

文章编号: 0253-2239(2007)05-0923-5

# 热交联型聚氨酯集成双通道电光调制器的制备及其性质的研究\*

肖平平<sup>1</sup> 胡红武<sup>1</sup> 袁文<sup>2</sup> 杨艳芳<sup>3</sup>

1 宜春学院, 宜春 336000  
2 江西师范大学物理系, 南昌 330027  
3 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240

**摘要:** 研究了交联型聚氨酯材料集成衰减全反射型双通道聚合物波导电光调制器的制备和性能。这种电光调制器的制备技术非常简单, 只要用两个分立的下电极代替单通道调制器中的下电极即可。通过测量器件的调制特性, 在 832 nm 波长下, 获得了最大电光系数为 24.2 Pm/V, 调制带宽约为 500 MHz、插入损耗低于 1.5 dB。由于器件上下电极的垂直距离为微米级、而通道之间的水平距离为毫米量级的设计, 使各通道之间的场不会引起相互交迭, 因而未测到各通道间的串扰。另外, 热交联型聚合物材料的采用提高了整个器件的热稳定性, 在 100 °C 经过 800 h 后, 电光系数仍然保持初值的 88%。

**关键词:** 集成光学器件; 双通道电光调制器; 衰减全反射; 交联聚合物

中图分类号: TN256 文献标识码: A

## Study of Fabrication and Characteristics of Thermal Crosslinking Polyurethane Integrated Double-Channel Electro-Optic Modulator

Xiao Pingping<sup>1</sup> Hu Hongwu<sup>1</sup> Yuan Wen<sup>2</sup> Yang Yanfang<sup>3</sup>

1 Yichun University, Yichun 336000  
2 Department of Physics, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027  
3 Department of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240

**Abstract:** The fabrication and characteristics of a polymeric electro-optic modulator with double channels in attenuated total reflection (ATR) configuration, made of a thermally crosslinkable polyurethane, has been investigated. The fabrication procedure of proposed double-channel ATR modulator is extremely simple, it can be implemented by replacing a single electrode with two discrete electrodes in a single channel ATR modulator. Working at 832 nm, a double polarization modulator is demonstrated with the electro-optical coefficient of 24.2 Pm/V, an independent operation modulation speed of 500 MHz and low insertion losses of below 1.5 dB by measuring polarization modulation of the poled devices. There is no measurable cross talks due to the large horizontal separation of two channels and the small vertical separation of the electrode pair. A long-term thermal stability of the fabrication modulator at an elevated temperature, 100 °C, is obtained due to cross-linking polyurethane as the waveguide layer of the devices.

**Key words:** integrated optics devices; double-channel electro-optic modulator; attenuated total reflection; crosslinkable polymer

## 1 引言

近年来,随着光通信的快速发展,低调制电压、高调制带宽的电光调制器的研究成为一个重要课

题<sup>[1,2]</sup>。有机聚合物材料由于有着较大的非线性光学系数、从微波波长到红外波段的低色散性、良好的光学透明性、加工性、超快的响应频率和价格低廉等

\* 国家自然科学基金(60237010)资助课题。

作者简介: 肖平平(1972—),男,江西宜春人,讲师,主要从事导波光学、集成光学方面的研究。E-mail: xpp7967@163.com

收稿日期: 2006-01-04; 收到修改稿日期: 2006-06-15

优点,使它成为近年来科技界备受关注的非线性光学材料,因而越来越多的研究者用有机聚合物材料研究波导器件<sup>[3~5]</sup>。随着有机聚合物材料的快速发展,有机电光调制器的研制取得了很大的进步。近来我们成功制备了衰减全反射型(ATR)聚合物波导电光调制器,此器件在 12 V 驱动电压下,可获得 60% 的高的调制效率<sup>[6,7]</sup>。为了进一步提高在光纤通讯网络中的传输效率,多通道聚合物电光调制器得以发展,Tomas 等<sup>[8]</sup>提出一种垂直集成的双通道器件。这种器件实际上是在同一衬底上分别制备两个单独的马赫-曾德尔(Mach-Zehnder)光强调制器,它的优点是调制带宽高,但是它存在着插入损耗大,制作工艺比较复杂的缺点。对多通道垂直集成的马赫-曾德尔调制器,一般来说,每一个马赫-曾德尔调制器需制备四层膜,双通道马赫-曾德尔调制器则需制备八到九层膜,这是非常困难的。Suntak 等<sup>[9]</sup>报道了在一个马赫-曾德尔调制器上依靠 16 对电极平行集成 16 个马赫-曾德尔电光聚合物调制器。但是由于它们精致的制作过程,因而制备高性能的马赫-曾德尔多通道电光调制器在工艺上有很大的困难。

本文在单通道聚合物波导电光调制器基础上,提出用分立的多电极代替单通道器件中的下电极构成多通道电光调制器,这种设计具有实现光强调制器阵列的潜力。实验中演示了两个通道同时并独立的调制。通过改变调制器的上电极设计,单通道调制器的调制带宽可达到 500 MHz。测得整个器件的插入损耗小于 1.5 dB。由于器件特有的结构,我们没有测量到两个通道间的串扰,所以双通道的调制器各个通道具有好的、统一的调制特性。由于器件采用热交联型聚合物材料作为波导层,所以器件具有优异的热稳定性,在 100 °C 经过 800 h 后,电光系数仍然保持初值的 88%。

## 2 设计和制作

本文所采用的双通道衰减全反射调制器的波导层是热交联型聚氨酯材料,它是由两个单体组成,如图 1 所示。图 1(a)是 4-N,N-2(2-羟乙基)-氨基-2',4'-二硝基-偶氮苯作为侧链型预聚物的生色分子结构<sup>[10]</sup>,图 1(b)是 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)的分子结构,它是合成三维结构聚氨酯的交联剂成分<sup>[11]</sup>。热交联是通过预聚物中羟基(OH)和交联剂中的氰酸酯(CNO)反应化学发生而形成三维结构。用示差扫描量热(DSC)方法测得侧链预

聚物和交联聚氨酯的玻璃化转变温度( $T_g$ )分别为 110 °C 和 170 °C。可见交联型聚合物  $T_g$  比较高,这显然是由于发生交联,三维结构产生给分子链带来了较强的刚性。

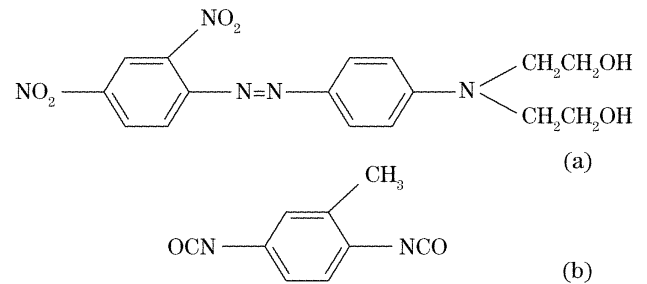


图 1 分子结构。(a)预聚物发色团的分子结构,(b)交联成分  
Fig. 1 Molecular structures of (a) the chromophore of the prepolymer and (b) the crosslinker

图 2 所示为双通道衰减全反射器调制器的结构图,它从上到下由高折射率棱镜(OHARA 公司提供)、银膜、电光聚合物薄膜(聚氨酯)、隔离层(PMMA)和下电极组成。与单通道调制器相比,本文所提出的双通道调制器是在波导覆盖层上用两个分立的电极代替单通道调制器中的下电极。当两束平行光以某一个同步角入射在调制器的上电极时,由于两个通道具有相同的波导结构,它们的耦合特性也相同。当施加两个不同的电信号在两对电极上时,泡克耳斯效应<sup>[12]</sup>会引起电光聚合物的折射率产生微小变化而使两束反射光强同时得到调制。

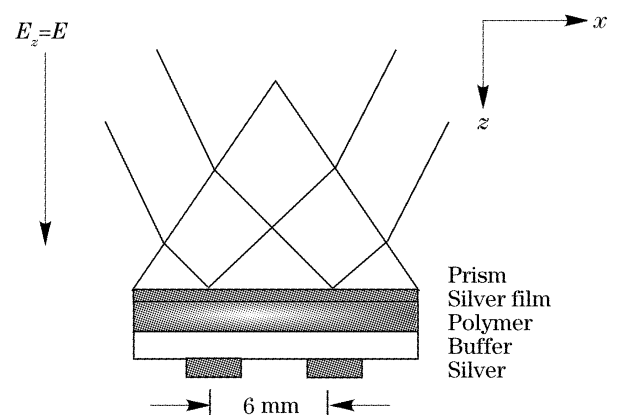


图 2 双通道聚合物波导电光调制器

Fig. 2 Schematic diagram of the double-channel attenuated total internal reflection modulator

器件的制备过程和文献<sup>[6,7]</sup>相同。在整个制备过程中必须注意以下 4 点:1)溶液的配制。侧链型预聚物粉末和交联剂(TDI)以 1 g/216  $\mu$ l 的比例溶于有机溶剂环己酮配制成 20% 的溶液,经过滤后用甩胶法涂膜,在室温经过 24 h 的真空烘焙去除溶剂,在银膜上制成约 3  $\mu$ m 厚的薄膜,用改进的 m-线方法测得薄膜折射率为 1.69。2)电晕极化的参

量。当薄膜加温到聚合物材料的  $T_g = 170\text{ }^\circ\text{C}$  时,在薄膜上方 1.5 cm 的针尖上施加 4.3 kV 的直流电压,极化电流小于  $3\text{ }\mu\text{A}$  使气体放电,经过 30 min 后,薄膜中的发色团不仅有效地取向,交联反应也同时完成。继续维持极化电场,冷却样品至室温,使发色团分子的取向被冻结于聚合物中。聚合物材料便对外呈现一定的光学各向异性,即具有了电光特性。

3) 用甩胶法在电光聚合物薄膜上制备  $2\text{ }\mu\text{m}$  厚,折射率为 1.49 的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜作为隔离层来保护电光薄膜。4) 利用金属模板在隔离层上制备两个分立的下电极,每个电极的宽度约 1.5 mm,电极之间的距离为 6 mm。制备的整个调制器的厚度大约为  $6\text{ }\mu\text{m}$ 。棱镜底面的尺寸为  $20\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 。以上所测得的折射率对应的激光波长为 832 nm。

对于整个器件的制作过程,我们还必须注意两个温度的处理。第一,电光聚合物薄膜的烘干温度。烘干温度必须低于材料的交联温度,这是由于过高

的烘干温度会引起交联反应而降低材料的极化效率。第二,隔离层薄膜的烘干温度。为了提高器件的长期稳定性,聚甲基丙烯酸甲酯薄膜必须在真空状态,保持室温烘干。

### 3 实验和结论

实验装置如图 3 所示。当一束由半导体激光器发出的波长为 832 nm 的激光,经过一个分束镜(BS),三个全反镜( $M_1, M_2, M_3$ )和一个偏振器后成为两束平行光入射于棱镜底面。两个探测器分别探测的反射光强随入射角的变化曲线即衰减全反射器谱,如图 4 所示。该谱线上每一个吸收峰对应于一个共振模式。由于吸收峰的宽度是器件损耗的灵敏函数,它决定器件的驱动电压<sup>[4]</sup>,因而我们选取峰半宽最小的  $\text{TM}_1$  模式作为器件的工作探针。如图 5 所示,器件的工作角选于线性较好的吸收峰  $\text{TM}_1$  下降沿的中点附近。

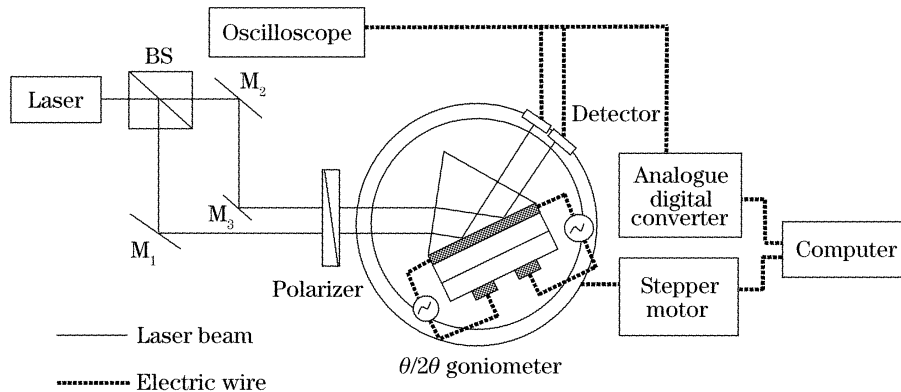


图 3 实验装置图

Fig. 3 Block diagram of the experimental setup

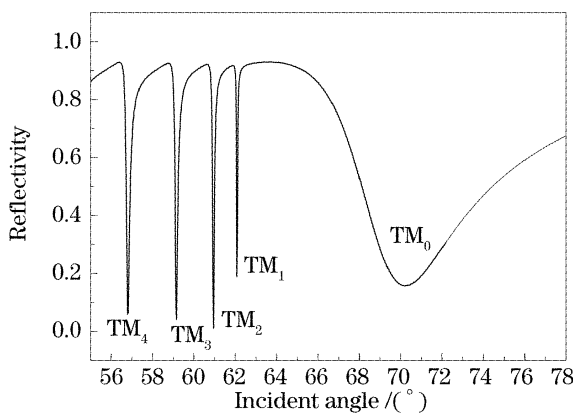


图 4 实验测得的衰减全反射器谱

Fig. 4 Experimental attenuated total reflection spectrum

根据衰减全反射原理,双通道衰减全反射器调制器的工作过程如下:首先双通道调制器放在  $\theta/2\theta$  的平台上,用步机马达带动转盘转动并停在光束 1

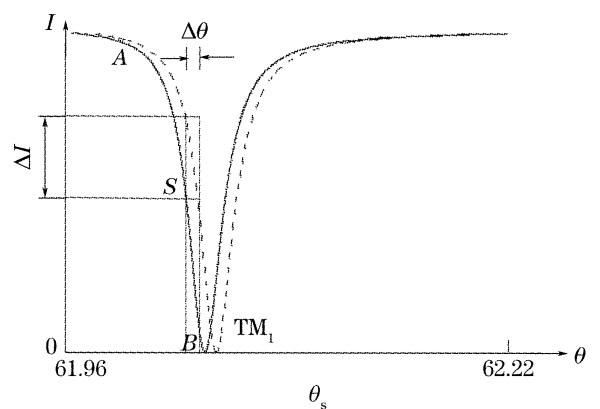


图 5 在电压作用下衰减全反射谱的移动

Fig. 5 Spectrum shift under applied electrical field 的  $\text{TM}_1$  模吸收峰的下沿中点处,光束 1 的工作角。然后保持  $\theta/2\theta$  转台不动并探测光束 2,若光束 2 不在其  $\text{TM}_1$  模式的下沿中点处,可微调反射镜

$M_3$  使光束 2 达到其工作角。然后在两对电极上同时施加各自的电信号,根据由于聚合物的电光效应就可以实现了双通道的同时调制。图 6 给出了工作电压 10 V 时的双通道调制器在频率 10 MHz 的调制结果,图 6(a)和图 6(b)分别是调制器通道 1 上施

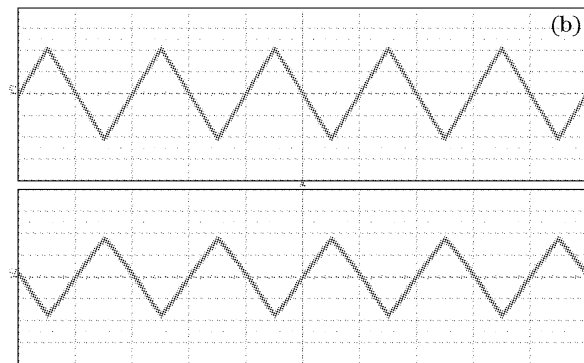
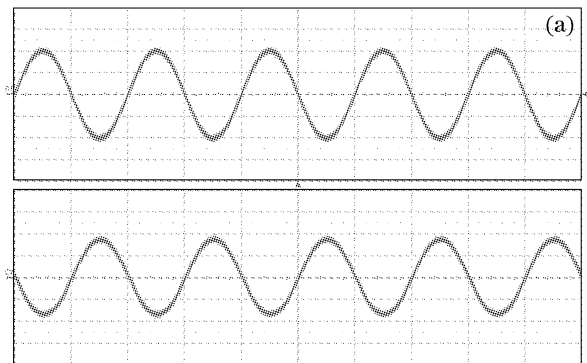


图 6 双通道调制器的调制结果。(a)和(b)分别是通道 1 和通道 2 上所加的电信号及调制光信号

Fig. 6 Oscilloscope traces of double-channel modulating voltage. (a) and (b) are voltage (upside) and modulated light signal (downside) at channel 1 and channel 2, respectively

本文还测试了双通道衰减全反射器调制器的其它性能。由于反射型器件不存在传输损耗,所以衰减全反射器调制器的整个插入损耗仅包括耦合损耗和额外损耗,在实验中我们测得整个调制器的插入损耗小于 1.5 dB。这种反射型调制器的带宽主要由上下电极之间的电容决定,改变上电极的结构和减小下电极的面积,则将进一步提高调制带宽。目前测到的单通道的调制器的 3 dB 带宽约为 500 MHz,如图 7 所示。

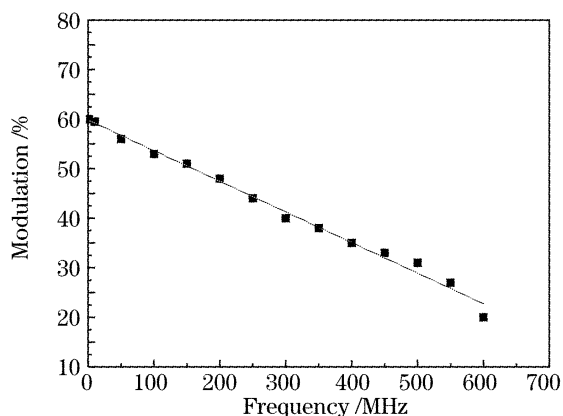


图 7 实验测得的衰减全反射器调制器的频率响应

Fig. 7 Frequency response of the optical intensity modulation of attenuated total reflection modulator measured

要实现多通道调制器的统一调制性能,各个通道间的串扰是一个重要的影响因素。在双通道衰减全反射器调制器中,由于聚合物薄膜的厚度仅为微米量级 ( $5 \mu\text{m}$ ),而通道之间的距离为毫米量级 (6 mm),所以这种结构不会引起两个通道之间电场的相互交迭,从而不会产生各通道之间的串扰。实

加的正弦波电信号及调制光信号和在通道 2 上施加的锯齿波电信号及调制光信号。根据图 6 中的调制信息和极化聚合物材料的电光系数的表达式<sup>[6]</sup>,在 832 nm 波长下,可得电光系数为 24.2 Pm/V。

验中我们也未测到两个通道间的串扰,所以图 6 给出了两个通道统一的调制特性。

制备的双通道衰减全反射器调制器也具有很好的长期稳定性能。图 8 显示了归一化的电光系数在室温和 100 °C 随时间的变化情况,在测量误差范围内,室温下,经过 1000 h 电光系数保持不变。在 100 °C 除了初期有小部分下降外,经 800 h 能保持初值的 88%。这是因为该聚氨酯有较高的玻璃点温度 ( $T_g = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 和高的交联度而限制了取向发色团的自由转动。

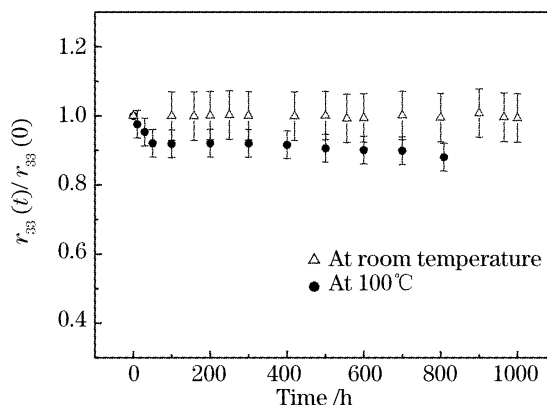


图 8 交联型聚氨酯在室温和 100 °C 的归一化电光系数的时间稳定性

Fig. 8 Temporal stabilities of the normalized electro-optic coefficient of the thermal cross-linking polyurethane at room temperature and 100 °C

## 4 结 论

在本文中,我们提出了用交联型聚氨酯集成双

通道衰减全反射型聚合物波导电光调制器。同时对调制器的性能进行了测试,测得器件有较小的插入损耗 1.5 dB,高的调制带宽 500 MHz,优异的热稳定性等等。这种电光调制器不仅具有制备方便、成本低廉的优势,而且有形成调制器阵列和多功能器件的潜力。预计可在光互联、集成光路以及无线光通信等领域获得广泛的应用。

### 参 考 文 献

- 1 Yang Jianyi, Jiang Xiaoqing, Wang Minghua. Study of polymer-based electrooptic modulators using contact poling [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(4): 422~425 (in Chinese)  
杨建义,江晓清,王明华. 采用接触式极化法研制有机聚合物电光波导调制器[J]. *光学学报*, 2003, **23**(4): 422~425
- 2 Zhang Daming, Chuai Xiaohong, Chen Kaixin *et al.*. An electrooptic modulator utilizing polar polymer film [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(2): 147~151 (in Chinese)  
张大明,揣晓红,陈开鑫等. 新型极化聚合物薄膜电光调制器研究[J]. *光学学报*, 2003, **23**(2): 147~151
- 3 Ashley P R, Tumolillo Jr. T A. Channel waveguides in electro-optic polymers using a photopolymer cladding technique [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**: 884~886
- 4 Teng C C. Traveling-wave polymeric optical intensity modulator with more than 40 GHz of 3-dB electrical bandwidth[J]. *Appl.*

- Phys. Lett.*, 1992, **60**: 1538~1540
- 5 Van Eck T E, Ticknor A J, Iyler R S *et al.*. Complementary optical tap fabricated in an electro-optic polymer waveguide[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**: 1588~1590
- 6 Jiang Y, Cao Z Q, Shen Q S *et al.*. Improved attenuated-total-reflection technique for measuring the electro-optic coefficients of nonlinear optical polymers[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2000, **17**: 805~808
- 7 Jiang Y, Cao Z Q, Chen G *et al.*. Low voltage electro-optic polymer modulator using attenuated total internal reflection[J]. *Optics & Laser Technology*, 2001, **33**: 417~420
- 8 Tumolillo Jr. T A, Paul R. Ashley. Multilevel registered polymeric Mach-Zehnder intensity modulator array[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**: 3068~3070
- 9 Suntak Park, Jung Jin Ju, Jung Yun Do *et al.*. 16-aryaded electrooptic polymer modulator[J]. *J. Photon Technol. Lett.*, 2004, **16**: 1834~1836
- 10 Shen Yuquan, Qiu Ling, Li Cao *et al.*. The second order nonlinear optical property of a series polyester containing push-pull azobenzene chromophore in their side chain[J]. *J. Materials Science*, 1999, **34**: 1513~1517
- 11 Chen Mai, Yu L, Dalton L R *et al.*. New polymers with large and stable second-order nonlinear optical effect [J]. *Macromolecules*, 1991, **24**: 5421~5428
- 12 D. Morichere, P.-A. Chollet, W. Fleming *et al.*. Electro-optic in two tolane side-chain nonlinear-optical polymers; comparison between measured coefficients and second-harmonic generation [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1993, **10**(10): 1894~1900

\*\*\*\*\*

## 征 订 启 事

第八届全国激光加工学术论文集——《中国激光》2007年增刊,将于2007年3月出版。论文集较全面地反映了近年来我国激光加工技术研究、应用和产业化的最新成果,包括激光连接(焊接、钎焊),激光去除(切割、打孔、清洗、抛光等),激光强化(合金化、熔覆、沉积等),激光制备新材料,激光快速成形与激光快速制造,激光复合加工技术,激光微纳米技术,激光加工新技术与新应用,激光加工过程检测与控制,新型激光器件与光加工系统等领域,作者来自于国内近40个大专院校、科研机构和企业。是广大激光加工领域工作者的非常有价值的参考资料。

论文集约400页,定价100元,进口雅光纸精印,光盘版定价80元,欢迎读者订阅。

联系人:高先生 电 话:021-69918253