

文章编号: 0253-2239(2010)05-1483-04

聚合物电光调制器的热稳定性研究

杨艳芳 徐 凯 何 英 韩小红

(上海大学理学院物理系, 上海 200444)

摘要 聚合物波导器件的稳定性是影响其实用化的一个关键问题。聚合物波导器件的热稳定性是由波导层(聚合物材料)的热稳定性决定的。采用侧链型和交联型聚氨酯材料分别制成波导电光调制器研究波导器件的热稳定性,热稳定性的判断依据是通过对聚合物调制器升温过程中测量器件的电光性能的变化。研究结果显示两种器件在常温时具有相同的电光性能,在器件升温过程中发现交联型聚氨酯调制器比侧链型聚氨酯调制器有优异的热稳定性。

关键词 光学器件;波导电光调制器;电光聚合物;电光系数;热稳定性

中图分类号 TN252 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103005.1483

Study of Thermal Stability of Polymer Electro-Optic Modulator

Yang Yanfang Xu Kai He Ying Han Xiaohong

(Department of Physics, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract Thermal stability of polymer waveguide devices is a key issue for their commercialization. Thermal stability of device is decided by thermal stability of waveguide layer (polymer). The thermally stable modulators using side-chain polyurethane and cross-linked polyurethane with same electro-optic (EO) coefficient property at room temperature have been investigated. The thermal stability is studied by measuring the change of EO coefficient of polymer modulator during ascending the curing temperature rise. The experimental results show that the cross-linked polyurethane presents a remarkably controlled significant improvement of thermal stability.

Key words optical devices; waveguide electro-optic modulator; electro-optic polymer; electro-optic coefficient; thermal stability

1 引 言

有机聚合物材料由于有着较大的非线性光学系数、低的介电常数、良好的光学透明性、加工性和超快的响应频率等优点,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^[1~5]。近年来,人们研究波导器件的重点主要放在如何提高器件的电光性能、在低的驱动电压下有高的调制带宽^[6~8]、如何提高器件的传输效率^[9,10]等方面的研究。除此之外聚合物波导器件在应用方面还存在一个非常重要的问题——聚合物材料具有良好的热稳定性是波导器件

实用化的要求。热稳定性基本上指的就是聚合物所含非线性光学发色团的稳定性,也就是要求聚合物材料极化后要有较小的弛豫^[11]。聚合物的极化温度一般选在玻璃化转变温度(T_g)附近,因而采用高的 T_g 的聚合物作为导波层来制备器件可以提高器件的热稳定性^[12]。另一种方法是在极化的过程中用光交联或热交联的方法固化分子的取向提高材料的稳定性^[13,14]。本文使用聚氨酯制备波导调制器,然后测量波导调制器在升温过程中聚合物材料的电光系数的变化来研究侧链型聚氨酯调制器和交联型聚氨酯调制器的热稳定性。

收稿日期: 2009-05-31; 收到修改稿日期: 2009-07-01

基金项目: 国家自然科学基金(10774099)、上海市青年基金科技启明星(08QA14030)、上海市科委(08JC1409701)、上海市重点学科建设项目(S30105)资助课题。

作者简介: 杨艳芳(1973—),女,博士,副教授,主要从事有机聚合物材料光学特性和光信息传输等方面的研究。

E-mail: vanyangzhaoyb@yahoo.com.cn

2 实验部分

2.1 聚合物制备

图 1 所示是聚氨酯材料的分子结构, 聚合物材料由中国科学院感光所沈玉全提供。其中图 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团分子结构^[15], 发色团分子中均含有两个活性 OH 基, 为下一步聚合成高分子提供条件。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^[16]。将 4-N,N-di(2-羟乙基)-氨基-2',4'-二硝基-偶氮苯极性发色团合成的聚合物

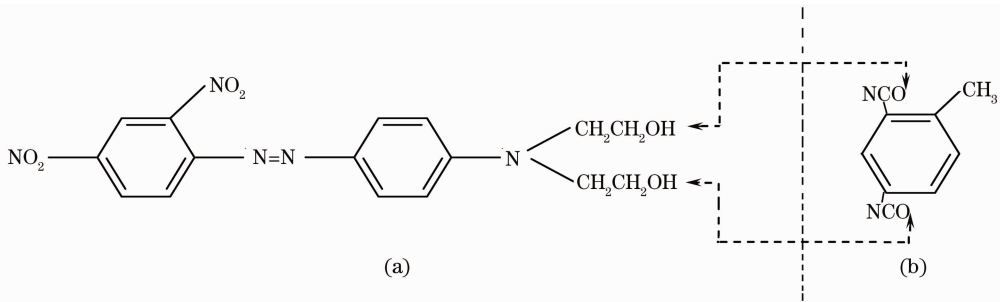


图 1 分子结构:(a)侧链型预聚物发色团分子和(b)交联剂 TDI

Fig. 1 Molecular structures of (a) chromophore of the side-chain prepolymer and (b) crosslinker TDI

2.2 调制器制备

图 2 为衰减全反射调制器的结构图, 该多层波导结构从上到下由高折射率棱镜 (OHARA 公司提供, 型号 S-NPH2, $n_1 = 1.8876$)、金膜 ($\epsilon_2 = -30 + 2i$)、电光聚合物薄膜 (聚氨酯)、隔离层 (聚甲基丙烯酸酯 PMMA, $n_4 = 1.49$) 和下电极 (金膜), 以上折射率对应的激光波长为 832 nm。

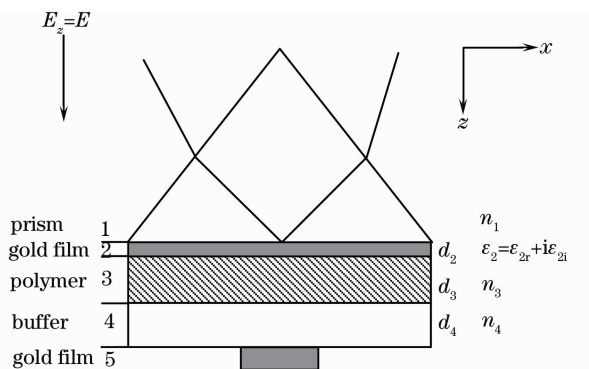


图 2 聚合物波导电光调制器的结构图

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

器件的制备过程和文献^[6, 18]基本相同, 但制备侧链型和交联型聚氨酯波导调制器过程有三点需特别注意 (即制备过程的不同之处)。1) 薄膜固化温度。将配置好的 A 和 B 聚氨酯溶液用甩胶法涂膜

溶于干燥重蒸的环己酮中, 充分搅拌后配制成质量分数为 20% 左右的溶液, 然后将溶液分成两份 (命名 A 和 B), 在 B 份中再加入一定量重蒸的 TDI, 控制质量比 $m(\text{OH}):m(\text{NCO})=1$ 。A-侧链型聚氨酯溶液, B-交联型聚氨酯溶液, 交联是在极化过程中通过预聚物中羟基 (OH) 和交联剂中的氰酸酯 (CNO) 反应化学发生而形成三维结构。用示差扫描量热法 (DSC) 方法^[17] 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。两种材料的 T_g 的差别预示了交联型比侧链型材料有较好的热稳定性。

于镀有相同厚度金膜的两个棱镜底面, 在室温经过 12 h 的真空烘焙去除溶剂, 为了进一步固化薄膜需要对其加烘干温度, 对 B 溶液旋涂的薄膜加温需特别注意: 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材料先交联而降低材料的极化效率。用改进的 m-线方法测得 A 和 B 薄膜在 832 nm 波长下的折射率均为 1.69, 厚度约为 $3 \mu\text{m}$ ^[19]。2) 电晕极化的参数。由于两种材料的玻璃化转变温度不同, 极化参数必然不同, 两种材料的极化参数如图 3 所示。侧链型聚氨酯材料的极化只需将薄膜加温到材料的 T_g 为 110 °C 时, 在薄膜上

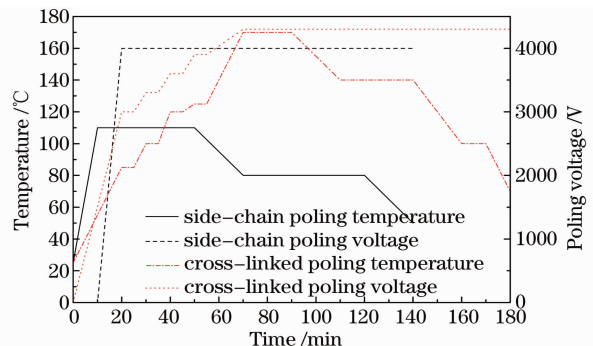


图 3 侧链型和交联型聚氨酯材料的极化参数

Fig. 3 Poling parameters for side-chain polyurethane and cross-linking polyurethane

方施加直流电压 4000 V, 经过 30 min 后薄膜中的发色团就有效地取向, 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, 聚合物材料具有了电光特性。交联型聚氨酯材料的极化必须从交联温度 85 °C 开始呈梯状一边升温^[20], 一边慢慢加电压, 直到升温至材料的玻璃化转变温度 170 °C, 加电压 4300 V 经过 20 min 后, 维持极化电场, 冷却样品至室温冻结发色团分子的取向。3) 隔离层薄膜的烘干温度。为了提高器件的长期稳定性, 特别是侧链型聚氨酯调制器, PMMA 薄膜必须在真空状态下保持室温烘干。

2.3 参数测量

由波导调制器的结构可知, 调制器的性能参数主要由波导层(电光聚合物)决定, 所以研究波导调制器的热稳定性就是研究极化聚合物材料的热稳定性, 极化聚合物热稳定性的估测有两种方法。一种是短期的热稳定性, 在极化过程中监测光信号随温度上升的变化, 在某一个温度时, 由于极化聚合物分子取向的热弛豫, 光信号开始下降, 这也是实时监测聚合物极化过程的方法。另一种是长期的热稳定性, 将极化聚合物样品放入一定温度的烘箱焙烤一个月以上, 测量其过程中电光系数的变化。研究聚合物调制器的热稳定性, 首先要测量聚合物材料的电光系数。采用文献[15]中测量聚合物材料电光系数的方法测量室温下两种材料在 TM 偏振、832 nm 波长、驱动电压 20 V 时的电光系数相同, 值均为 $\gamma_{33} = 42.5 \text{ pm/V}$, 两者电光系数相同是因为两种材料的发色团相同。

3 实验结果与讨论

在研究聚合物波导器件的长期热稳定性时, 测量其中某一个参数要保证其它参数相同。即聚合物调制器放入烘箱焙烤后测量器件在不同时间的电光性能时, 一定要保证所加电压的频率及电压值相同。图 4 给出两种材料制备的调制器在 80 °C 的烘箱烘烤 800 h 中间两种材料的电光系数随时间的变化, 相对交联型(cross-linked)聚氨酯材料来说, 侧链型(side-chain)聚氨酯材料没有发生交联。在测量误差范围内, 侧链型材料的电光系数在初期就有明显的衰减, 30 h 就下降到初值的 20%, 其后下降的速度变为缓慢, 800 h 后仅为初值的 10%, 而交联型材料的电光系数在 80 °C 除了初期有小部分衰减, 经 800 h 后仍能保持初值的 88%。如果进一步提高温

度, 侧链型波导器件的电光性会很快地完全消失。甚至在室温器件的电光性也会衰减, 所以用侧链型聚氨酯制备的调制器工作的寿命非常短。图 4 中明显看出热交联可极大提高聚合物材料的热稳定性, 从而提高了波导器件的热稳定性, 这是因为交联型材料相对侧链型材料有较高的玻璃化转变温度 T_g 和高的交联度, 从而限制了取向发色团的自由转动。图 5 显示了交联型材料在室温、80 °C, 100 °C, 120 °C 和 150 °C 时归一化电光系数随时间的变化情况。极化聚氨酯材料的电光系数在室温根本不会衰减, 即使在 80 °C 和 100 °C 时, 经 800 h 后电光系数也仅有 12% 和 15% 的衰减。甚至在 120 °C 时, 尽管电光系数衰减较快, 但是衰减仅发生在开始阶段, 其后的衰减变得相当慢, 经 350 h 后电光系数还保有初值的 30%。进一步提高温度, 在 150 °C 时, 交联型材料的电光性也会快速完全消失。上述结果表明交联型聚氨酯电光调制器工作的寿命非常长, 可长期工作在 100 °C 的高温环境中, 甚至 120 °C。

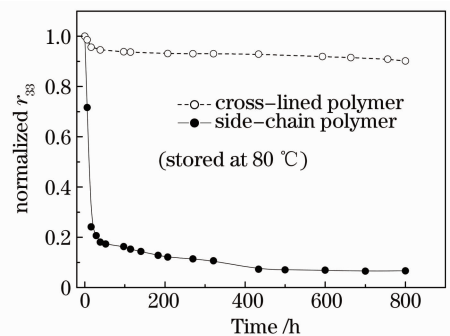


图 4 侧链型和交联型的聚氨酯在 80 °C 的归一化电光系数随时间的变化

Fig. 4 Normalized electro-optic coefficient of the side-chain and cross-linked poled polyurethane at 80 °C with time

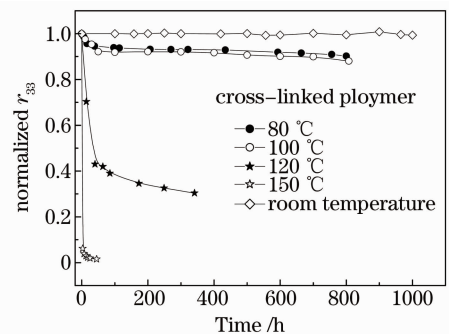


图 5 交联型极化聚氨酯电光系数在不同温度随时间的变化
Fig. 5 Long-term thermal stabilities of electro-optic coefficient of the cross-linked poled polyurethane at different temperature with time

4 结 论

通过制备聚合物调制器后测量聚合物材料的电光系数研究了侧链型和交联型聚氨酯两种波导调制器的热稳定性。研究结果显示交联型聚氨酯波导器件的电光性能在 80 °C 和 100 °C 经 800 h 仅有 12% 和 15% 的衰减,甚至在 120 °C 时也能工作。表明交联极大提高了聚合物波导调制器的热稳定性,这是由于器件导波层材料发生交联,三维结构产生给分子链带来了较强的刚性。

参 考 文 献

- 1 P. R. Ashley, Jr. T. A. Tumolillo. Channel waveguides in electro-optic polymers using a photopolymer cladding technique [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(9): 884~886
- 2 C. C. Teng. Traveling-wave polymeric optical intensity modulator with more than 40 GHz of 3 dB electrical bandwidth [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(13): 1538~1540
- 3 T. E. Van Eck, A. J. Ticknor, R. S. Lytel *et al.*. Complementary optical tap fabricated in an electro-optic polymer waveguide [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(15): 1588~1590
- 4 Wu Yonghong, Hu Guohua, Cui Yiping. Coupling-based electro-optic polymer variable optical attenuator using three waveguides [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(9): 1397~1399
吴永红,胡国华,崔一平. 基于三波导耦合的聚合物电光可调光衰减器[J]. *光学学报*, 2006, **26**(9): 1397~1399
- 5 Wang Zhi, Zhang Jinlei, Meng Qingwen. Effect of the electrodes in electro-optic polymer modulator on waveguide characteristics [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(3): 379~382
王 智,张金磊,孟庆文. 光纤聚合物电光调制器电极对波导特性的影响[J]. *中国激光*, 2007, **34**(3): 379~382
- 6 Y. Jiang, Z. Q. Cao, G. Chen *et al.*. Low voltage electro-optic polymer modulator using attenuated total internal reflection [J]. *Opt. & Laser Technol.*, 2001, **33**(6): 417~420
- 7 Yongqiang Shi, Cheng Zhang, Hua Zhang *et al.*. Low (Sub-1-Volt) half-wave voltage polymeric electro-optic modulators achieved by controlling chromophore shape [J]. *Science*, 2000, **288**(5463): 119~122
- 8 Y. Enami, C. T. DeRose, C. Loychik *et al.*. Low half-wave voltage and high electro-optic effect in hybrid polymer/sol-gel waveguide modulators [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(14): 143506
- 9 Jr. T. A. Tumolillo, Paul R. Ashley. Multilevel registered polymeric Mach-Zehnder intensity modulator array [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**(24): 3068~3070
- 10 Y. F. Yang, Y. Jie, Z. Q. Cao *et al.*. Fabrication and characteristics of thermal crosslinking polyurethane integrated double-channel electro-optic modulator [J]. *Opt. & Laser Technol.*, 2007, **39**(5): 1008~1013
- 11 Michael P. C. Conrad, Molly S. Schoichet. Synthesis and thermal stability of hybrid fluorosilicone polymers [J]. *Polymer*, 2007, **48**(18): 5233~5240
- 12 A. Belardini, L. Dominici, M. C. Larciprete *et al.*. Enhanced stability of the second order optical properties of high T_g fluorinated electro-optic copolymer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(23): 231110
- 13 Y. H. Kuo, Jingdong Luo, W. H. Steier *et al.*. Enhanced thermal stability of electrooptic polymer modulators using the Diels-Alder crosslinkable polymer [J]. *IEEE Photon Technol Lett.*, 2006, **18**(1~4): 175~177
- 14 A. Apostoluk, J. M. Nunzi, V. Boucher *et al.*. Permanent light-induced polar orientation via all-optical poling and photothermal cross-linking in a polymer thin film [J]. *Opt. Commun.*, 2006, **260**(2): 708~711
- 15 Shen Yuquan, Qiu Ling, Li Zao *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**(7): 1513~1517
- 16 Mai Chen, L Yu, L. R. Dalton *et al.*. New polymers with large and stable second-order nonlinear optical effect [J]. *Macromolecules*, 1991, **24**(19): 5421~5428
- 17 Qiu Fengxian, Xu Hongliang, Yang Dongya *et al.*. Synthesis and research of photo chromism based on side-polyimide containing azobenzene group [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4): 525~529
邱凤仙,徐红良,杨冬亚等. 含偶氮苯侧链型聚酰亚胺的合成及光致变色性能[J]. *中国激光*, 2007, **34**(4): 525~529
- 18 Y. Jiang, Z. Q. Cao, Q. S. Shen *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**(5): 805~808
- 19 Cao Zhuangqi. *Guided Wave Optics* [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2007. 96~102
曹庄琪. *导波光学* [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2007. 96~102
- 20 Yang Yanfang, Yin Jie, Yuan Wen *et al.*. Crosslinking temperature determination of crosslinkable polyurethane using optical intensity attenuation method [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(3): 410~413
杨艳芳,印 杰,袁 文等. 用光强衰减方法测量交联型聚氨酯甲酯酸的交联温度[J]. *光学学报*, 2007, **27**(3): 410~413