

PPQ 共轭有机聚合物平面光波导的非线性传输特性的实验研究*

赵应桥 朱鹤元 刘建华 胡谊梅 孙迭簏 李富铭

(复旦大学物理系, 国家三束材料改性重点实验室, 上海 200433)

孙 猛

(复旦大学高分子材料系, 上海 200433)

沈启舜 曹庄祺 陈英礼

(上海交通大学应用物理系, 上海 200030)

摘 要 从实验上研究了聚苯基喹噁啉(PPQ)共轭有机物平面光波导中的飞秒光脉冲的非线性传输特性, 通过研究其光波导中由于自相位调制效应而导致的光谱展宽, 得到了 PPQ 的非线性折射率, 同时表明 PPQ 共轭有机物平面光波导中具有较大的非线性效应, 有可能制作较为理想的全光器件。

关键词 有机聚合物, 平面光波导, 飞秒光脉冲。

1 引 言

共轭有机高聚物有比无机晶体材料大几个数量级的三阶非线性系数, 同时其非线性响应时间可以达到飞秒的量级, 远远快于无机半导体材料, 因而成为快速光子学器件的较为理想的三阶非线性材料, 使得其在光通讯、光计算、光信息处理等方面具有十分诱人的应用前景^[1]。光波导器件一直是集成光学中的重要器件之一, 以共轭有机聚合物为材料的有机光波导更成为全光器件中的重要器件^[2], 目前利用有机光波导已经制成了许多全光器件的原型, 比如方向耦合器、马赫-陈德尔型开关等。

一般认为导致共轭有机高聚物具有较大的三阶非线性系数的原因是其具有的离域 π 电子, 其中电子的离域性越强, 分子链越长, 三阶非线性光学效应越大^[2], 聚苯基喹噁啉(简称 PPQ), 即是依据这个要求合成的一种具有共轭大 π 键的聚合物大分子^[3], 具有较好的热稳定性和化学稳定性, 被认为是具有实用前景的聚合物材料。各种各样的方法被用来研究有机聚合物的三阶非线性光学性质, 有四波混频、Z 扫描、三倍频等^[1], 作者采用了四波混频方法分别研究了 PPQ 溶液的基态和激发态的三阶非线性光学效应^[3, 4], 同时还从理论上对飞秒激光

* 国家自然科学基金资助。

收稿日期: 1997-03-12; 收到修改稿日期: 1997-06-26

在 PPQ 有机聚合物薄膜中的传输特性进行了研究^[5]。

在本文中首先描述 PPQ 有机聚合物材料及其平面光波导的制备, 然后描述其两种不同的耦合方式, 以及飞秒光脉冲在光波导中传输光谱特性的实验研究, 通过对其光谱特性的实验研究说明作者所制备的 PPQ 有机聚合物光波导具有较大的三阶非线性系数, 可以制作全光器件。

2 PPQ 有机聚合物材料及其平面光波导的制备

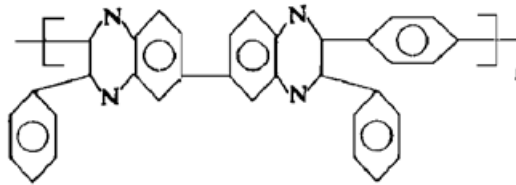


Fig. 1 Molecular structure of PPQ

PPQ 是依据聚合物具有较大三阶非线性效应的机理, 进行筛选合成的一种具有较大的三阶非线性系数的有机聚合物材料, 具有较好的热稳定性和化学稳定性, 玻璃化转变温度达 337°C, 在大部分可见光范围内吸收小, 同时可溶于多种溶剂, 十分有利于成膜和加工。其分子结构如图 1 所示。在分子链中的苯环和喹啉环均有共轭 π 电子, 电子的非谐运动非常显著, 具有较强的非线性效应和超快的非线性响应时间。作者在[3]中通过四波混频实验表明其在非共振区的三阶非线性系数可以达到 3.6×10^{-10} esu。同时说明了其具有较为理想的 $\chi^{(3)}/\alpha$ 值(在 532 nm 时为 9×10^{-12} esu cm, 远远优于其它的非线性有机聚合物材料^[6])。

PPQ 有机聚合物光波导的制备方法如下: 将 PPQ 粉末按 3% 的质量比溶解在四氯乙烷中, 静置 48~72 小时待 PPQ 完全溶解后用过滤器将溶液进行过滤以便除去其中的杂质微粒。采用旋转涂布法在熔石英基片上制备 PPQ 薄膜。样品从离心机上取下后置于烘箱中, 在 50°C~60°C 下烘烤后, 待其自然冷却后备用。通过一种特殊的处理可以改变端面的质量。平面光波导的膜厚为 1 μm , 成膜后的吸收光谱如图 2 所示, 与在溶液中的相同, 在 500 nm 以上具有较小的吸收系数。

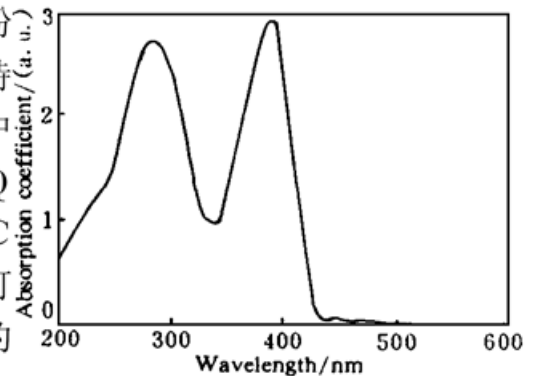


Fig. 2 The absorption spectrum of PPQ organic film

3 实验方法及结果讨论

3.1 PPQ 有机光波导的两种不同的耦合方式

用旋转涂布法制备的有机聚合物光波导, 端面很难形成光学表面, 因此在实验中采用了两种不同的棱镜耦合方法, 如图 3 所示。

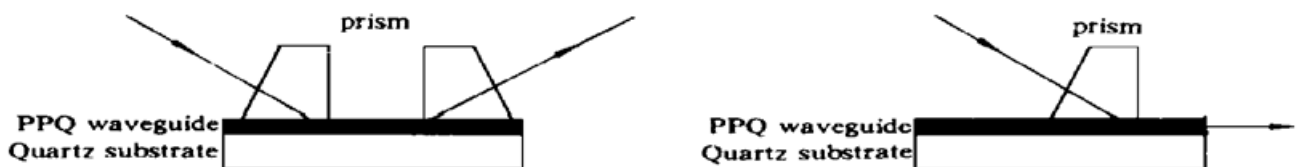


Fig. 3 Two different optical coupling methods of PPQ organic planar waveguide

第一种为双棱镜耦合方式, 激光脉冲经棱镜耦合进光波导再由另一个棱镜耦合出光波

导, 第二种方式也是采用的棱镜耦合进光波导, 但是从光波导的另一端面直接耦合出, 可以称为棱镜-端面耦合方式, 两种方式均能实现耦合, 但是第二种耦合方式对平面光波导的端面要求很高, 且出射的激光束质量不好, 故下面的光谱特性实验中采用第一种耦合方式。但是无论采用哪一种方法, PPQ 平面光波导在与棱镜的耦合过程中具有很好的重复性, 表明 PPQ 材料具有较好的机械性能。

3.2 PPQ 有机聚合物光波导的自相位调制光谱

在飞秒光传输实验中, 采用的飞秒激光器是碰撞锁模染料激光器(CPM), 其中心波长为 610 nm, 脉冲宽度在 130 fs 左右可调, 平均功率为 10~20 mW, 脉冲的重复频率为 100 MHz, 采用双棱镜耦合的方式, 出射的激光脉冲经过单色仪后再经 CCD 采集数据送计算机处理, 实验装置如图 4 所示。

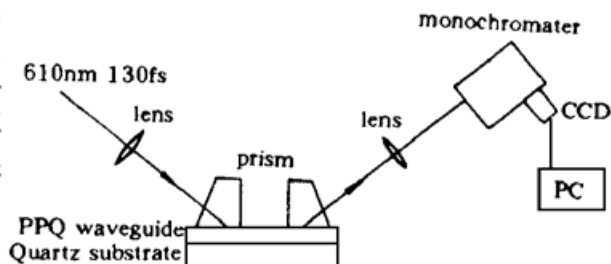


Fig. 4 The experiemntal apparatus for the study of nonlinear characteristics of PPQ organic planar waveguide

一般来说, 飞秒激光脉冲, 由于其较高的峰值功率, 在非线性介质中传输过程中, 会受到自相位调制的作用, 使得其产生瞬时的频率, 即使脉冲产生啁啾效应, 会进而使得光脉冲在光谱上有展宽效应。若简单考虑初始的激光脉冲为无啁啾的高斯脉冲, 则自相位调制导致的光谱展宽因子 γ 可以简单地写为^[7]:

$$\gamma = \left[1 + \frac{4}{3} \frac{\Phi_{\max}^2}{\sqrt{3}} \right]^{1/2} \quad (1)$$

其中 Φ_{\max} 为最大相移, 由下式给出

$$\Phi_{\max} = z P_0 n_2 \omega / c \quad (2)$$

其中 P_0 为激光脉冲的峰值功率密度, z 定义为激光脉冲在有机聚合物光波导中的有效传输长度, n_2 为 PPQ 的非线性折射率系数, c 为光速, ω 为光脉冲的中心频率。

在实验中, 激光脉冲在波导中的有效传输距离为 5 mm, 耦合入光波导的效率约为 10%, 耦合点的焦斑约为 30 μm 。由于光脉冲在平面光波导的传输与 PPQ 有机聚合物介质的非线性作用, 即主要是自相位调制效应导致出射的激光光谱, 相对于原来初始的入射时的激光光谱有了约 1.5 倍的展宽, 而且其光谱也发生了相位上的变化, 有了振荡结构, 如图 5 所示。由于碰撞锁模激光器光脉冲的能量很小, 以及光波导耦合效率的限制, 故在 PPQ 有机光波导内得到的光脉冲的峰值功率密度不是很高。利用脉冲的平均功率以及脉冲的宽度、重复频率、

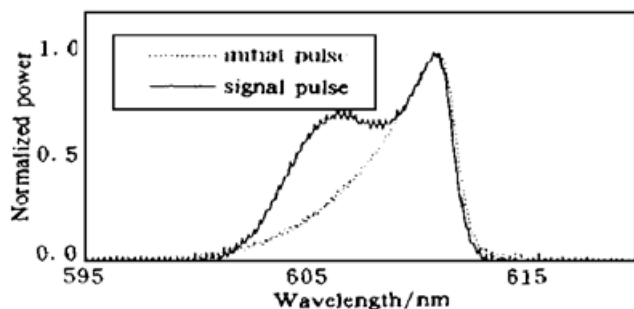


Fig. 5 The spectrum broadening of femtosecond laser pulse

光斑的大小、耦合效率, 估计介质中脉冲的峰值功率为 150 W, 其峰值功率密度为 $5.3 \times 10^{10} \text{ W/m}^2$ 。从图中测到的飞秒激光脉冲经过平面光波导的传输出射后, 在光谱上发生的显著的展宽和振荡结构, 说明了在传输过程中与 PPQ 有机聚合物发生了较为显著的三阶非线性作用, 同时由测到的展宽因子, 通过(1)、(2)式估计出 n_2 的值为 $4.6 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$ (数量级约为 10^{-10} esu), 这同作者以前采用四波混频方法测到的结果^[3]在数量

级上是一致的。这表明所制备的 PPQ 有机聚合物光波导, 具有较大的三阶非线性光学效应, 有可能进一步制成各种全光器件。

结 论 本文在实验上探索了 PPQ 共轭有机高聚物平面光波导的制备和耦合方法。用棱镜耦合的方法, 成功地研究了飞秒光脉冲在 PPQ 有机平面光波导中传输的非线性效应, 通过对自相位调制引起的光谱展宽的研究表明 PPQ 平面光波导具有极大的非线性折射率, 这对制作全光器件具有重要的意义。

参 考 文 献

- [1] J. L. Bredas, C. Adant, P. Tackx *et al.*, Third-order nonlinear optical response in organic materials: Theoretical and experimental aspects. *Chem. Rev.*, 1994, **94**(1) : 243~ 276
- [2] B. I. Greene, J. Orenstein, S. Scmit-Rink, All-optical nonlinearities in organics. *Science*, 1990, **247** : 679~ 687
- [3] Jun Yan, Jiao-yao Wu, He-yuan Zhu *et al.*, Third-order nonlinear property of a herterocyclic ladder polymer. *Opt. Commun.*, 1995, **116**(4/6) : 425~ 427
- [4] Jun Yan, Jiao-yao Wu, He-yuan Zhu *et al.*, Excited-state enhancement the third-order nonlinear optical susceptibility of nonether polyphenylquinoxaline. *Opt. Lett.*, 1995, **20**(3) : 255~ 257
- [5] 赵应桥, 朱鹤元, 刘建华等, 飞秒激光在 PPQ 有机聚合物中的传输特性研究. *光学学报*, 1997, **17**(1) : 16~ 19
- [6] K. S. Wong, S. G. Han, Z. V. Vardeny, Studies of resonant and preresonant femtosecond degenerate four-wave mixing in unoriented conducting polymers. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**(3) : 1896~ 1898
- [7] G. P. Agrwal, *Nonlinear Fiber Optics*, New York, Academic Press, 1989

Experimental Study of Nonlinear Effects in a PPQ Organic Planar Waveguide

Zhao Yingqiao Zhu Heyuan Liu Jianhua Hu Yimei
Sun Diechi Li Fuming

(State Key Joint Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams,
Deoartment of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

Sun Meng

(Department of Macromolecure Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Shen Qishun Cao Zhuangqi Chen Yingli

(Department of Applied Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

(Received 12 March 1997; revised 26 June 1997)

Abstract The PPQ planar waveguide is fabricate and the nonlinear characteristics in PPQ planar waveguide are studied. Using femtosecond laser pulse, we observed the notable broadening in laser spectrum due to self-phase-modulation, and it shows that this new kind of organic polymer waveguide has strong nonlinear effect.

Key words organic polymer, planar waveguide, femtosecond laser pulse.