

文章编号:1004-4213(2011)04-0561-4

# 基于 KH560 修饰的有机/无机杂化材料电光波导制备

王希斌<sup>a</sup>, 曹子谏<sup>a</sup>, 靳琳<sup>a</sup>, 任殿福<sup>b</sup>, 张大明<sup>a</sup>

(吉林大学 a. 电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点联合实验室吉林大学实验区; b. 化学学院, 长春 130012)

**摘 要:**利用溶胶-凝胶法制备了硅烷偶联剂 KH560 修饰的有机/无机杂化电光材料, 分析了 KH560 的水解缩合的反应机理. 对制备好的电光薄膜进行了表面形貌、折射率和电光特性的表征, 并用反射法测量得出了该材料的电光系数为 3.5 pm/V. 针对这种材料柔韧的特性, 设计了上加载条形电光波导, 并利用 Opti-BPM 软件模拟了二维和三维光场. 摸索了其制备的加工工艺, 制备了该结构的光波导, 最后得到了这种波导的近场输出.

**关键词:**溶胶—凝胶法; 有机/无机杂化材料; 电光效应; 加载条形光波导

中图分类号: TN814

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20114004.0561

## 0 引言

近年来, 随着光纤通讯技术的迅速发展, 新技术和新器件不断涌现, 以适应当今信息传输网络的新要求. 高速电光调制器、电光开关<sup>[1]</sup>是光纤通信系统中最为关键的器件之一, 近年来在国际上被广泛研究, 并取得了一定的进展.

随着人们对光电子器件性能指标要求的不断提高, 用于制作这些器件的材料也在不断地更新, 由最初的无机材料发展到最新的有机聚合物材料. 聚合物材料以其自身特有的优势吸引了国内外研究学者的目光, 成为近年来的研究热点. 与无机电光材料相比, 极化聚合物电光材料具有电光系数大、响应速度快、传输损耗小、折射率易调整等优点<sup>[2]</sup>. 目前, 有机聚合物材料在发光器件、光波导调制器、光波导开关等电光器件中均有应用, 并取得了十分可喜的进展<sup>[3]</sup>. 研制聚合物电光调制器、电光开关, 一般从材料合成和波导结构设计入手. 1997 年 Dalton 的研究小组以及他们在器件方面的合作者在非线性聚合物电光材料以及利用所研究的材料研制电光调制器件方面取得了重大的进展, 研制出了调制频率高达 110 GHz 的电光调制器; 2000 年, TANCAN 公司的 Y. Q. Shi 等人在 Science 上撰文, 报道了半波电压低到 0.8 V 的电光聚合物调制器; 2002 年, Bell 实验室的 M. Lee 等人在 Science 上又报道了带宽在 150 GHz 以上的聚合物电光调制器, 并且声称在

1.6 THz 的调制频率时也观测到了调制信号; 2008 年亚利桑那大学的 Y. Enami 和 D. Mathine 等人制备的溶胶凝胶聚合物杂化材料横向锥形 M-Z 电光调制器, 利用杂化材料制作成的锥形结构作为波导分支和相互作用区, 在 1550 nm 波长的信号光下半波电压为 1.8 V, 插入损耗为 13.7 dB<sup>[4-6]</sup>.

本文利用溶胶-凝胶法制备了硅烷偶联剂 KH560 修饰的有机/无机杂化电光材料<sup>[7]</sup>, 克服了纯无机材料薄膜易开裂的缺点, 并针对这种材料较薄且柔韧的特性, 设计并制备了上加载条形电光波导, 最后对这种结构波导的近场输出特性进行了测试.

## 1 电光材料制备及表征

有机/无机杂化材料是一种分散均匀的多相材料, 它兼顾有机材料的高 nonlinear optical(NLO)活性和无机材料的热稳定性、优良光学特性. 本文以  $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲基硅烷(KH560)为硅源, 以酞酸丁酯(TBOT)为 Ti 源, 采用溶胶—凝胶法, 水解缩合反应生成三维的网络结构, 将生色团分子 Disperse Red 1(DR1)限制在  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ <sup>[8]</sup> 网格中, 进而合成热稳定性较好有机/无机杂化电光材料.

极化聚合物薄膜的制备过程如图 1, 首先将 DR1、KH560、乙醇、TBOT 按比例配好, 装入反应容器中, 在 40 °C 下用磁力搅拌器搅 10 min 使其均

**基金项目:**国家自然科学基金(No. 61077041、No. 60807029)、吉林省科技发展计划项目(No. 20090352、No. 20100174)、吉林大学基本科研业务费专项资金项目(No. 200810028、No. 200905005)和集成光电子学国家重点联合实验室开放课题(No. IOSK L-KF KT-11)资助

**第一作者:**王希斌(1984—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为极化聚合物电光开关. Email: wangxb08@mails.jlu.edu.cn

**导师(通讯作者):**张大明(1970—), 男, 教授, 主要研究方向为光开关、高速率激光器及 PLC. Email: zhangdm@jlu.edu.cn

**收稿日期:**2010-08-31; **修回日期:**2010-11-26

匀,然后向混合液中滴加配好的酸水溶液,并用磁力搅拌器搅拌 40 min. 整个体系的摩尔比为 DR1 : KH560 : TBOT : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH : H<sub>2</sub>O : HCl = 0.02 : 0.5 : 0.5 : 1 : 3.8 : 1. 待反应完成后,将溶胶溶液经过 0.22 μm 的有机滤膜旋转涂覆在清洗干净的 ITO 玻璃表面,然后放入 80 °C 烘箱中烘 2 h,进行预固化.

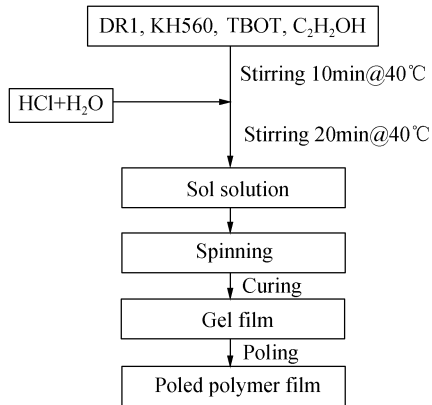


图 1 极化聚合物薄膜制备流程

Fig. 1 The preparation process of poled polymer thin film

由于 KH560 引入的有机相,增加了纯 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 无机网络的柔性成分,进而使得制备的薄膜不再出现因应力作用造成的开裂现象,同时也增加了薄膜的厚度. 图 2 为制得的薄膜的原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 三维形貌照片,从原子力显微镜照片分析,薄膜表面的平均粗糙度仅为 1.05 nm,薄膜表面形貌良好. 我们用椭偏仪测量了上述比例的杂化材料的折射率为 1.598 1,另外,本文还测量了材料在 TBOT 不同含量下的折射率,图 3 为利用椭偏仪测得的杂化材料的折射率随 TBOT 含量变化的曲线. 从图中可以看出,通过调节 TBOT 的含量,杂化材料的折射率的调节范围很大,可用于制备不同折射率差的电光波导.

对制备好的薄膜,本文采用电晕极化<sup>[9]</sup>的方法进行极化. 然后用反射法测得薄膜的电光系数为 3.5 pm/V@1 310 nm.

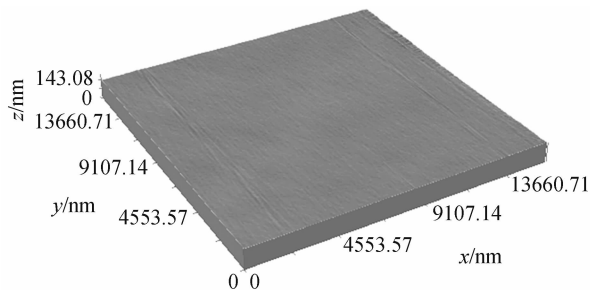


图 2 电光薄膜的原子力显微镜三维形貌图

Fig. 2 AFM 3D micrograph image of electro-optic film

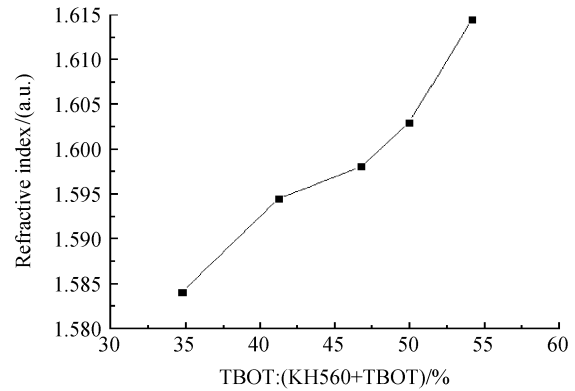
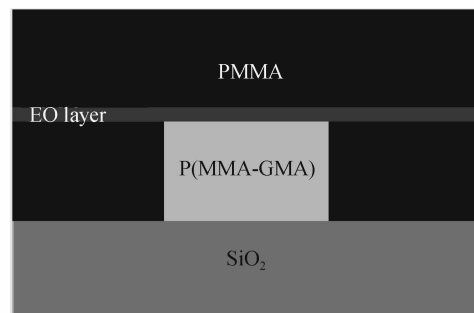


图 3 杂化材料折射率随 TBOT 摩尔含量的变化曲线

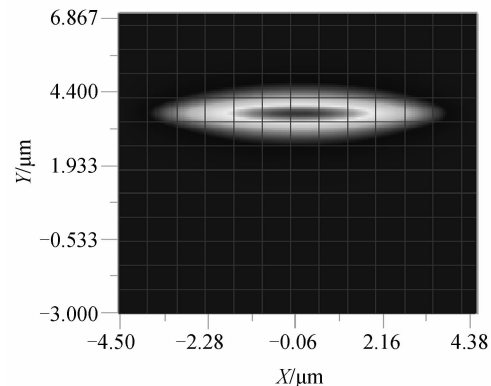
Fig. 3 The curves of refractive index of hybrid material versus the molar concentration of TBOT

## 2 波导设计及制备

结合本文所配置的 KH560 修饰的有机/无机杂化材料,因为它克服了以往出现的薄膜容易开裂的问题,并且折射率可调,设计了上加载条形电光波导结构. 以 SiO<sub>2</sub> 为下包层,以 P(MMA-GMA) 为引导芯层,杂化材料做电光层,最后再旋涂 PMMA 做上包层. 图 4(a) 为器件的结构图,采用 SiO<sub>2</sub> 作为衬底,有机/无机杂化材料作为平板波导,其厚度为 1 μm;引导芯层的宽为 4 μm,高为 4 μm;上包层的厚度为 3 μm. 图 4(b) 和 (c) 分别为利用 Opti-BPM 软件模拟的波导二维光场和三维光场分布图.



(a) The structure of upper strip-loaded waveguide



(b) Two-dimensional optical field distribution

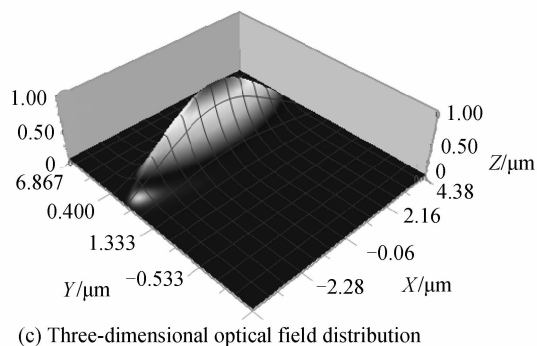


图 4 器件结构以及利用 Opti-BPM 软件模拟的波导二维和三维光场

Fig. 4 Structure of upper strip-loaded waveguide, two-dimensional and three-dimensional optical field distribution

从图中可以看出,光场被很好地限制在电光层和引导芯层之内,并且光场的最大值和大部分光场都分布在电光层内。

利用所制备的杂化材料,摸索了制备上加载条形电光波导的工艺.首先清洗长有  $\text{SiO}_2$  的硅衬底,然后在清洁干燥的衬底上旋涂芯层,在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  下固化  $2.5\text{ h}$ ,得到厚度为  $4\text{ }\mu\text{m}$  的薄膜.用真空蒸镀的方法在芯层表面形成一层厚度为  $70\sim 100\text{ nm}$  的铝膜,然后旋涂 BP212 光刻胶,进行光刻,并利用湿法腐蚀在铝膜上得到波导图形,再进行 ICP 刻蚀,形成引导芯层矩形波导,去掉铝膜后,旋涂并固化上包层.然后再有 ICP 刻蚀的方法刻蚀掉矩形波导上面的包层.接下来旋涂并固化我们制备的 KH560 修饰的有机/无机杂化电光材料,最后旋涂并固化上包层.这样就制作完成了上加载条形电光波导。

扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 是表征波导形貌的常用工具.它是利用细聚焦电子束在样品表面扫描时激发出的各种物理信号来调制成像的.这种表征方法观察波导侧壁的形貌非常直观.图 5 给出了 ICP 刻蚀工艺后得到的 M-Z 光波导的直波导部分的扫描电子显微镜照片.由 SEM 照片可以明显看出,刻蚀后的引导芯层表面平整,侧壁陡直。

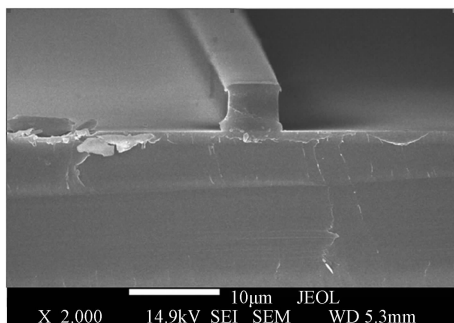


图 5 脊形波导的 SEM 照片  
Fig. 5 SEM of the ridge waveguide

### 3 测试结果

本文采用光纤与波导直接耦合的方法对器件进行了测试.图 6 为本文搭建的光波导测试系统示意图.波导的输入输出端为自然解理面.波长为  $1550\text{ nm}$  的红外激光束经由单模光纤直接耦合进输入波导,输出端经  $160$  倍透镜聚焦成像于红外摄像机的接收端,并显示在监视器上,得到了图 7 的 Mach-Zehnder(M-Z)型光波导的近场输出光斑,红外激光器的输出功率为  $0.3\text{ mW}$ .

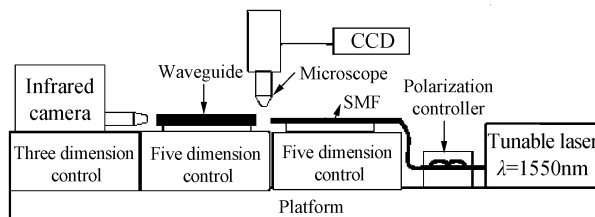


图 6 波导测试系统  
Fig. 6 Diagram of waveguide test system



图 7 M-Z 型波导近场输出光斑  
Fig. 7 Output near-field spot of M-Z waveguide

从图中可以明显看出,光斑清晰.并且从图中也可以看出,波导对光场有了很好的限制,因此,这种材料可用于制备电光调制器、电光开关等电光器件,具有广阔的应用前景。

### 4 结论

用溶胶-凝胶法制备了 KH560 修饰的有机/无机杂化电光材料.对制备好的电光薄膜进行了表面形貌、折射率和电光特性的表征,并用反射法测量了该材料的电光系数约为  $3.5\text{ pm/V}$ .根据材料柔韧的特性设计并制备了工作波长为  $1550\text{ nm}$  的上加载条形电光波导,并对这种结构波导的近场输出特性进行了测试。

#### 参考文献

- [1] ENAMI Y, MATHINE D, DEROSE C T, *et al.* Hybrid electro-optic polymer /sol-gel waveguide directional coupler switches[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **94**(21): 213513-1-213513-3.
- [2] CHEN H, CHEN B, HUANG D, *et al.* Broadband and electro-optic polymer modulators with high electro-optic activity and low poling induced optical loss[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, **93**(4): 043507-1-043507-3.
- [3] ENAMI Y, MATHINE D, DEROSE C T, *et al.* Hybrid cross-linkable polymer/sol-gel waveguide modulators with 0.

- 65V halfwave voltage at 1 550 nm[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **91**(9): 093505-1-093505-3.
- [4] SHI Y, ZHANG C, ZHANG H, *et al.* Low (Sub-1-Volt) halfwave voltage polymeric electro-optic modulators achieved by controlling chromophore shape[J]. *Science*, 2000, **288**(7): 119-122.
- [5] LEE M, KATZ Howard E, ERBEN Christoph, *et al.* Broadband modulation of light by using an electro-optic polymer[J]. *Science*, 2002, **298**(15): 1401-1403.
- [6] ENAMI Y, MATHINE D, DEROSE C T, *et al.* Transversely tapered hybrid electro-optic polymer/sol-gel Mach-Zehnder waveguide modulators[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, **92**(19): 193508-1-193508-3.
- [7] PAN Chun-yue, GAO Jin-huan, ZHANG Qian, *et al.* Preparation and properties PEO/LiClO<sub>4</sub>/KH560-SiO<sub>2</sub> composite polymer electrolyte by sol-gel composite-in-situ method[J]. *J Cent South Univ Technol*, 2008, **15**: 295-300.
- [8] GOUDKET H, CANVA M, LEVY Y, *et al.* Temperature dependence of second-order nonlinear relaxation of a poled chromophore-doped sol-gel material[J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, **90**(12): 6044-6047.
- [9] WONG K Y, QISHUN Shen. Effects of physical aging on the relaxation of poled nonlinear optical polymers[J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, **86**(6): 2953-2958.

## Preparation of Electro-Optic Waveguide Based on KH560 Modified Organic/Inorganic Hybrid Materials

WANG Xi-bin<sup>a</sup>, CAO Zi-jian<sup>a</sup>, JIN Lin<sup>a</sup>, REN Dian-fu<sup>b</sup>, ZHANG Da-ming<sup>a</sup>

(a. State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering;

b. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract:** A kind of silane coupling agent KH560-based organic / inorganic hybrid electro-optic (E-O) material was synthesized by Sol-Gel method. The reaction mechanism of hydrolysis and condensation of KH560 in the case of hydrochloric acid as a catalyst was analysed. Then the surface morphology, refractive index and E-O properties of the thin films were characterized by means of atomic force microscopy (AFM), ellipsometry, and simple reflection method. At last, the poled polymer films with good shape and alterable refractive index were obtained. The E-O coefficient was measured to be 3.5 pm/V @1 310 nm wavelength based on the simple reflection method. According to the flexibility of this material, the structure of the strip-loaded waveguide was designed. And the two-dimensional and three-dimensional light fields were also simulated by the Opti-BPM software. After exploring the processing technology, the fabrication of the waveguide with strip-loaded structure was completed. Finally the near-field images of this waveguide were obtained.

**Key words:** Sol-Gel method; Organic/inorganic hybrid material; Electro-optic effect; Strip-loaded waveguide