

二阶非线性光学聚合物光波导与器件的现状与问题*

叶成 朱培旺 王鹏 吴伟 冯知明

(中国科学院化学研究所有机固体开放实验室 北京 100080)

摘要 介绍了二阶非线性光学聚合物材料及波导在电光调制方面应用的基本要求、优点和主要进展以及我们实验室的一些结果,文中还简单讨论了目前尚存在的问题和可能的解决途径。

关键词 极化聚合物,光波导,电光调制器件

STATUS AND PROBLEMS OF SECOND ORDER NONLINEAR OPTICAL POLYMER WAVEGUIDES AND DEVICES

YE Cheng ZHU Pei Wang WANG Peng WU Wei FENG Zhi Ming
(Organic Solids Laboratory, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The materials requirements, advantages and development of second order nonlinear optical polymers and waveguides for electro optical applications are discussed. Certain results obtained in our laboratory are reviewed with respect to these requirements, along with the needs for future research.

Key words poled polymer, waveguide, electro optical modulator

1 引言

通过电或全光手段来调控光和用混频来调谐激光的波长,就可构成诸如混频、调制、开关、逻辑、存储和限幅等一系列光信息处理的关键元器件。这些元器件除了高容量外,最突出的优点在于其速度。光子过程的开关速度为 10^{12} Hz,明显大于电子开关的 10^{10} Hz。这些应用的共同基本要求是制作这些器件的材料必须具有大的光学非线性。因此,有机材料已成为非线性器件应用的重要目标材料^[1]。70年代下半期,有机非线性光学分子工程原理的确立,把这一领域的研究工作从广泛随机探索推向了有目的分子设计阶段,尤其是80年代初关于极化聚合物(即在高压电场下,使无定形的聚合物薄膜材料中的非线性活性生色团的偶极取向,形成满足显示宏观二阶非线性光学响应要求的统计非中心对称有序结构)观念的提出和成功实施,以及1987年前后极化聚合物电光调制实验室原型器件的问世,更把工作大大推进了一步。据此,科学家们多次预言,以极化聚合物薄膜材料为基础的波导结构非线性光学器件(如电光波导调制器件等)将可能率先实现商品化^[2]。本文以材料研究的进展和存在的问题为重点

来讨论它们在光电子领域的未来前景。

2 聚合物集成电光波导器件对材料的基本要求^[3]

在集成电光器件(包括通信和信息处理中的光信号高速调制与开关)中,约束在波导中的光信号为外电场所调制。器件的工作是基于材料的线性电光效应,构成这些器件的材料折光指数必须可为电场所迅速(<1 ns)改变,且通过电光导波区时诱导的相移 $\Delta\phi$ 为 π 。对光通信应用而言,感兴趣的波长是半导体激光的工作波长(约800或1300—1550 nm)。当假定器件长度为1 cm(对集成芯片希望为1 mm),调制场为5 V/ μ m,且传输距离为吸收或散射所限制(一般传输损耗在1 dB以下)时,要求材料的电光品质因数为:

$$n^3 r/a \geq 2 \times 10^2 \text{ pm/V} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ 或 } \chi^{(2)}/na \geq 5 \times 10^{-7} \text{ esu} \cdot \text{cm}^{-1} (1 \text{ pm/V} = 2.387 \times 10^{-9} \text{ esu})$$

电光器件必须在高频下调制以与光纤通信的带宽要求相适应,例如传输高质量的视频图像就要求

* 国家自然科学基金和国家“八六三”高科技计划资助项目
1999-03-25收到初稿,1999-04-21修回

调制带宽 f 为 GHz 量级.为减小器件电容,要求 $f \geq 10$ GHz 时材料介电常数 ϵ 最大不能大于 10.此外,为避免光场与调制场之间的相速失配,其光频下的折光指数应满足 $n(\omega) \cong \epsilon^{1/2}(\omega_0)$ (ω_0 为调制频率).显然,对 ϵ 和 n 的这些要求,有机聚合物是很容易达到的.

集成电光器件的功率一般为每平方毫米截面上几十 mW 量级,这就要求材料的光损伤阈值必须大于 1 MW/cm^2 .因此在材料选择和器件结构设计时还应充分考虑在此功率密度下热诱导折光指数变化的影响.

材料品质因数的表达式是随材料的形态和应用方式而不同的.极化聚合物可以用一维刚性取向气体模型来描述,在对相应参数作了粗略近似后,要求分子品质因数 $m f_M \mu \beta \geq 500 \times 10^{-48} \text{ esu}$, 其中的 m 是说明分子的偶极矩 μ [单位为 D (德拜) $= 10^{-18} \text{ esu}$]和一阶超极化率 β (单位为 10^{-30} esu) 在净偶极方向上投影的有效偶极数, f_M 是表征极化聚合物电场极化诱导平均取向的一个因子,其值在 1 至 5 之间.也就是说分子的 $\mu \beta$ 点积应为熟悉的有机非线性分子对硝基苯胺值的 5 倍以上.

3 聚合物器件的优势

迄今,作为电光调制器主要材料的铌酸锂晶体由于受高质量单晶生长、电光系数以及材料的某些本征性质的制约,难以实现大规模商业应用.比如,铌酸锂晶体的介电常数高达 28,使调制器的本征带宽与长度的乘积仅为 $6 \text{ GHz}\cdot\text{cm}$,必须有特殊的电极设计才能满足高频下的光束与微波(毫米波)驱动的电磁辐射速度的匹配.但是,这种速度匹配造成晶体内部电场减小.于是,随器件带宽的增大,器件品质因数 VLP(半波电压与调制长度的乘积)明显增大(图 1).与此相反,聚合物基器件的一个突出特点是它的带宽可大于 100 GHz ,纯理论计算表明,其极限带宽甚至可高达 $200\text{--}300 \text{ GHz}$,电光系数为 100 pm/V 的聚合物调制器的带宽与长度的乘积将可达 $130 \text{ GHz}\cdot\text{cm}$.而且由于有机材料的大非线性和其器件电极距离较小,预计其调制效率可达到 12×10^{-4} ,比铌酸锂调制器的 1.3×10^{-4} 高约 10 倍.结果是,极化聚合物电光调制的品质因数($\epsilon/n^3 r \approx 0.02$)要比铌酸锂(0.24)优一个量级.在集总线路情况下,大介电常数还要求高的射频功率以驱动电极.因此,当用相同半波电压的集总线路聚合物调制

器来代替铌酸锂调制器时,其电耦增益可望增加 8 倍.特别是,聚合物材料易与光纤耦合和制成集成器件更是铌酸锂调制器难以实现的.聚合物的这些优点已为这几年不断改进的原型器件性能所充分证实.表 1 总结了不同调制器的临界性能参数.

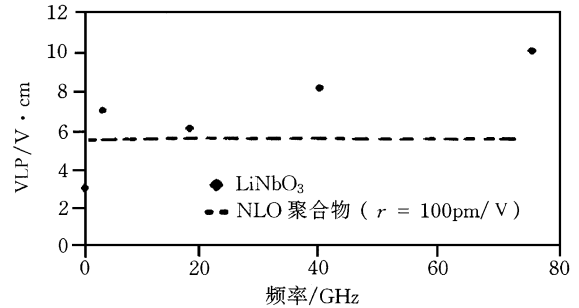


图 1 电光调制器的半波电压与调制长度乘积(VLP)的比较^[4]

表 1 表征电光调制器的临界参数^[4]

	GaAs	LiNbO ₃	聚合物
速度失配 $L_{\max} f_m = c/2(n - \sqrt{\epsilon_{\text{eff}}})$	$40 \text{ GHz}\cdot\text{cm}$	$6 \text{ GHz}\cdot\text{cm}$	$130 \text{ GHz}\cdot\text{cm}$
调制效率 $(\varphi/E_m)(\lambda_0/\lambda_m) = n^3 r / (n - \sqrt{\epsilon_{\text{eff}}})$	1.7×10^{-4}	1.3×10^{-4}	12×10^{-4}

4 聚合物材料的进展

有机材料最主要的特点是其大的二阶非线性系数.原则上讲,有机单晶可用于电光调制器件的研究,比如有机晶体对甲苯磺酸 4'-二甲氨基-N-甲基-4-苄唑酯(DAST)^[5]和甲基磺酸 4'-二甲氨基-N-甲基-4-苄唑酯(DASM)^[6]的电光系数 r_{11} 分别高达 400 和 480 pm/V ,而且用这些晶体已制成了 $500 \mu\text{m}$ 量级的简单器件(Pockel池和法布里-珀罗校准器)^[6].不过多数现有的有机晶体显示极大的生长各向异性,并不适合于商业应用.聚合物材料的可修饰性、可加工性以及可集成(包括与半导体集成电路、光纤的集成)的特点对于其应用而言是十分重要的,因此它们已成为器件研制的首选材料.根据一维刚性取向气体模型,聚合物的宏观非线性系数依赖于所含的有机二阶生色团的 $\mu \beta$ 值及其含量,生色团的高 $\mu \beta / \text{MW}$ (MW 为生色团部分的分子量)是应用的最基本条件.在此需求的推动下,发展了包括分子内电荷转移的理论、键长交替原理、辅助基团概念、八极理论和多极体系设计思想等一系列分子设计理论.在这些理论指导下,人们已设计和合成出了一大批高 $\mu \beta$ 生色团,如文献[7]中列出

了10多种 $\mu\beta$ 及 $\mu\beta/MW$ 均比最常用的4-N,N-二甲氨基-4'-硝基芪(简称DANS)高1个数量级的生色团,其中部分已用于制成高性能电光波导调制器实验室器件.最近,我们实验室也通过在连接电子给-受体的桥键结构中引进非或低芳香性环,改变给-受体与桥键的连接方式与位置等化学修饰,设计出了多种达到与超过文献报道结果的新生色团体系,其 $\mu\beta_0$ (β_0 为静电场下的 β ,两者可由双能级模型进行频率校正后换算)达到 $(1-4) \times 10^{-45}$ esu.

由极化聚合物的电光系数 r 对其所含生色团的 β 的依赖关系^[8] (见图2)可见,如果能把这些生色团(它们的 μ 值约在7D至20D的范围)引入到聚合物中并形成非中心对称有序的极化膜,且其生色团的含量和有序度实现最优化,就有可能得到电光系数达几百 pm/V 的极化聚合物.由图还可见,如果改进极化技术实现低温极化和高取向有序度,其性能将有更大幅度提高,从而使器件的驱动电压明显下降,就有可能实现低于5V甚至低于1V的电压驱动下的光开关与信息处理(不考虑其他因素,电光系数100 pm/V的器件其驱动电压将在1V以下).然而,高 $\mu\beta$ 生色团一般都是强极性分子,它们之间的静电斥力抑制了取向的优化,特别是当生色团间的距离在1nm或以下时,斥力造成取向度的减小变得十分明显.这对为提高器件电光系数而采用高生色团含量极化聚合物的影响更为严重,此时电光系数不再能简单地用一维刚性取向气体模型来描述,在工作波长为1.3 μ m时,其偏差高达4倍之多^[9,10].这就是目前极化聚合物在1.3 μ m的电光系数最高仅为70 pm/V^[10](尽管此值已超过铌酸锂晶体的理论最大值30-40 pm/V)的原因.因此,如何合成更高电光系数而且满足器件要求的其他性能的极化聚合物,是继生色团设计合成后面临的又一个关键课

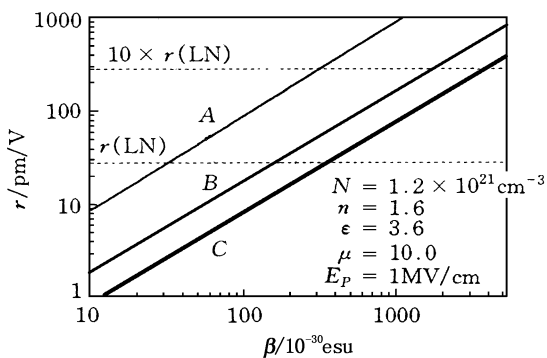


图2 极化聚合物的电光系数与生色团一阶超极化率的关系^[8]
A:取向完全; B:300K极化; C:600K极化

题.目前提出的较有效的解决方法是在生色团中引入长链烷基作为“阻尼”基团^[10,11],由于因静电相互作用产生中心对称聚集结构的趋势被抑制,已使所制成的器件的驱动电压由20V降至1.5V^[7].为能提高极化效率,还必须注意的是生色团应有高的纯度(特别是离子性杂质的除去)以及尽可能差的光电导性.

极化聚合物及其取向的高温及时间稳定性一直被广泛认为是能否实现器件化的关键.表2列出了实用集成电光调制器的温度要求.经过这些年来大量的实践,这一方面已经取得重大突破,使问题得到了基本解决,一大批可满足材料和器件温度要求的结果已见于文献.如,通过选用功能化聚酰亚胺或聚氨酯聚合物就可较容易地使决定极化聚合物取向稳定性的玻璃化转变温度(T_g)达到250 $^{\circ}$ C以上,最高已达到350 $^{\circ}$ C^[13];膜的极化取向在100 $^{\circ}$ C下稳定1000h以上的结果在文献中已很普遍,其中以IBM报道的225 $^{\circ}$ C^[14]和南加州大学的175 $^{\circ}$ C下长期稳定的结果为最好.我们实验室也已研制出一系列 T_g 在250 $^{\circ}$ C以上最高为324 $^{\circ}$ C的极化聚合物;由同步极化加成聚合技术制得的给体嵌入型聚酰亚胺膜在5 $^{\circ}$ C/min温升速度下的去极化曲线如图3所示.图3可见,膜的二阶非线性系数在高于195 $^{\circ}$ C才开始衰减.而且我们还发现这种技术可明显降低膜的极化温度,对改善膜的热与化学稳定性十分有利.

表2 实用集成电光调制器的温度要求^[2]

	普通商品指标	短时间加工需承受的温度
使用温度 -40 ~ 125 $^{\circ}$ C	使用温度 20 ~ 80 $^{\circ}$ C	光纤连接 \leq 250 $^{\circ}$ C
储存温度 200 $^{\circ}$ C	储存温度 120 $^{\circ}$ C	导线粘接 \leq 100 $^{\circ}$ C
		密封包装 \leq 320 $^{\circ}$ C
		集成片连接 \leq 320 $^{\circ}$ C
		装配 \leq 320 $^{\circ}$ C

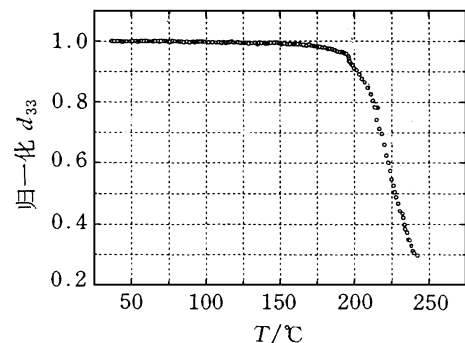


图3 给体嵌入型聚酰亚胺极化膜去极化曲线
(温升速度为5 $^{\circ}$ C/min)

5 波导器件的制备与集成

把合适的极化聚合物材料制备成低损耗聚合物波导器件的方法很多,利用反应性离子蚀刻(RIE)、光刻、光化学、模压(压花)和复制光栅、内扩散、电诱导双折射、激光蚀刻、选择极化等^[2,7]方法都可以制成条波导,这些方法各有利弊.目前以前两种方法为最普遍使用,其一般过程包括旋涂形成平面光波导、极化、光刻、显影、活性离子蚀刻、去除光刻胶并检查非线性特性、旋涂上缓冲层和蒸发带图案的顶电极等多步操作.在用标准的 RIE 装置过程中,可以通过简单的改变蚀刻条件,把因蚀刻造成的波导壁表面粗糙引起的光学损耗降至 $0.01 \text{ dB/cm}^{[15]}$,用此方法已制成了把一个输入信号分为 8 个同样输出信号的聚酰亚胺波导^[16];而若使用电子回旋加速器共振(ECR)蚀刻,就可得到更光滑的波导壁.此外,还可以采用包括顺-反异构、开环反应、光诱导烯-醇互变异构、电荷转移构型互变和聚合反应等在内的不同光化学过程来产生所需的折光指数或双折射的变化^[4],其中以利用光诱导的顺-反异构化的技术用得最普遍,尤以完全干加工的多色蚀刻技术为更有利.

集成聚合物器件研究中最重要的问题之一是如何实现波导与光纤的低光损耗耦合.《Chemistry & Industry》杂志图文并茂地介绍了南加州大学和加州大学洛杉矶分校合作制成垂直集成光芯片的结果,他们通过采用硅 V 型坡口耦合和形成锥形过渡结构的办法,经过对线路板平面化、线路板对高压工艺的防护、光子与电子器件互连、端面制备、工艺匹配、芯片与光纤耦合和性能测试等关键问题的大量实验,实现了一个超大规模集成电路驱动器与 7 个聚合物电光调制器的集成^[7].

我们实验室与中国科学院长春物理研究所集成光学实验室合作,在“八六三”计划和国家自然科学基金重大基金资助下,采用生色团掺杂型和键合型极化聚合物的平面波导电光相位调制器^[17]和条波导相位调制器实验室原型器件也已研制成功.

6 器件性能与展望

目前已报道的聚合物基电光调制器件有很多结构,Mach-Zehnder 相干器、双折射电光调制器和电光方向耦合器通常应用在高速和宽带方面,特别是

Mach-Zehnder 相干器,因其调制效率高而研究和报道得最多.聚合物电光调制器件正在被作为超快模拟-数字转换、平板显示的光开关元件试用,还可在电磁辐射的光子探测和产生光折变孤子以及电力工业的电压传感器等方面得到应用^[4],其中最诱人的应用是用作有线电视、光通信网络的方向耦合器或路径开关相阵列雷达用的调制器.美国 TACAN 公司^[18]考察了 Mach-Zehnder 和双折射聚合物调制器在有线电视中的应用,用封装的聚合物调制器实现了信噪比为 53dB 的 80 个通道的电视传输,IBM 也得到了类似结果^[19].TACAN 的研究人员发现聚合物调制器有极好的驱动电压稳定性(一年后性能仍未见有可探测的变化)和较小的直流偏压漂移(120h 的偏压涨落小于 10%),而且偏压没有单方向的连续漂移.聚合物调制器在 543—1320nm 光谱范围内的光化学稳定性实验表明,它在红外区是很稳定的,长期暴露于 10—150mW 的 $1.3\mu\text{m}$ 光下未见波导性质发生变化,特别是 113GHz 宽带操作的聚合物调制器已研制成功(图 4)^[20].这些结果的取得,表明聚合物调制器正“处于商品化的门槛上”^[2],为其实用化展现了美好的前景.

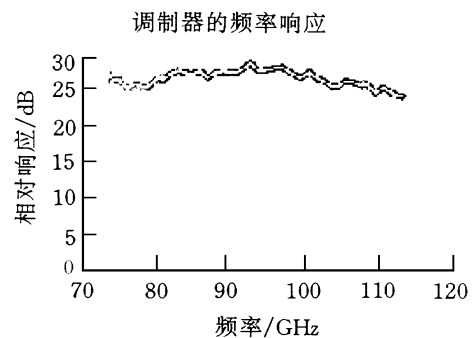


图 4 聚合物电光调制器的频率响应^[20]

不过,要使聚合物调制器件真正得到实用,以下两方面性能还必须要有较大幅度的改进:一是极化膜电光系数必须进一步提高,以降低器件驱动电压(目前的记录为 1.5V,应降至 1V 以下)来满足器件集总要求,在提高聚合物的电光系数的同时,还必须做到其综合性能(如耐温性、透明性和可加工性等)的优化;二是光传播损耗进一步降低,虽然目前聚合物波导的损耗已可降至 0.1 dB/cm ,但一经制成器件并与光纤耦合后要达到 1 dB/cm 甚至更低还是一个极其艰巨的任务.显然这些都必须由材料和器件领域两方面共同努力才能解决.

总之,从上面的介绍可以知道,有机和聚合物材
(下转第 147 页)