

有机物和聚合物非线性光学材料在光计算中的应用

孙懋琮 纪素玲

(山东大学光学系, 济南 250100)

李淳飞

(哈尔滨工业大学应用物理系, 哈尔滨 150006)

有机物和聚合物非线性光学材料具有良好的光学、结构和力学特性, 目前正处于迅速发展时期。本文着重介绍了一些典型的有机物和聚合物非线性光学材料, 描绘了由这些材料制造的光学双稳装置、光学功率限制装置、空间光调制器和光学波导装置, 通过与无机晶体和半导体同类装置的比较, 展示了有机物和聚合物非线性光学材料在光计算领域的潜在优势和应用前景。

在非线性光学中, 有机物和聚合物材料受到了人们的重视^[1]。这类材料表现出许多优异的性质^[2]。在光学方面, 它们具有高的光损伤阈值和宽的通光波段, 响应时间的范围可以从秒一直到毫微微秒。在形表方面, 它们可能是体块晶体、液体和固体溶液, 也可能是各种厚度的薄膜和多层薄膜。在力学方面, 它们抗辐射、抗冲击, 机械强度高。这些优异的性质使得有机物和聚合物材料在研制超高速和大容量的全光计算机中获得应用。

一、光学双稳装置

光学双稳装置是实现光开关和逻辑运算的重要元件。用来制造光学双稳装置的光学材料主要包括有机物(染料和液晶)和一系列的半导体材料。半导体材料通常具有较高的三阶非线性效应, 然而某些有机物和聚合物材料, 例如聚二乙炔(PDA)聚合物, 同样显示了大的三阶非线性效应。理论分析表明^[3], 有机材料的纯电子三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 可以达到 1×10^{-8} esu, 响应时间可以达到毫微微秒。

PTS 表示侧基为对-甲苯磺酸酯的二乙炔衍生物。把 PTS 聚合物晶体浸入折射率匹配的二碘甲烷中, 再把它置于反射系数为 95% 的两个镜子之间, 就形成了一个非线性法布里-

珀罗(F-P)装置^[1]。使用脉冲 Nd:YAG 激光在氢气中产生的波长为 $1.9 \mu\text{m}$ 的受激喇曼散射光作为光源, 使光的偏振方向平行于晶体主链轴向, 在不同的激光强度下, 测量透过装置的脉冲能量与装置光学厚度之间的关系, 得到如图 1 所示的函数曲线。从图 1 可见, 当激光强度超过 $3\text{MW}/\text{cm}^2$ 时, 曲线的峰值位置开始移动, 峰值高度开始减少, 透射呈现出非线性特性。实验测量表明, PTS 聚合物晶体的 $\chi^{(3)}$ 数

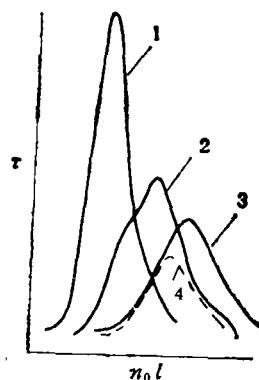


图 1 透过法布里-珀罗干涉仪的脉冲能量与光学厚度 $n_0 l$ 之间的关系曲线

四条曲线所对应的激光强度(焦点处的峰值强度)分别是:

1. $< 3\text{MW}/\text{cm}^2$; 2. $18\text{MW}/\text{cm}^2$; 3. $45\text{MW}/\text{cm}^2$;
4. $70\text{MW}/\text{cm}^2$

1) J.P. Hermann et al., Digest of Tech. Papers from XI Int. Quantum; Electron. Conf. (1980), 656.

值在透明区为 5×10^{-19} esu, 在 651.5nm 的吸收边缘处为 9×10^{-9} esu^[4], 它的非线性折射率 n_2 为 $1.8 \times 10^{-6}(\text{MW}/\text{cm}^2)^{-1}$ ^[5]. 上面的 F-P 装置的非线性效应正是起因于 PTS 聚合物晶体的大的三阶光学非线性.

热致折射率改变是光学双稳性产生的机制之一. 采用半导体材料(例如硒化锌)做这类实验时一般需要在带隙附近工作^[6], 这样材料与激光光源的配合问题则较为突出. 采用聚二乙炔材料做这类实验会变得比较方便. 聚二乙炔有强的吸收谱线, 其宽度超过 100nm. 随环境和聚合物侧链的不同, 相应的吸收极大值分别位于 470nm, 530nm 和 620nm 处. 掺入五氯化铋或碘还可以在超过 $1 \mu\text{m}$ 的近红外区引起进一步的吸收. 一种可溶的聚二乙炔材料^[7] 已经被用于热致光学双稳性的实验^[8]. 实验中使用的样品有两种形式, 第一种是聚二乙炔、甲苯的溶液, 第二种是聚二乙炔、聚氯乙烯混合物的薄膜. 改变样品中聚二乙炔的浓度, 可以调整样品的光学吸收性质. 如果样品的厚度 $L = 1 \text{mm}$, 激光的波长为 514nm, 当改变聚二乙炔的浓度使透射率 $T = 0.57$ 时, 相应的吸收系数 $\alpha = -\ln(T)/L = 562 \text{m}^{-1}$. 对于第一种样品, 通过测量分别得到了透射与入射激光功率的双稳曲线, 以及相位共轭反射率与入射泵光强度的双稳曲线, 曲线所显示的开关功率为 3.9mW. 对于第二种样品, 通过实验同样观察到光学双稳性. 聚二乙炔材料的热致非线性来自聚二乙炔中(特别是在溶液中)激发态的非辐射弛豫. 在简并四波混频中, 这种热致非线性使温度依赖的折射率发生局域改变, 从而在混频介质中形成了一个相位光栅. 在某些无机半导体(例如铋化镉)和多量子阱结构中, 曾经获得数量级为 1 esu 的三阶非线性极化率. 聚二乙炔热致光学双稳性的实验及理论分析表明, 利用有机材料的热致非线性也能够获得同样的, 甚至更大的三阶非线性极化率.

在本文的第四节, 我们还将介绍由聚二乙炔朗缪尔-布洛奇特(LB)薄膜波导构成的光学双稳装置.

高浓度的荧光素染料溶液和 $2 \mu\text{m}$ 厚的荧光素有机玻璃(PMMA)薄膜也能够用于产生光学双稳滞后响应^[9]. 在高浓度的荧光素染料溶液中, 大部分染料以二聚物形式存在. 在高强度激光的激发下, 二聚物分解成单体, 使得吸收系数与激光强度有关. 因此, 高浓度的荧光素染料溶液是一种非线性吸收介质, 在这种介质中应当能够观察到光学双稳性^[10,11].

二、光学功率限制

获得有用的光学功率限制装置的主要障碍是高的开关阈值和低的损伤阈值. 为了克服这一障碍, 人们把研究的注意力转向具有大的非线性的有机物和聚合物材料.

三类三阶非线性的有机化合物和聚合物已经被用于演示光学功率限制^[12]. 第一类是 β -胡萝卜素(βC), 它的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 约为 10^{-14} esu, 非线性效应的起因是在 11 个共轭双键的非定域 π 电子系统中的电子运动. 第二类是聚吩嗪模型化合物. 对联苯撑吩嗪二聚体(BBP)就是这类化合物中的一种. 这类材料非线性响应的机制涉及基阳离子的电荷迁移. 第三类是芳香杂环聚合物, 聚 α -5,5'-二噻吩亚苄基(PBTB)就是其中之一. 用毫微秒 Q 开关 Nd:YAG 激光, 照射 1cm 厚的液体样品或 $10 \mu\text{m}$ 厚的固体薄膜, 测量光通过样品后的特性, 得到三种材料的非线性吸收系数 α_2 和非线性折射率 n_2 的数据如表 1 所示. 图 2 表明了 PBTB 中观测到的光学功率限制作用. 实验得到的强度限制阈值低至 $10 \text{MW}/\text{cm}^2$, 而激光损伤阈值却高于 $10 \text{GW}/\text{cm}^2$. 非线性聚合物很有希望被用于光学功率限制.

表 1 三种非线性光学材料的性质

材 料	标定浓度 (克分子浓度)	非线性阈值 (W/cm^2)	α_2 (cm/W)	n_2 (cm^2/W)
βC	9.4×10^{-3}	3×10^8	4.0×10^{-9}	1.4×10^{-12}
BBP	10^{-2}	2×10^8	1.6×10^{-8}	4.0×10^{-13}
PBTB	2.0×10^{-3}	10^7	3.2×10^{-7}	1.5×10^{-11}

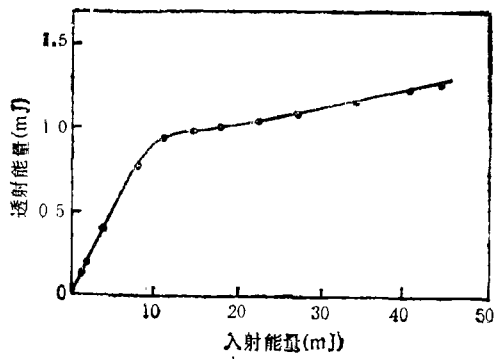


图2 在 PBTB 中的光学功率限制作用

三、空间光调制器

无论是一维的、还是二维的空间光调制器，过去基本上依赖于无机电光晶体，例如铌酸锂 (LiNbO_3)、硅酸铋 ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$) 和磷酸二氘钾 (KD^*P)。这些晶体不但质量较高，而且数据完整，因此使用起来较为方便。近来的研究发现，有机物和聚合物材料的空间光调制器有其独特的优点。

全内反射空间光调制器 (TIR SLM) 是一种有吸引力的一维电光调制器^[13]。有机晶体 2-甲基-4-硝基苯胺(MNA)的 TIR SLM 如图 3 所示。它包括一个从串行到并行寻址的超大规模集成电路，这个电路为几千个晶体管提供数据。晶体管又与芯片表面上几千条平行的金属线相连。芯片被紧压在 MNA 晶体上，以使金属线间的边缘场近程耦合到晶体中。这些边缘场通过泡克耳斯效应改变了晶体的折射率。当用在水平轴对准的片状光束照明时，光在界面处发生全内反射。随着光趋近和离开界面，它就获得了与边缘电场引起的折射率改变有关的相移，于是电场的变化使得光的相位调制。

MNA 晶体具有很大的二次谐波产生和线性电光性质的优值，它的电光系数 ν_{11} 约为 $67 \pm 25 \times 10^{-12} \text{m/V}$ 。在 $\lambda = 632.8 \text{nm}$ 处，折射率 $n_x = 2.356$, $n_y = 1.774$, $n_z = 1.452$ 。低频介电常数 $\epsilon_x = 5.02$, $\epsilon_y = 3.89$ 。

物理

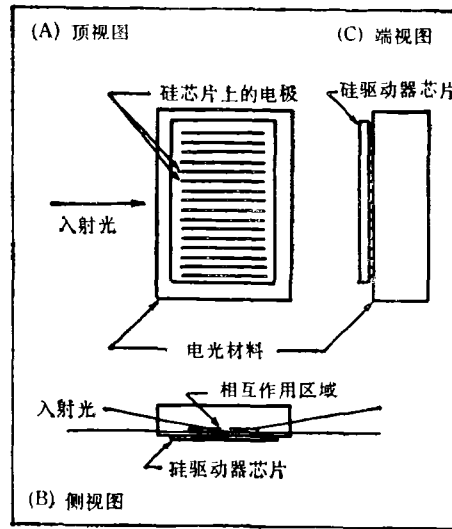


图3 全内反射空间光调制器的三视图

为了比较分别使用 MNA 和使用 LiNbO_3 作为调制晶体的 TIR SLM，引入两种 TIR SLM 相移的比值 R 。对于正交驱动，

$$R = \frac{n_x^3 \nu_{11}}{n_z^3 \nu_{33}}, \quad (1)$$

对于切向驱动，

$$R = \frac{n_x^3 \nu_{11} \frac{\epsilon_y}{\epsilon_x}}{n_z^3 \nu_{33} \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}}. \quad (2)$$

上面两式中，分子相对于 MNA 取值，而分母相对于 LiNbO_3 取值。将有关数据代入 (1)，(2) 两式，算得 R 分别为 2.66 和 1.89。这一结果说明，产生同样的光学相位调制，MNA 的 TIR SLM 所需要的驱动电压减少到 LiNbO_3 的 TIR SLM 的 1/2.5。对于小的相移和正弦型的驱动电压，光学衍射效率是相移平方的二分之一。因而在同样特性的驱动电压下，MNA 的 TIR SLM 的衍射效率比 LiNbO_3 的 TIR SLM 增大了五倍。

图 4 表明的是一个反射工作的电光空间光调制器，它由光感受器、介质镜和电光材料组成。光感受器通常是一个具有非常快响应时间的(毫微秒量级)、高电阻率的硅装置。整个调制器对单帧图象的响应时间由以下三个因素决

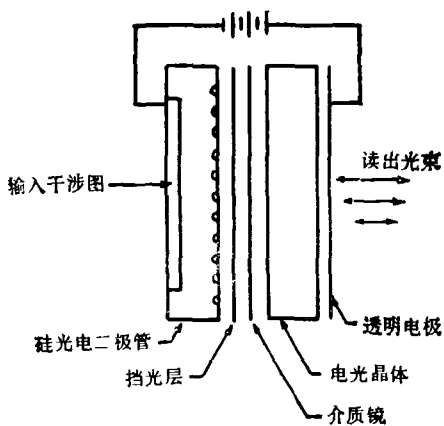


图4 电光空间光调制器的示意图

定。第一个因素是输入光的积累时间，在这个时间内，输入光能产生足够的电荷以在电光材料上获得所需要的调制。第二个因素是调制器的RC时间常数。第三个因素是电光材料的本征响应时间。在电光材料为KD*P晶体的情况，由于KD*P晶体的响应时间是亚毫秒，故调制器帧象周期仅由写入光的强度和调制器的电容量来决定。当KD*P晶体在其居里温度(-57°C)附近工作时，它的电光系数得到增加，这可以使偏压保持在光感受器的击穿电压以下。然而在居里温度附近，KD*P晶体的介电常数也显著增加，这对调制器效率并无益处。由于极化光学系数随温度的变化并不很大，因而产生一定的相位调制仍然需要同样数量的光生电荷，积累时间并未被减少。大的介电常数是无机铁电电光材料一个不可避免的特征。大的电容量反而影响了一个光寻址空间光调制器应有的速度和灵敏度。调制器的分辨率也被限于10 lp/mm。

与无机电光晶体相比，有机薄膜不但具有

大的电光系数，而且同时具有小的介电常数。有机薄膜的这一特性可以使电光调制器的性能得到重大改进^[4]。极化有机薄膜（电光系数与KD*P晶体的差不多，介电常数为4）的空间光调制器可以具有向列液晶器件的灵敏度，KD*P晶体器件的速度，以及比这两种器件都好得多的分辨率。这些新的特性是由室温下较低的薄膜电容所产生的。

在电光器件中，使用有机材料的主要缺点在于聚合物的不良热导性能使重复率和光学负载受到限制。只要仔细地解决散热问题，同时考虑到有机材料有高的光学损伤阈值，可以预料有机电光器件的极限光学负载仍然应当比无机器件的大得多。

四、集成光学装置

作为有机集成光学装置的例子，下面描绘两种有机导波结构^[5]。一种是基于未取向的MNA薄膜的克尔效应调制器；另一种是基于PC6S被极化聚合物薄膜的电光调制器。他们都是板状调制器，结构如图5所示。在图5中，MNA/PMMA宾主薄膜（或PC6S聚合物薄膜）作为调制器的导波层，二氧化硅薄膜和聚硅氧烷薄膜分别作为调制器的两个过渡层。经过测量，电光调制器的半波电压大约是23V，频率响应可以达到100kHz左右。

制造聚合物非线性光学波导有多种方法^[6]，其中有三种方法受到重视并且得到应用。第一种方法是溶剂浇铸法。例如，把35g低分子量的PMMA溶于100ml的乙酸-2-乙氧基乙酯中，再加入7g MNA，然后把所得到的溶液

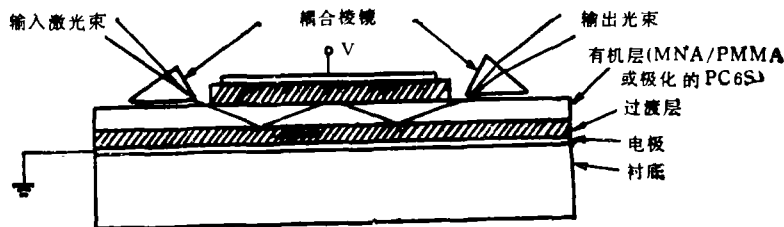


图5 克尔效应波导调制器的示意图

自旋涂敷(转速为每分钟 5000 转, 持续时间为 45s)在 BK7 玻璃衬底上, 最后在 50℃ 下烘烤样品以除去溶剂。第二种方法是溶剂辅助的向内扩散法。这种方法是把聚合物浸入热的掺杂物溶液中, 使有机掺杂分子向内扩散到聚合物的表面。这种方法的主要优点是利用简单的金属版印刷技术即可确定沟道波导。在聚合物的表面上沉积一层铝, 用通常的金属版印刷技术在铝层上做出图样来, 铝层图样如同一块掩膜板, 掺杂物只能通过那些无遮拦区域进行扩散。应用此种方法已经制备了多种聚合物非线性光学波导、沟道波导和定向耦合器。第三种方法是应用 LB 技术的薄膜沉积法。这种方法特别诱人的地方就在于可以实现层厚和分子取向的密切控制, 勿需极化步骤即可获得发色团的排列。

把聚二乙炔 LB 薄膜沉积到高频溅射的 Corning 7059 玻璃波导上, 就得到 PDA-LB 薄膜波导, 它是一种混合式板状波导, 其截面结构如图 6 (a) 所示。在 PDA-LB 薄膜混合波导中, 观察到两种类型的全光双稳性^[15]。一种类型的双稳性起源于棱镜和 PDA-LB-Corning 混合波导之间的非线性耦合; 另一种类型的双稳性来自 PDA-LB 混合波导中导波和分布布喇格反射器光栅之间的非线性耦合。这种具有分布布喇格反馈结构的波导如图 6 (b) 所示。光栅结构是由倍频脉冲 YAG 激光 ($0.543 \mu\text{m}$, $\sim 300\text{kW}$, 20ns 脉宽) 的双光束干涉形成的, 实验结果表明, 这种分布布喇格结构具有低得多的开关阈值。

从上面的介绍可以清楚地看到, 有机物和聚合物非线性光学材料作为一类新型材料, 已经在上述各种光学装置中得到较好的应用。可

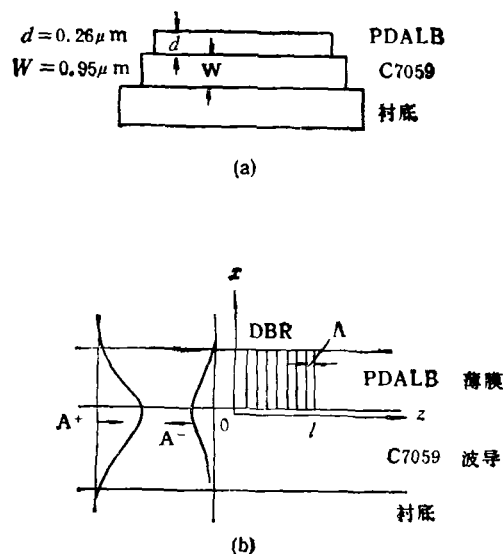


图 6 (a)混合波导的基本结构 (b)具有分布布喇格反射器(DBR)结构的混合波导的基本结构;A——光栅结构的间隔($1.5-1.6\mu\text{m}$);l——光栅结构的长度(3mm)

以期待,随着研究工作的进一步开展,在光计算领域中,有机物和聚合物非线性光学材料将会产生越来越大的影响。

- [1] 肖定全、郑文琛, 物理, 14(1985), 463.
- [2] R. Lytel et al., SPIE, 824(1987), 152.
- [3] G. R. Meredith, Proc. SPIE, 567(1986), 61.
- [4] R. J. Seymour et al., Proc. SPIE, 567(1986), 56.
- [5] C. Sauteret et al., Phys. Rev. Lett., 36(1976), 956.
- [6] S. D. Smith et al., Optics Commun., 51(1984), 357.
- [7] C. Plachetta et al., Makromol Chem. Rapid Commun., 3(1982), 244.
- [8] W. Blau, Optics Commun., 64(1987), 85.
- [9] Shammai Speiser et al, SPIE, 824(1987), 144.
- [10] M. Orenstein et al., Phys Rev. A, 35(1987), 1192.
- [11] M. Orenstein et al., Phys. Rev. A, 35(1987), 2175
- [12] Saukwan Lo et al, SPIE, 824(1987), 162.
- [13] R. V. Johnson et al., Optocal Eng., 22(1983), 665.
- [14] J. Brettle et al., SPIE, 824(1987), 171.
- [15] K. Sasaki et al., J. Opt. Soc. Am B, 5(1988), 457.