文章编号: 0258-7025(2004)01-0092-05

毫秒有机聚合物薄膜全光开关

罗锻斌¹,严 ^¹¹,佘卫龙¹^{*},吴水珠²

/¹ 中山大学光电材料与技术国家重点实验室,广东广州 510275、

(2 华南理工大学高分子材料科学与工程系,广东 广州 510640)

摘要 用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和偶氮染料 DR1 以一定的比例混合,制成各向同性均匀薄膜样品。用经斩 波器调制的线偏振氩离子激光(514 nm,CW)作用样品产生光致双折射。作为探测光的线偏振氦氖激光(633 nm, CW)经过样品,在与其原来偏振方向垂直的检偏器后的透射光强强度受控制光的调制作用,实现了光控光的全光 开关效应。通过改变控制光的光功率及薄膜样品的温度,对样品的开关响应速度和开关调制深度进行了研究。在 一定的实验条件下,用毫瓦量级的控制光功率实现了几个毫秒的开关响应速度和 60%以上的开关调制深度。 关键词 光电子学;聚合物薄膜;光致双折射效应;全光开关;调制深度

中图分类号 TN 929.11 文献标识码 A

All Optical Switch with Response Time in Millisecond Magnitude Based on Azo-doped Polymer Films

LUO Duan-bin¹, YAN Kun¹, SHE Wei-long¹, WU Shui-zhu²

¹State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Zhongshan University, Guangzhou, Guangdong 510275, China ²Department of Polymer Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China

Abstract A simple all-optical switch based on the photoinduced birefringence is demonstrated in azodye (DR1) doped polymer (PMMA) thin film. The all optical switching effect of the sample is studied at different control beam modulating frequency, different control beam power and different temperature of the sample. In this paper, with the control beam power of milliwatt magnitude, response time in several milliseconds and the depth of modulation above 60% of the all optical switch are obtained.

Key words optoelectronics; polymer thin film; photo-induced birefringence; all optical switch; the depth of modulation

1 引 言

随着光纤技术的发展和密集波分复用 (DWDM)系统的广泛应用,在其基础上建立高速 率、大容量的全光网络(AON)是通信技术发展的必 然趋势。在组成波分复用(WDM)光网络的光分插 复用系统(OADM)、光交叉连接系统(OXC)和光路 保护系统中光开关和光开关列阵是必不可少的关键 器件。光开关在全光网络中的重要性使得光开关和 光开关列阵的研究成为当前的一个研究热点。

目前开发研究的光开关器件种类繁多,主要有 微机械 MOMEMS 开关^[1]、热光开关^[2]、电光开 关^[3]和声光开关^[4]等。以上的光开关技术,它们的

基金项目:广东省科技计划(编号:A1060201)、国家自然科学基金(编号:50173007)和高校重点实验室访问学者基金资助项目。

作者简介:罗锻斌(1976—),男,中山大学光电材料与技术国家重点实验室博士研究生,主要从事有机聚合物光学材料非 线性光学性质的研究。E-mail:gzldb@163.net

收稿日期:2002-08-16; 收到修改稿日期:2002-12-05

开关速度虽然在一定程度上能满足当前光通信的需 求,但都需要一定机械的或电的辅助,算不上是真正 意义上光控光的全光开关。一些有机染料如偶氮苯 等的光致色变性能,为全光开关的开发提供了一条 重要途径。又由于有机聚合物材料存在易于组合集 成、取材广泛、价格低廉等突出优势,使得此类材料 成为光电子学研究的热点题。近年来国内外很多研 究小组在聚合物全光开关的结构、材料及控制方式 等方面做了大量工作,提出了不少方案[6~13]。这些 光开关,有的虽然控制光强较小,但开关响应时间太 慢[6~9]:有的虽然开关响应时间较快,但所需控制光 功率太高[10~13]。为了研发在较低控制光功率下实 现较快开关响应时间的全光开关,我们在 PMMA 中掺杂一定的 DR1 染料并制成薄膜材料,在毫瓦量 级的控制光功率下实现了响应时间为几个毫秒的全 光开关效应。

2 实 验

样品 PM-1 是在 PMMA 中掺入 2.5%(重量百 分数)DR1 染料,涂于玻璃基底上制成的薄膜,厚度 约为几十个微米。DR1和PMMA的结构式如图1





所示。

实验装置光路如图 2 所示。用氩离子激光(波 长 514 nm,CW)作为控制光源,光束直径约为 0.5 mm,用 He-Ne 激光(波长 632.8 nm,CW)作为探测 光源。Polarizer 1 与 Analyzer 方向相互垂直。控 制光的偏振方向与探测光的偏振方向的夹角为 45° 控制光经过起偏器后,经一斩波器调制,再经反射镜 反射后与探测光以近共线的方向入射到样品。样品 后的滤光片把透过的控制光滤掉,仅让探测光透过。 探测器由光电倍增管和高速数字示波器组成。



图 2 实验装置光路图 Fig. 2 Setup of the experiment

3 结果及讨论

图 3 为室温下斩波器频率为 50 Hz 时,PM-1 样品在 23.2 mW 控制光作用下的全光开关效应。 其中(a)为样品经控制光作用后,探测器观测到的探 测光透射光强受调制的波形;(b)是控制光经斩波 器调制后用探测器观测到的波形,为较理想的方波 系列。当控制光开的时候,探测光的透射强度迅速 增强,上升时间为约几个毫秒;当控制光关时,探测 光的透射强度又快速衰减,下降时间为十个毫秒左 右。 万方数据 当控制光没有照射到样品上时,样品表现为光 学各向同性,所以探测光经过样品后,其偏振方向没 有发生变化,与 Analyzer 的方向相互垂直,故探测 器所探测到的探测光的光信号为零。当控制光开启 后,样品中 DR1 的偶氮基团在线偏振控制光作用 下,通过 trans-cis-trans 异构化循环,最后趋于与控 制光偏振方向垂直的取向^[14,15],使样品产生光学各 向异性(光致双折射),探测光经过样品后,其偏振方 向发生改变,从而使部分探测光能够通过 Analyzer 被探测器接收到。探测光透射光强的大小,反映了



(a) the transmission of the probing light;(b) shape of the pumping light after chopper modulating

样品光致双折射的大小。斩波器的作用使得控制光 以一定的开关频率作用到样品上,从而使得到达探 测器上的探测光光强的大小也以相应的频率变化, 这样就实现了以光控光的全光开关效应。由图 3 可 看到,控制光关闭后探测光透射强度并不为零,这是 因为,一方面已取向的偶氮基团需要一定的弛豫时 间恢复到原来的无序状态,而较快的调制频率将使 其来不及响应;另一方面总是有部分偶氮基团光致 取向后被"冻结"^[14]。由于这两方面的原因,使得控 制光关闭后,样品仍保持一定的宏观光学各向异性。 可以通过用圆偏振控制光照射样品^[16]或加热使样 品升温^[14]来恢复样品的光学各向同性,从而减小开 关效应的本底。

作为光开关材料,其响应时间和能达到的调制 深度是两个重要参数。定义调制深度为

$$M = I_p / I_m \tag{1}$$

其中 *I*_p 为探测器所示的探测光透射强度波形的峰 值,*I*_m 为探测光透射强度变化波形的最大值,如图 3 所示。M的最大值为1。M越大,*I*_p 与*I*_m 越接近,说明 当控制光关闭后,探测光的透射越小,则开关性能越 好。要提高样品的开关调制深度,关键是如何降低 开关的本底,即在控制光关闭后,探测光的透射光强 能快速衰减至零或接近于零。选择合适的小分子生 色基团(光敏剂)与基体材料进行主客式掺杂,是提 高响应速度^[17]、降低本底的一种可行方法。本文通 过改变斩波器的调制频率,改变控制光的光功率和 改变样品两**温**数等外部物理条件来考察 PM-1 样品 的开关性能。

图 4 为在一定控制光功率下,控制光调制频率 的大小对样品开关效应的影响。调制频率越小,偶 氮基团将有较充分的时间进行异构化取向(有利于 产生较强的光致双折射效应从而增大探测光的透射 光强)和弛豫(控制光关闭后,部分取向的分子能够 较充分地回复到原来的无序状态,从而减小信号光 本底),使得调制深度增大。通过选择适当的调制频 率,可以实现几个毫秒的响应时间。



图 4 PM-1 在不同斩波频率下的开关效应 Fig. 4 Switching effect of PM-1 at different

chopping frequency







图 5 为室温下不同功率的控制光开启后,探测 光的透射光强的变化情况。可以看到,在较小功率 (12.7 mW)的控制光开启后,探测光的透射光强迅 速增大并趋于一个饱和值。随着控制光功率的增 加,探测光的透射光强在快速达到一个峰值后开始 减小,最后趋于一个饱和值。控制光功率越大,样品 的光响应速度增快,而透射光强达到峰值和最后趋

94

于的饱和值却越小。在控制光功率小时,样品中的 偶氮基团通过 trans-cis-trans 异构化循环,趋于与 控制光偏振方向垂直的取向,使样品产生逐渐增大 并趋于饱和的光致双折射效应,从而使探测光的透 射光强也逐渐增强并趋于饱和。随着控制光功率的 增加,由于样品的吸收,控制光产生的热效应将不可 忽略。控制光的热效应增强了偶氮分子的热运动, 使原来较有序取向的偶氮分子产生一定程度的无序 化。控制光通过异构化使偶氮分子有序取向而控制 光的热效应又将使取向的分子无序化,这两种机制 相互竞争的结果,使得样品的光致双折射效应和探 测光的透射光强有所减小并最后趋于一个较小的饱 和值。控制光功率越大,热效应越显著,分子的热扰 动越剧烈,有序取向机制作用越弱,样品的光致双折 射效应也越弱,探测光的透射光强也随之变小。根 据样品不同功率下的响应特性便可以很好地理解样 品在不同功率下的开关效应和开关调制深度的变 化。

图 6 附图为室温下斩波器频率为 50 Hz 时,不 同控制光功率作用下样品的开关效应。随着控制光 功率的增大,探测光的透射光强信号的峰值和本底 均明显减小,但峰谷差的减小不大;同时由于偶氮基 团光致异构速度随控制光功率的增大而加快[18],又 由于控制光热效应引起样品温度升高而使偶氮分子 热运动加剧,减弱了分子之间的相互作用,从而有利 于加快偶氮基团的取向(控制光开时)和弛豫(控制 光关时),使得样品的开关响应时间随控制光功率的 增加从十几毫秒降至几个毫秒。在较大的控制光功 率(如 28.3 mW 和 41.2 mW)下,由于控制光的热 效应使探测光信号出现了类似过饱和现象,即在控 制光开启的状态下,探测光透射强度迅速达到峰值 后便开始减小,此现象有利于进一步提高控制光的 调制频率。图6同时反映了室温下斩波器频率为 50 Hz 时,不同控制光功率作用下样品的开关调制 深度的变化。样品的调制深度随着控制光功率的增 加(造成探测光透射本底的明显降低)而升高。考虑 到样品可能的损伤,控制光功率在 43 mW 左右便不 再增加(若继续增大控制光功率,在不损伤样品前提 下,由于控制光的热效应,样品的开关调制深度将减 小,见下文)。

图 7 为在一定控制光功率(15.4 mW)下,控制 光开启后,探测光的透射光强在不同温度下的变化 情况。探测光的透射光强的变化与图 5 很相似,也 就进一步碌萌,整辆光功率的增大,对样品主要的影



图 6 室温下 PM-1 在不同的控制光功率下的开关 效应(附图)及调制深度(斩波器频率 50 Hz)

Fig. 6 Switching effect (inserted figure) and modulation extent of PM-1 at different pump power (at room temperature and chopper: 50 Hz)



图 7 在不同样品温度时控制光(15.4 mW)开启后的 探测光透射光强随时间的变化

Fig. 7 Variation of transmitted probe beam intensity when the control beam (15. 4 mW) is on at different temperature of the sample

响是其带来的热效应。控制光开启后,探测光的透 射光强迅速上升,达到一峰值后开始衰减至另一较 小的饱和值。样品温度越高,峰值越小,到达峰值后 衰减速度越快,最后达到的饱和值越小。图 8 附图 为控制光功率为 11.3 mW 时,在不同温度下 PM-1 的开关效应。升高温度增强了取向分子的无序热运 动,可以明显地降低开关效应的本底,但同时探测光 的透射光强也显著降低。随着温度的升高,加速了 偶氮基团的取向,使样品的开关响应速度增快并且 使透射光强出现了饱和值(见 56℃和 66℃时的曲 线);但由于升温带来的对取向分子的热扰动的加 剧,使得探测光的透射信号的饱和值越来越小,开关 效应减弱。从图 8 也可以看到控制光功率为 11.3



- 图 8 控制光功率为 11.3 mW,不同温度下 PM-1 的开关 效应(附图)及调制深度(斩波器频率 50 Hz)
- Fig. 8 Switching effect (inserted figure) and modulation extent of PM-1 at different temperature (pump power: 11.3 mW and chopper: 50 Hz)

mW时,不同温度下 PM-1的开关调制深度的变化 情况。如上所述,随着样品温度的升高,虽然升温使 得探测光的透射光强减小,但同时透射光信号的本 底也减小,开关调制深度 *M* 开始明显增大。调制深 度 *M* 达到一峰值后,随着温度的继续升高,由于探 测光透射信号的本底在降至一定程度后降低很小, 而探测光透射光强饱和值却由于分子热扰动的加剧 而不断减小,从而使得开关调制深度减小。利用控 制光通过异构化使偶氮分子有序取向而样品温度升 高使取向的分子无序化这两种相互竞争的机制,可 很容易理解图 7 和图 8 中的结果。

4 结 论

实验中有机聚合物薄膜材料的开关速度已达几 个毫秒,相对于目前在光开关市场中极受推崇的微 机械 MOMEMS 开关(其开关速度也在毫秒量级), 有机聚合物薄膜开关有材料制备工艺简单,成本较 低,无磨损,且容易在一片薄膜上大量集成等优点。 如果能够开发出这样一类全光开关,将有很大的市 场和很强的竞争力。

参考文献

 L. Y. Lin, E. L. Goldstein, R. W. Tkach. Free-space micromachined optical switches for optical networking [J]. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 1998, 5(1):4~9

- 2 H.-C. Song, S.-Y. Shin, W.-H. Jang et al.. 1×4 thermooptic switch based on four-branch waveguide [J]. Electron. Lett., 1999, 35(18):1546~1547
- 3 M. Abe, T. Kitagawa, K. Hattori *et al.*. Electro-optic switch constructed with a poled silica-based waveguide on a Si substrate [J]. *Electron. Lett.*, 1996, **32**(10):893~894
- 4 F. Tian, H. Herrmann. Interchannel interference in multiwavelength operation of integrated acousto-optical filters and switches [J]. J. Lightwave Technol., 1995, 13(6):1146 ~1154
- 5 J. R. Kulisch, H. Franke, R. Irmscher *et al.*. Opto-optical switching in ion-implanted poly (methyl methacrylate)waveguides [J]. J. Appl. Phys., 1992, 71(7):3123~3126
- 6 F. Ebisawa, M. Hoshino, K. Sukegawa. Self-holding photochromic polymer Mach-Zehnder optical switch [J]. Appl. Phys. Lett., 1994, 65(23):2919~2921
- 7 A. Rodriguez, G. Vitrant, P. A. Chollet *et al.*. Optical control of an integrated interferometer using a photochromic polymer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(4):461~463
- 8 J.-W. Kang, J.-J. Kim, E. Kim. All-optical Mach-Zehnder modulator using a photochromic dye-doped polymer [J]. Appl. Phys. Lett., 2002, 80(10):1710~1712
- 9 T. Okamoto, T. Kamiyama, I. Yamaguchi. All-optical spatial light modulator with surface plasmon resonance [J]. Opt. Lett., 1993, 18(18):1570~1572
- 10 T. Nagamura, T. Hamada. Novel all optical light modulation based on complex refractive index changes of organic dye-doped polymer film upon photoexcitation [J]. Appl. Phys. Lett., 1996, 69(9):1191~1193
- K. Sasaki, T. Nagamura. Ultrafast all-optical switch using complex refractive index changes of thin films containing photochromic dye [J]. Appl. Phys. Lett., 1997, 71(4):434~436
- 12 N. Tanio, M. Irie. Photooptical switching of polymer film waveguide containing photochromic diarylethenes [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 1994, 33(Part I, 3A):1550~1553
- 13 A. Yacoubian, T. M. Aye. Enhanced optical modulation using azo-dye polymers [J]. Appl. Opt., 1993, 32(17):3073~3080
- 14 P. Rochon, J. Gosselin, A. Natansohn et al.. Optically induced and erased birefringence and dichroism in azoaromatic polymers [J]. Appl. Phys. Lett., 1992, 60(1):4~6
- 15 S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon. Recent developments in aromatic azo polymers research [J]. Chem. Mater., 1993, 5: 403~411
- 16 F. L. Labarthet, S. Freiberg, C. Pellerin *et al.*. Spectroscopic and optical characterization of a series of azobenzene-containing side-chain liquid crystalline polymers [J]. *Macromolecules*, 2000, 33:6815~6823
- 17 Bo Zhang, Di Liu, Hui Liu et al.. Fast response photorefractive guest-host polymer composite [J]. J. Mod. Opt., 2001, 48 (12):1831~1836
- 18 M. S. Ho, C. Barrett, J. Paterson *et al.*. Synthesis and optical properties of poly {(4-nitrophenyl)-[3-[N-[2-(methacryloyloxy) ethyl]-carbazolyl]] diazene } [J]. *Macromolecules*, 1996, **29**:4613~4618