定性好; (4) 由于电晕放电在聚合物内部能够形成很高的极化电场, 聚合物中非线性生色团的取向度非常高, 获得的光学非线性也很好。在已有的极化技术中, 电晕极化的极化效果最好; (5) 因样品不与电极接触, 所以不会因极化而产生样品表面的损坏, 这极有利于减小器件的损耗。本文对电晕极化制备聚合物薄膜电光调制器的方法做一介绍与分析。

1 电晕极化的原理

电光聚合物薄膜材料本是各向同性的, 不具备电光活性即光学非线性。为使得电光聚合物薄膜获得光学非线性, 它通常在高分子聚合物中以掺杂的形式或者是以化学键的连接形式包含某种生色团偶极分子而形成极性材料, 然后通过电极化方法使其获得电光活性。它的物理原理是利用有机聚合物中生色团的永久偶极矩可以在强电场下取向一致, 以达到打破材料的中心对称性实现各向异性的非中心对称结构, 具有电光活性, 即显示出二阶光学非线性的特性并长期保持下去。通过极化, 聚合物可以获得高于铌酸锂等无机材料的电光系数。

电晕极化是采用电晕放电的方法对绝缘体表面放电, 使 NLO 分子的偶极矩按电场方向取向。在电晕极化过程中, 极化电极尖端附近的强电场使得周围气体分子离子化, 产生与电极相同的离子, 这些离子在电场的作用下, 飞向贴在接地电极的介质膜, 在膜表面聚集, 从而在膜内部产生一个很高的电场。该电场使 NLO 基团取向, 进而诱导聚合物膜的二阶非线性光学行为^[8]。

作者简介: 黄成功(1976—), 男, 硕士生, 主要从事集成光学与光通信研究, E-mail: booker-006@yahoo.com.

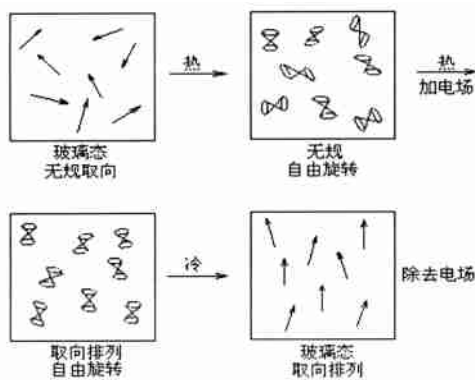


图 1 聚合物的极化过程

Figure 1 Polarization process of polymers

2 电晕极化的影响因素

在聚合物薄膜电晕极化过程中,极化条件的设置与极化材料的选择对于极化效果至关重要。其中以极化电压、极化温度、极化材料的品质因素尤其关键。选择最优的极化条件,一方面使得聚合物的生色团尽量取向,以取得较大的非线性;另一方面使得所加电压与温度恰到好处,不至于严重影响薄膜的质量。

2.1 极化电压的影响

在电晕极化过程中,极化电压要保持相应值。过高过低的电压都会对聚合物薄膜造成损坏。如果极化电压很高,电极附近会发生强烈的电晕发光现象,聚合物薄膜表面会存在一个变色的圆环区域。如果极化电压更高,将会发生电晕放电现象,在电极对应的聚合物膜表面产生圆洞,造成薄膜的破坏。反之,如果极化电压较低,极化过程中残存的溶剂也会引起膜的损坏^[9]。

为此,电极发生电晕放电的起始电压 V_c 一般可设置为

$$V_c = (C_1 X + C_2 X^{1/2}) \ln(h/a)$$

式中 $X = pa/T$, p 是大气压力, T 为温度, a 是线电极的直径, h 为电极的高度, C_1 、 C_2 为经验常数。调节 p 、 h 、 T 或 a 均可改变电晕起始电压。

此外,由于电晕放电现象是一种极不均匀电场的自持放电现象^[10]。电晕放电过程难以控制,极化电场分布非常不均匀,以至于聚合物极化不均匀。在电极较近区域内电场强度很小,在聚合物表面难以积累足够的电荷以实现生色团偶极分子的转向;与此同时,带电粒子高速流向板极,极易造成很多聚合物表面严重物理损伤以及自由电荷的大量注入。

德国 Heinrich-Hertz 研究所的 Gerhard-Mulhaupt 以及 Sprave 等研究^[11,12]发现,通过在栅极上施加一定的偏置电压,可使积累在聚合物表面的电荷趋于均匀,不但能够有效地控制流向聚合物表面的电荷粒子的速度和数量,而且能很好地控制聚合物地表面电场。在一定的程度上,栅极电晕极化提高了极化聚合物薄膜的电光系数,也有效地增大了极化系统的动态范围。聚合物薄膜的表抗损伤能力和极化效果有所提高。

2.2 极化温度的影响

在极化聚合物的制备过程中,极化温度直接影响着分子运动的剧烈程度和生色团分子的自由旋转。在低温下的极化会影响材料的内部分子之间的交联反应,会出现雾化现象。当温度低于玻璃化温度时,由于聚合物的粘滞性,NLO 分子不能自由旋转,从而不能很好地让分子取向一致,极化效果明显减弱;当温度过分高于玻璃化温度时,聚合物基质或主链的热运动增强,将会干扰分子取向。而且温度过高,聚合物的介电强度下降的很快,不利于聚合物薄膜的光学性质;只有当温度设置在玻璃化温度附近时,聚合物 NLO 分子可自由旋转,取向效果达到最好。一般聚合物极化温度调整在接近或略高于玻璃化温度^[13]。

2.3 极化材料的影响

在极化聚合物的制备过程中, 聚合物材料的选择也至关重要。分子材料光学非线性的产生与其分子结构有关。极化聚合物要显示较强的非线性光学特性, 这就要求材料所含的极性色团分子必须具有大的超极化率 β 。分子必须满足: (1) 具有非中心对称结构; (2) 具有 π 电子共轭体系; (3) 存在电子转移等条件。在非线性的体系中, 非线性生色团需具有给电子基团(D)-共轭 π 电子体系-受电子基团(A) 的“A- π -D”基本结构^[14~16]。

根据极化聚合物二阶非线性系数的一维刚性取向气体模型(简称 1D ROGM):

$$d_{33} = \frac{1}{2} N \beta f^{\omega} (f^{\omega})^2 \langle \cos^3 \theta \rangle$$

极化膜的非线性响应系数 d_{33} 的大小正比于聚合物中所含生色团的分子超极化率 β (10^{-30} esu), 生色团数密度 N (cm^{-3}) 以及取向有序度(平均取向因子 $\langle \cos^3 \theta \rangle$)。

在二阶非线性光学极化聚合物实用方面, 不仅要注意分子的非线性能力, 还必须考虑: 聚合物材料的损耗和较高的热稳定性。对匹配的固化温度要求, 多层波导中后续层的固化温度应该小于前一层的玻璃化温度, 上包层的固化温度要低于或接近芯层的固化温度, 而芯层的固化温度则要低于或接近芯层下包层的固化温度, 否则会在波导中引入较大的光学损耗。薄膜的化学特性要求匹配, 要求各层薄膜之间互不相溶; 同时要求下包层和衬底间的粘附力要好, 防止制备中从衬底剥落; 并保证各层薄膜间的应力匹配, 否则会产生龟裂现象。此外, 聚合物材料还应该具有良好的成膜性且薄膜表面平整和可适合工艺特性。

3 电晕极化的研究进展

近些年来, 国内外学者对电晕极化做了大量的深入研究。在研究电极形状、极化电压等对极化效率的影响基础上, 提出了不少工艺及材料方面的改进方案。

由于电晕极化过程中, 聚合物必须加热到材料的玻璃化温度。尽管极化的效率提高了, 但是高温玻璃化温度同时会对聚合物的热稳定以及非线性弛豫稳定产生负面的影响。为此, 美国华盛顿大学教授 Francois 等^[17] 提出低温极化和高热稳定性聚合物的合成方法。

2001 年 Hong 等^[18] 合成了一种交联地树状大分子, 旋涂在 ITO(indium tin oxide) 玻璃上, 电晕极化取向, 测得 $r_{33} = 60 \text{ pm/V}$ ($1.55 \mu\text{m}$), 在 85°C 加热 1000h 时, 其 r_{33} 仍保留 90% 以上。

2003 年张大明等对硝基偶氮苯类为侧链的键合型聚合物采用电晕极化法制作电光薄膜。设计出调制电场为 $1 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, 调制深度达到 0.01% 的极化聚合物电光调制器^[19]。

2004 年 Jin 与 Longdergan 等利用 DH6 制成的交联型聚合物, 经电晕极化电光系数为 $r_{33} = 125 \text{ pm/V}$ ($1.31 \mu\text{m}$)^[20]。

尽管国内外对聚合物电晕极化的研究已相当成熟, 极化聚合物的单项性能指标都已能超过铌酸锂, 但综合起来, 尚有些差距。当前的研究主要集中在以下几个方面: (1) 提高极化聚合物非线性光学特性; (2) 优化聚合物材料中生色团的 $\mu\beta$ 、耐热和吸收波段之间的关系; (3) 改善极化过程中聚合物的热稳定性和电场取向稳定性; 4) 提高工作波段的良好透明性, 降低光损耗; 5) 提高器件极化的效率等。

4 结束语

高度集成化的调制器是未来光网络发展的必然要求, 而聚合物是公认的最有潜力实现光器件小型化的光学材料。随着电晕极化聚合物技术的日渐成熟。极化聚合物电光调制器无疑将对光通讯技术产生深远影响。

参考文献:

- [1] Lucie R, Claire L, Callender and Julian P. Noad. Polymer Waveguide Devices for WDM Applications. SPIE, April 2003. 3281: 14~24.

- [2] 凌云, 张彤, 崔一平. 电子器件, 2005, 28(2): 265~267.
- [3] 彭强, 黄艳, 谢明贵. 材料导报, 2002, 16(8): 53~55.
- [4] 瞿向华, 王炳奎, 辛忠. 中国激光, 1996, 23(3): 234~240.
- [5] 徐建东, 鲍信先, 李沛飞. 高技术通讯, 1997, 10: 59~61.
- [6] 王晨, 周建华. 光电技术应用, 2006, 21(2): 20~25.
- [7] Chen D, Fetteiman H R, Chen A. Appl P Lett, 1997, 70(25): 3335~3337.
- [8] 石志文, 应志春, 陈廷杰, 等. 功能材料与器件学报, 2000, 6(4): 413~415.
- [9] 洪建勋, 陈建平, 王义平, 李新碗. 光电子技术, 2005, 25(2): 71~74.
- [10] 夏钟福. 驻极体. 北京: 科学出版社, 2001.
- [11] Sprave M, Bulm R, Eich M. Appl Phys Lett, 1996, 69(20): 2962~2964.
- [12] 洪建勋, 陈建平, 李新碗, 等. 高技术通讯, 2004, (10): 7~10.
- [13] 徐建东, 王瑞波, 张雷, 等. 光子学报, 1995, 24(1): 30~35.
- [14] 王海涛. 聚合物 Y 分支分束器的研究. 吉林: 吉林大学出版社, 2005.
- [15] 马建标. 功能高分子材料. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [16] 郑力新, 王德利, 陈天禄, 韩孝族. 高分子通报, 1994, (3): 152~155.
- [17] Francois K, Kwang-Sup Lee, Alex K-Y Jen. Adv Polym Sci, 2003, 16(1): 1~76.
- [18] Ma H, Chen B Q, Sasa T, et al. J Am Chem Soc (Communication), 2001, 123(5): 986~987.
- [19] 张大明, 揣晓红, 陈开鑫, 等. 发光学报, 2003, 24(2): 147~151.
- [20] Jin D, Londergan T, Huang D, et al. Achieving Large electro-optic response; DH-type chromophores in both crosslinked systems and linear high Tg systems. in Organic Photonic Materials and Devices VI, Jan 27-29 2004, San Jose, CA, United States, 2004, 44~56.

Fabrication of Corona Poled Electro-Optic Polymer Modulators

HUANG Cheng-gong, CHEN fu-shen

(*University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China*)

Abstract: With the development of optical communication, high speed electro-optic polymer modulators have been widely used and play an important role in optical communication. Polymer film is the basis for fabricating electro-optic polymer modulators. The fabricating methods of corona poled polymer film were introduced.

Key words: Polymer film; Electro-optic modulator; Nonlinear optics; Corona poling