

光电信息材料

龙霓东¹, 龙亚东²

(1. 空军工程大学 工程学院, 陕西 西安 710038; 2. 西安亨通光华制药有限公司, 陕西 西安 710086)

摘要:光电信息材料是一种新型信息材料,其传输、存储和运算信息的速度远大于电子信息材料,在信息技术的发展中起重要作用。本文阐述了光存储材料、光纤通信材料和光电功能材料的用途;研究现状和发展方向。

关键词:光存储材料;光纤通信材料;光电功能材料

中图分类号: TN204 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-3516(2001)05-0055-04

随着社会的发展,信息量与日俱增,大量军事、天文、气象、资源、工业和商业信息以每3~5 a翻一番的速度增长。因此,要迅速提高信息的传输、存储和运算的容量和速度,必须研究发展性能更为优异的信息材料。

1 光存储材料

光盘存储技术是近年来发展非常迅速的技术之一,它综合利用了材料科学、工程光学、信息论、激光技术、计算机技术和自动控制等多种科学和技术^[1]。光盘是通过激光束照射到旋转的圆盘上,利用记录介质层所发生的物理和(或)化学变化,从而改变光的反射和透过强度而进行二进制信号的记录。这种已写入的信号又可以通过激光束的扫描将其“读出”。能够实现光学参数的改变,达到记录和读出信号目的的记录介质薄膜材料称为光存储材料或光存储介质。光盘存储技术的优点为:存储容量大,可达 $10^9 \sim 10^{10}$ /盘,比磁盘容量高1~2个数量级;系统可靠,与记录介质无接触;查找数据速度快;读出速率高,1~10兆位/秒,使用寿命长,可达10a以上。

光盘可分为三大类型:只读型光盘(ROM);一次写多次读型光盘(WORM)和可擦除型光盘(EDRAW)。ROM、WORM型光盘,由激光辐射后所引起的存储介质(即存储材料)的变化是不可逆的,而EDRAW的变化是可逆的^[2]。

只读光盘的存储介质是通过激光等的热作用形成泡、烧蚀、坑或绒面—镜面等而进行记录的。许多硫、硒、碲、硅、锗和砷等的合金薄膜主要用作一次性记录材料。烧蚀法就是在聚光点,材料吸收光能而产生热烧蚀,形成小穴或气泡。并主要利用小穴与周围的反射条件不一而达到检出信号的要求,烧蚀法记录介质的灵敏度与材料的熔点有关,一般都用低熔点元素或合金。由于碲的熔点和热导率低,光吸收率高而成型性能好,所以目前常用的是碲和碲合金膜。当前碲合金膜的主要问题为化学上不稳定,容易氧化或受电侵蚀。为了提高介质的稳定性又不降低灵敏度,近年来开发了鼓泡和绒面—镜面两类一次性记录介质。这两类介质多用非晶硅和非晶锗以及它们的合金。鼓泡介质一般由两层组成,一层为易汽化的材料,另一层为高熔点材料(硅、锗等),易汽化材料夹于衬底和高熔点材料之间。当激光束照射到光盘上时,内层材料汽化,将高熔点材料鼓起,形成气泡。隆起部分与未隆起部分出现反差而作为光信号存入盘内。绒面—镜面记录介质也是很好地解决了材料熔点高与光记录灵敏度相矛盾的一类介质。在凸出部分开始熔化而未形成大面积镜面之前,反射率较小,横向热导率低且不存在表面张力引起的能量势垒,因此刻写所需要的激光阈值功率不高。

可擦除光盘介质有磁光型、相变型和变态型几类。磁光型光盘介质主要使用非晶态稀土—过渡族元素

合金(RE—TM)。这类材料属尼尔型亚铁磁性,受稀土和过渡族金属原子间的反铁磁耦合的控制,在某一温度下,稀土和过渡族金属的磁化强度相等而方向相反,总磁化强度为零。这个温度称为补偿温度(T_{com})。当温度更高达到居里温度(T_c),净磁化强度再次趋于无限,材料变为顺磁性。在补偿点附近,矫顽磁力(H_c)趋于无限;当接近居里温度时,矫顽磁力下降。当聚焦激光被吸收而增加温度,可利用上述补偿温度(如 Gd—Co)或居里温度(如 TbFe)附近的磁矫顽力的温度特性而写入磁畴。Co 基合金比 Fe 基合金的磁光克尔转角大,抗氧化性较强,但它们的 $M \times H_c$ 乘积太小,亚微米尺寸的磁畴不稳定,它们只能在溅射条件下沉积才有垂直各向异性,因此目前人们大多使用 GdFeCo、TbFeCo 等三元系统非晶合金。但非晶态 TbFeCo 和 GdFeCo 膜,其磁光克尔转角随波长变短而有所下降,因此为了进一步提高密度,磁光盘的工作波长需移至蓝光波长,那么使用非晶态 TbFeCo 和 GdFeCo 就遇到了信噪比会下降的麻烦。若 TbFeCo、GdFeCo 定义为第一代磁光存储材料的话,近年来科学工作者纷纷探索第二代磁光存储材料。与第一代相比,第二代磁光存储材料的突出特点是在短波长具有大的磁光克尔转角,其中有 Pt/Co 多层膜^[3]。Pt/Co 多层膜具有很强的垂直磁化特性,它的蓝光波长具有 0.4° 的磁光克尔转角。当前提高磁光存储材料的克尔转角,探索新材料并研究其机理仍然具有挑战意义。

相变型光盘材料。主要利用在热作用下,非晶态与晶态的转变引起反射率的变化,而作为记录点与周围的反差对比。晶态用激光加热至熔融区而急冷形成非晶态为写入过程。非晶态在软化区加热而结晶作为擦除过程。由于要求相变温度低,大都采用 Te 合金(如 Te—As、Se、Ge、Te—Ge—As 等)和 Se 的合金(Se—Sb、Se—Te—Sn 等)。相变材料目前主要问题是擦除时间较长和多次擦写不易保持材料的结构和成分的稳定。用结晶催化剂,如碲合金 $Te_{80}-Ge_5Sn_{15}$ 中加入 Au,可使擦写时间大大降低而同时保持材料结构稳定性。用保护膜将记录膜夹在其中做成夹心结构,提高反复擦写次数。

光致结构变化也可用来作为可擦写光盘存储介质。一些非化学计量比化合物,如 TeO_x 、 VO_x 等的光致折射率和透过率变化较明显,在激光辐射前后皆为非晶态,但在非晶态中有 TeO_2 和 Te 两个态,激光辐照加热后引起 Te 态增加而引起光学性质变化,常称为态变型光盘材料。在 Te— TeO_2 加入少量 Ge、Sn、Pd 等增加光吸收和态变的灵敏度,达到写入功率小于 8 mw,信噪比大于 50 dB,可擦写次数达 10^4 。态变温度为 $100 \sim 180^\circ C$,信息保存时间大于 10 a。

可擦重写光盘的存储材料除上述无机材料外,还有有机材料^[4-6]。有机光存储材料吸收带窄而且吸收度低,柔顺性好,可用甩胶法涂布,成本较低;熔点及软化点低,因而灵敏度高;热传导率低,记录痕迹小,清晰度高;空气或湿气不易使其降解;光学和热变形性质可以通过改变有机分子的结构来进行调整,并且来源广泛,毒性较小,因此有机光存储材料将具有广阔的应用前景。有机光存储材料主要是利用光致变色现象进行存储的。光致变色指的是在一定波长和强度的光的作用下,材料的分子结构发生变化,从而导致其颜色改变的现象。作为光存储材料,有机物质必须能在有色和无色两种状态下进行可逆的变化,即 $A(\text{无色态}) \xrightleftharpoons[\lambda_2]{\lambda_1} B(\text{有色态})$ 。用光致变色材料记录数字信息时,首先用波长 λ_1 的光(擦除光)照射,将存储介质由状态 A 转变到状态 B。记录时,通过波长 λ_2 的光(写入光)作二进制编码的信息写入。使被 λ_2 的光照射到的那一部分由状态 B 转变到状态 A 而记录了二进制编码的“1”;未被 λ_2 的光照射的另一部分仍为状态 B,它对应于二进制编码的“0”。信息的读出可以用读出透射率变化的方法,也可以用读出的折射率变化的方法,前者利用波长 λ_2 的光照射,测量其透射率变化而读出信息,后者利用波长不在两个吸收谱中的光照射,测量其折射率的变化而读出信息。

有机光存储材料按存储介质的最大吸收波长分为三类。第一类是最大吸收波长小于 500 nm 的短波光存储记录介质,这些染料有偶氮染料、醌染料、荧光素、二乙氧基硫碲;第二类是用氦—氩激光源的光存储记录介质(688 nm),如金属酞菁、萘醌、三苯甲烷。第三类是对二极管激光器敏感的记录介质,如酞菁类络合物、菁类染料、俘精酸酐等。当今发展最为活跃的是第三类存储材料。

目前对于可擦除光盘,以无机材料为记录介质的磁光盘、相变光盘均已开始应用,但以有机材料为记录介质的可擦重写光盘尚处在基础研究阶段,还有大量的工作要做。光致变色有机存储材料全面走向实用化的主要障碍在于它的稳定性及抗疲劳性,这方面的研究工作才刚刚开始。

新的光盘存储方式和介质还在不断出现,如用选频光学数据存储或称频畴光学记录。频畴光学记录是利用激光光谱中的持续的光谱烧蚀现象,在同样大小的记录上用不同的波长可调谐激光来写入和擦写,使存储量增加 $10^3 \sim 10^4$ 。

2 光通信材料

光纤通信由于信息容量大、重量轻、占用空间小、抗电磁干扰、串话小和保密性强,今后将逐步替代电缆和微波通信。光纤通讯的基本原理是把声音变为电信号,由发光元件(如 GaP)变为光信号,由光导纤维传向远方,再由接收元件(如 GdS、ZnSe)恢复为电信号,使受话机发出声音^[7]。

光导纤维是指导光的纤维,通常由折射率高的纤芯及折射率低的包层组成,这两部分对传输的光具有极高的透过率。光线进入光纤在纤芯与包层的界面发生多次全反射,将载带的信息从一端传到另一端,从而实现光纤通信。从材质上,光导纤维可分为熔石英光纤、多组分玻璃光纤、全塑料光纤和塑料包层光纤、红外光纤四种。

熔石英光纤是目前光通信应用的唯一商品化材料,它主要有 SiO₂ 构成。降低玻璃中的过渡元素有害杂质和羟基(OH⁻)含量,可降低熔石英纤维的损耗^[1]。由于非晶固体的散射损耗与入射波长的四次幂的倒数成正比,波长越长,损耗越低,所以为降低熔石英光纤损耗,工作波长从 0.82 μm 移至 1.3 μm 和 1.55 μm,熔石英光纤的损耗从 2~3 dB/km 降至 0.4~0.5 dB/km 和 0.2~0.3 dB/km。因此熔石英光纤合适的工作波长为 1.55 μm。

为提高信息传输量,从多模光纤发展为单模光纤,降低了横色散和构造色散,使传输频带宽度达到 1 GHz km。单模光纤的零色散波长在 1.3 μm 附近,但熔石英光导纤维的最低损耗波长在 1.55 μm,因此要发展色散位移单模光纤,从降低芯径和与皮料的相对折射率来实现。

多组分玻璃光纤的主要成分为 SiO₂,此外还含有 B₂O₃、GeO₂、P₂O₃ 和 As₂O₃ 等玻璃形成体及 Na₂O、K₂O、CaO、MgO、BaO 和 PbO 等改性剂,它的特点是熔点低,易生产,损耗小,但强度低,尚处于发展研制阶段。

全塑料光纤主要由特制的高透明度有机玻璃,聚苯乙烯等塑料制成,已制成阶跃型和梯度型多模光纤,光纤损耗已降至数十分贝/千米,其特点是柔韧,加工方便,芯径和数值孔径大。塑料包层光纤是以石英作纤芯,塑料作包层的阶跃型多模光纤,其芯径和数值孔径大,适于短距离小容量通信系统应用。

利用散射损耗与波长四次幂成反比的关系,制造出适用于长波长的光纤,即红外光纤,使损耗进一步降低,从而延长传输距离。各发达国家着眼于 2~30 μm 的新的传输波段,对卤化物、硫属化物和重金属氧化物等红外光纤做了大量开创性工作。

卤化物光纤制造难度比氧化物光纤大,且需保护涂层,但传输损耗低,传输损耗的理论值比石英光纤小 1 至 2 个数量级,有可能实现几千公里无中继通信。氟化物玻璃光纤以 ZrF₄、HfF₄ 及 ThF₄ 作为基础,可分别作为芯料和皮料,目前大多为阶梯型光纤。与熔石英相比,氟化物光纤的低色散的波长范围要宽得多,容易达到超高带宽的光纤通信。作为新一代光通讯纤维,氟化物纤维已崭露头角。

硫属玻璃红外光纤由砷、锗、铋与硫属元素硫、硒构成,它的光学损耗高,主要用途是短距离传能。

重金属氧化物光纤主要是 GeO₂ 系统,GeO₂ 纤维可用作红外光纤,有可能用于超长距离光学传输系统。

光纤是在当今铜资源不足及高技术的要求下,获得空前发展的。熔石英光纤经历了 0.85 μm 多模(最低损耗 2~3 dB/km)、1.3 μm 多模(最低损耗 0.41 dB/km)、1.3 μm 单模(最低损耗 0.35 dB/km)、1.5 μm 单模(最低损耗 0.14~0.16 dB/km)几个阶段,损耗越来越小,无中继距离越来越长。光纤技术正在向更长波长的方向发展。

3 光电功能材料

光电功能材料主要用于光学信息的探测、变换和运算上,光的信息的探测是用光敏材料而实现光—电转换,主要的发展方向是把高灵敏度和高的选择性结合起来,以便高效地捕获所需的信息并排除其他无用信息的干扰。金属纳米粒子复合介质光电薄膜可对超短光脉冲进行检测,它具有瞬态光电时间响应^[3]。Ag 纳米粒子埋藏于半导体 Cs₂O 中构成的复合介质光电发射薄膜在 1.06 μm 波长的超短激光脉冲检测中具有优势,但它不能工作在较高温度环境,且需要保持在高真空条件下,这些不足给检测激光脉冲造成困难。现研制了一种新型光电发射薄膜—银钡氧(Ag—BaO)薄膜,其有超快光电时间响应,光电积分灵敏度比 Ag—Cs₂O 低,但可在较高温度下工作,且可以经历暴露大气的过程,而在真空中恢复光电发射。在激光作用下的多光

子光电发射使其可应用于近红外波长的超短光脉冲检测中。在当今社会,光脉冲越来越短,信息密度越来越高,对超短光脉冲检测材料的研究也越显重要。

开发具有优良光开关、光运算和光传输特性的非线性光学材料,用以光子型为主的、光电混合型器件代替电子器件,以满足未来高度信息社会对高速处理、传输和运行大量信息的要求是目前的一个研究热点^[8]。三阶非线性光学材料已有好多种,如:有机物、高聚物、无机物、体相半导体材料等,它们各有其长处,半导体纳米材料由于其增大的三阶非线性极化率和较快的时间响应成为非线性光学材料家族中备受瞩目的新成员,可望在超高速的光运算、全光开关和光通信等方面具有广阔的前景。目前所研究的材料有宽带隙氧化物纳米材料 SnO₂、In₂O₃、Fe₂O₃、Bi₂O₃、硫属化合物如 CdS、CdSe 和 PbS 等、II—IV 族半导体及 GaAs 等 VI—V 族半导体化合物。

今后传感器明显的发展趋势是把信息的载体由电转换为光,因此各种光纤传感器和其它光传感器材料,如红外氟化物玻璃、有声光效应的 LiTaO₃、有磁光效应的 LiTbF₄ 等就日趋重要。传感器用光纤一直是光纤技术领域中的一个重要研究课题,现已通过各种途径开发出声学敏感光纤^[9]、磁敏光纤^[10]、保偏光纤、偏振光纤、稀土离子掺杂光纤^[11]和光纤光栅^[12]等。

4 结束语

随着人类进入高度信息化社会,具有优异性能的光电信息材料成为时代的需要。近年来,人们又在探索一些基于更新记录原理上的光存储技术(如光化学烧孔存储、双光子激发三维存储^[13]),研究性能更为优良的光检测、光运算和光传输系统,所有这些都对光电信息材料提出更新更高的要求,可以相信,经过科学工作者的努力,新的光电信息材料将会不断出现。

参考文献:

- [1] 师昌绪. 新型材料与材料科学[M]. 北京:科学出版社,1988.
- [2] 王敬义,王长安. 光盘与光记录材料[M]. 武汉:华中理工大学出版社,1990.
- [3] 吴锦雷,吴全德. 几种新型薄膜材料[M]. 北京:北京工业大学出版社,1999.
- [4] 李 瑛,谢明贵. 有机光致变色存储材料进展[J]. 功能材料,1998,29(2):113-120.
- [5] 董建华. 有机光电材料研究进展[J]. 自然科学进展,2000,10(7):607-614
- [6] 李 军,陈 萍. 有机光存储材料及进展[J]. 功能材料,1996,27(1):1-6.
- [7] 万 群,钟俊辉. 电子信息材料[M]. 北京:冶金工业出版社,1990.
- [8] 余保龙. 半导体纳米材料的非线性光学性质[M]. 开封:河南大学出版社,1999.
- [9] Bvcaro J A, Dardy H D, Carome E. Fiber optic hydrophone[J]. J Acoust Soc Am 1977, 62:1302-1305.
- [10] Lenz J E, Anderson C D, strandjord L K. Magnetic materials characterization using a fiber optic magnetometer[J]. J Appl Phys, 1984, 57:3820-3822.
- [11] Poole S B. Fabrication of Low-loss optical fibers containing rare-earth ions[J]. J Lightwave Technol, 1986, 4:870-876.
- [12] Dong L, Cruz J L. Enhanced photokensivity in tin-codoped germanosilicate optical fibers[J]. IEEE Photonics Tech Lett, 1995, 7(9):1048-1052.
- [13] Maruo S. 3-D Microfabrication with TWO-photo Absorptad photolymerization[J]. Opt Lett, 1997, 22(2):132-137.

Optoelectronic Information Materials

LONG Ni-dong, LONG Ya-dong

- (1. The Engineering Institute, Air Force Engineering University, Xi'an 710038, China;
2. Hengtong Guanghua Pharmaceutical Co., Ltd, Xi'an 710086, China)

Abstract: Optoelectronic information materials are novel information materials which transform, store and process information more rapidly than electronic materials. They hold a great significance for the development of information technology. This paper expounds the applications, current research status and future developments of optical storage materials, optical fiber communication materials and optoelectronic functional materials.

Key words: optical storage materials; optical fiber communication materials; optoelectronic functional materials