

# 聚合物非线性光学特性和器件的研究现状

叶成 朱道本

(中国科学院化学研究所,北京 100080)

与实用的无机非线性光学晶体相比,聚合物具有许多突出的优点,已经成为当今相当活跃的研究课题之一. 本文简要介绍了共轭聚合物和极化聚合物的非线性光学特性及其在集成电光 and 全光信息处理等光电子器件中应用的研究现状.

科学研究的动力在于应用的需求. 21世纪的人类社会将步入光时代,光通信、光信息处理和光计算等的深入研究和迅速发展,对非线性光学(本文以下简称 NLO)材料的研究起了巨大的推动作用. 不过,目前绝大多数的材料都还不能满足高容量、高速度、高密度、高频宽等一系列要求,探索新材料就成为紧迫的任务. 聚合物 NLO 材料具有许多突出的优点,尤其是它的结构多样性和优良的可加工性,近年来已受到了极大的重视,发展成为 NLO 材料中的一个重要分支. 聚合物 NLO 材料的优点有: 非共振 NLO 系数大;有超快速响应时间( $10^{-13}$ — $10^{-14}$ s); 直流介电常数小(一般为 3 左右,无机晶体约 28); 开关能量低;光学损伤阈值高(可达  $\text{GW}/\text{cm}^2$ ); 频带宽;吸收少(吸收系数为 GaAs 的约万分之一);可通过共振来增强 NLO 特性;不存在载流子扩散问题,容易加工和进行合成改性;可在室温下工作;环境稳定性好;力学性能和结构完整.

迄今, NLO 聚合物大体可分为两类: 一是以聚双炔为代表的共轭高分子,这类聚合物本身就具有较大的三阶 NLO 特性;另一是含有大的二阶 NLO 活性的小分子发色团的聚合物或聚合物共混体系. 下面将依此分类来作介绍,然后另写一节谈谈器件应用预研究的情况. 限于篇幅,本文涉及的化合物都采用通用的缩写名称,不另列出其分子式,有兴趣的读者可参阅有关文献.

## 一、共轭聚合物的三阶 NLO 特性

有机化合物的大且快速 NLO 响应来源于其具有极易移动和极化的  $\pi$ -共轭电子. 实验证实多烯分子的三阶分子超极化率 (hyperpolarizability)  $\gamma$  值随其共轭双键数  $n$  而剧增,  $\gamma \propto n^{3.5}$ , 因此完全可以预见,共轭高分子将具有很好的三阶 NLO 特性.

### 1. 聚双炔类 (polydiacetylenes, PDA)

由于观察到含对甲苯磺酸基团取代基的 PDA 晶体 PTS 具有很大的  $\chi^{(3)}$  (基频为  $1.89 \mu\text{m}$  时三次谐波 THG 为  $8.5 \times 10^{-10} \text{esu}$ ); 而且这些晶体是由单体晶体经固相扑拓聚合而得,是一种高度取向的聚合物,因此 PDA 体系就成为研究工作最集中的一类共轭聚合物. 为进一步提高其性能,不少研究小组已从单体合成、聚合、薄膜成型、 $\chi^{(3)}$  测定、超高速响应以及器件特性等多方面进行了工作,已有不少综述文章发表<sup>[1]</sup>. 现在研究的 PDA 衍生物的品种很多<sup>[2]</sup>,发现侧链-主链共轭型 PDA 有望进一步提高其特性,如 2,3,5,6-四氟-4-叔丁基苯 (BTFP) 取代的 PDA 不仅可得到高收率的聚合物微晶薄膜,而且由 THG 测出的非共振  $\chi^{(3)}$  为 PTS 的五倍(表 1).

绝大多数的 PDA 都是三阶 NLO 聚合物,某些不对称取代的 PDA 晶体也显示出很好的二阶 NLO 特性<sup>[2]</sup>,可惜这方面的报道还

表1 一些 PDA 类薄膜的  $\chi^{(3)}$  值

PDA	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	$\chi^{(3)}$ ( $10^{-11}\text{esu}$ ) 波长 ( $\mu\text{m}$ )		
		1.83	1.94	2.10
BTFP	0.27	15	10	6.8
	0.05	26	15	6.6
DFMP	1.09	2.4	2.6	2.1
	0.15	6.0	3.2	1.7
PTS	0.90	4.7	2.5	1.3

很少。

## 2. 其他共轭聚合物

大家熟悉的导电聚合物都是大  $\pi$  共轭体系,而且近年来在可溶性、成形等方面又取得了

很大的进展,使其成为重要的一类三阶 NLO 聚合物的候选对象。例如聚乙炔、聚噻吩、聚对苯亚乙烯 (PPV)、聚对噻吩亚乙烯 (PTV) 等都已有不少报道。去年,聚苯胺的三阶 NLO 特性也已见诸报道,中国科学院化学研究所也已用旋转 Maker 条纹法观察到了它的 THG。耐高温杂环聚合物和梯形聚合物的三阶特性也已开始为人重视。此外,值得一提的是聚二正己基硅烷的  $\chi^{(3)}$  为  $1.13 \times 10^{-10}\text{esu}$ ,而且它是一种可见区透明的有机硅聚合物。这是迄今已知的透明聚合物中  $\chi^{(3)}$  最高的体系。表 2 列出了已见报道的一些共轭聚合物的  $\chi^{(3)}$  值。

表2 一些共轭聚合物的  $\chi^{(3)}$

聚合物*	测定方法	波长 ( $\mu\text{m}$ )	$\chi^{(3)}$ ( $10^{-10}\text{esu}$ )	响应时间 $\tau(\text{s})$
PDA-PTS (单晶)	THG	1.89	8.5(//)	
PDA-PTS (薄膜单晶)	DFWM**	0.70	5.0	$<3 \times 10^{-13}$
PDA-4BCMU (取向蒸发膜)	THG	1.9	1.8	
PDA-PTS (多晶蒸发膜)	THG	2.1	0.13	
PDA-DCHD (浇铸膜)	THG	2.1	1.7	
PDA-18, 6 (LB 膜)	SA***	0.583	100	$<3 \times 10^{-13}$
PDA-12, 8 (LB 膜)	THG	2.62	0.13	
PBT	THG	1.91	0.5	
PBT	DFWM	0.605	0.09	$<1.5 \times 10^{-13}$
聚甲基苯基硅烷	THG	1.064	0.015	
聚二正己基硅烷	THG	1.064	0.13	
聚二正己基锗烷	THG	1.064	0.07	
聚乙炔	THG	1.064	5.0	
PPV	THG	1.85	0.078	
PTV	THG	1.85	0.32	
梯形聚合物	DFWM	0.532	0.4	
邻取代聚苯乙炔	DFWM	0.65	0.003—0.02	

\* 聚合物缩写含义见参考文献[1].

\*\* DFWM: 简并四波混频.

\*\*\* SA: 由光声光谱法求出 Kerr 系数的虚部而求出  $\chi^{(3)}$ [13].

## 二、含具有二阶 NLO 活性发色团的聚合物

我们知道,决定分子(材料)二阶 NLO 特性的  $\rho(\chi^{(2)})$  是三阶张量,在结构中心对称时其值将为零。因此,各向同性的聚合物将不显示二阶 NLO 特性。要使这类无序体系具有统计

的各向异性的办法之一就是所谓“电场极化 (poling)”这是由 G. R. Meredith<sup>[4]</sup> 最早应用到二阶 NLO 研究上来的,此后已有许多这方面的工作。这种方法的基本原理是把聚合物加热到其玻璃化转变温度  $T_g$  以上时加上一个强外电场(一般为 MV/cm 量级),使聚合物中所含发色团取向排列,待冷却到室温附近后才移走电场而把取向冻结下来。这种有一定取向度

的聚合物就会显示出宏观二阶 NLO 特性。因而,多数文献中称之为“极化聚合物 (poled polymers)”。

采用不同的施加外电场方法,对于极化效果将产生很大影响。现在提出的有:平行板极化(类似于夹心池结构)、交叉电极极化、室温电晕极化和高温电晕极化(COPET)等,其中以 COPET 法的效果为最好,所得极化后的膜取向度高,而且因与电极不接触,样品表面不变化,这对于器件化的高 NLO 系数和低损耗等要求是极为有利的。

目前广泛研究的极化聚合物的品种不少,可按其组成方式分为“掺杂”型和键合(或称功能)型两类。所谓“掺杂”型,这是由英文直译的,借用了半导体掺杂这个词而其含义并不相同。实际上,它是把高  $\beta$  值的发色团和聚合物共溶于有机溶剂中,经成膜后得到的一种均相共混体系,受发色团与聚合物相溶性的限制,其发色团含量较低,但优点是方法简单,原料易得并有较大的选择余地。所谓键合型是把发色团通过化学反应接到聚合物侧链上,或先合成含发色团结构单元的单体再聚合而得的产物。后一种产物中发色团可存在于聚合物的侧链中,也可存在于主链中。键合型的优点是发色团含量高且可控制,取向弛豫较慢,因而受到重视。

作为聚合物母体,一般都用光学透明性好的通用高分子,如 PMMA 和 PSt 等。为提高玻璃化转变温度也有用聚碳酸酯(PC)的。使用液晶聚合物来改善稳定性和增强取向度的材料也已受到关注,遗憾的是迄今还未见到好的结果。用铁电聚合物,如聚偏氟乙烯、偏氟/三氟共聚物等作极化聚合物母体,因存在分子内电场而使取向稳定性有了明显的改善,不过提高发色团含量将是一个较棘手的难题。

从发色团来看,使用的都是熟知的一些高  $\beta$  值有机 NLO 分子,其中多数是对硝基苯胺及其衍生物、含强极性取代基的苯偶氮苯和苯乙烯苯等染料和衍生物。现在已知  $\chi^{(2)}$  最高的是三氰乙基二乙氨基苯偶氮苯(TCV)/PMMA“掺杂”体系, $\chi^{(2)} \sim 2 \times 10^{-7} \text{esu}$ ,与著

名的有机 NLO 晶体 NPP 相同。根据极化聚合物的理论, $\chi^{(2)} \propto N\beta\mu E_p$ ,式中  $\mu$  为偶极矩,其变化有限。因此,要得到大的宏观二阶 NLO 特性,就必须提高发色团的  $\beta$  值,增加发色团的含量  $N$ ,加大极化电场  $E_p$ 。笔者等的键合型(PS)O-NPP 极化膜,无论在发色团含量、承受的极化电场还是  $\chi^{(2)}$  值及其寿命等方面都有明显的提高<sup>[5]</sup>。然而,由于发色团分子中的取代基极性不同,对极化膜的吸收光谱、极化后的  $d_{33}$  ( $\chi^{(2)}$  的非零分量)值和极化取向的弛豫等都将产生明显的影响,一味追求高  $\beta$ 、高含量并不一定有好结果。比如,二氰乙基二乙氨基苯偶氮苯(DCV)/PMMA“掺杂”体系极化膜在 DCV 含量为重量 10% 时,  $d_{33} \sim 7 \times 10^{-8} \text{esu}$ ,品质因数(这是衡量 NLO 材料的应用可能性的重要参数)为 85 (LiNbO<sub>3</sub> 晶体为 1);然而键合型 DCV-聚甲基丙烯酸酯极化膜中 DCV 含量提高了三倍多,  $d_{33}$  反而下降为  $5.1 \times 10^{-8} \text{esu}$ <sup>[6]</sup>。究其原因,可能是 DCV 极性太大,外极化电场还不足完全克服它的二聚趋势致使极化程度下降。因此,实现正确的实验设计还有待于对极化机制的深入研究。

极化聚合物 NLO 材料的缺点是吸收大、均匀性差和寿命短。已知的高  $\beta$  分子的吸收波长都较长,在 Nd·YAG 激光的倍频波长处的吸收都较大,更不必说用半导体激光了。不过,现在还是有些  $\beta$  较高、吸收波长较短的发色团(如 MNA, p-NA 和 NPP 等)可以勉强满足要求。当然,真正的解决还有待新的更短吸收波长有机 NLO 分子研究的突破。均匀性问题是聚合物与发色团相溶性差造成的,采用键合型聚合物,同时更新极化方式(如 COPET),已可得到均匀性较好的膜,而使一度令人头痛的散射损失有了明显改善。恐怕当今最需要也较难解决的问题是,如何减缓极化取向的弛豫以延长其寿命。除了前已提到的使用铁电聚合物为母体这一途径之外,最近官田等<sup>[7]</sup>在一次国际高分子会议上报道了聚己内酰胺/对硝基苯胺“掺杂”膜无需电场极化就测得了很高的二阶活性( $d$  值为尿素的 120 倍)。他们认为,这

是因母体与发色团之间存在很强的相互作用而形成了非中心对称结构,由于未经极化,当然也就不存在衰减问题。这一结果令人颇感兴趣,对材料设计提供了有益的启迪。遗憾的是论文尚未见发表,细节还不得而知。极化聚合物的另一更难解决的问题是极化方向。现在的极化方法都只能得到垂直于膜表面的极化,而如何得到平行于膜表面的极化(这是许多应用所要求的)看来只有通过新极化途径的探索才有希望。

### 三、NLO 聚合物器件研制的进展

经过十余年的工作,对有机和聚合物 NLO 材料的研究已开始关注如何优化材料使之满足应用要求,并且已由实验室原型器件研制向低价实用器件方向努力。主要的应用目标将是在集成电光、全光信息处理中使用的调制和开关器件。

NLO 聚合物应用的主要方式是光波导。现在已发展了许多不同的制造低损耗波导元件的技术,如光刻、光化学、压花和复制、内扩散(indiffusion)和电诱导双折变等。这些技术各有利弊,以光刻为最普通,而电诱导双折变对二阶材料的应用更有意义。这些技术的发展和运用,已使聚合物比其他有机材料更方便和适合于 NLO 材料的应用。

器件应用研究中进展最好的是极化聚合物集成电光调制器件的工作。首先报道的通道型电光波导是 MNA/PMMA 一维盘形波导器件<sup>[9]</sup>(图 1)<sup>[9]</sup>,这是一种多层一维波导调制器的原型。极化处理使聚合物形成通道并造成沿电极方向折光指数增加。这种永久偏振的波导在 830nm 的损耗仅 0.8dB/cm。当入射激光通过调制器后分解为强度相等的 TE 和 TM 模两束,外加电信号选择性调制 TE 模的位相,在出口棱镜处两模复合,结果输出光的强度在无光与全光间得到调制。尽管最初的样品只是在 10MHz 下工作,但现在已可达 GHz 量级了。这类薄膜波导电光调制器可在多种调制系统中

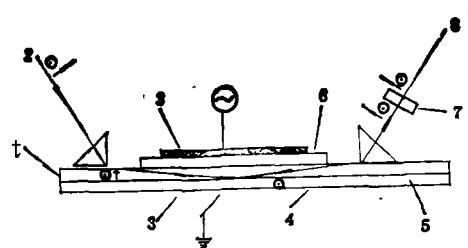


图 1 MNA/PMMA 一维盘形波导器件  
(⊙ TE 偏振; ← TM 偏振)

1. NLO 活性膜; 2. 入射激光; 3. 电极; 4. 载体; 5. 第一被覆层; 6. 第二被覆层; 7. 检偏器; 8. 输出信号

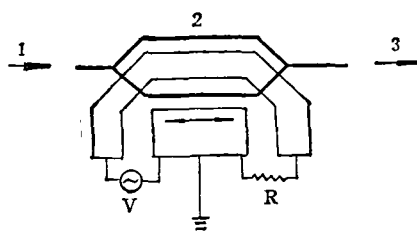


图 2 高频聚合物行波波导

1. 光输入; 2. 电光调制器; 3. 光输出

得到应用,最普通的是 Mach-Zehnder 干涉仪(图 2)<sup>[9]</sup>,表 3 是其性能与 LiNbO<sub>3</sub> 调制器的比较。最近该实验室又进一步提出了一种新的制备方法:“选择极化过程(SPP)”。Hoechst-Celanese 公司得到了开关电压 7V、长度 1.3cm 的电光开关;美国电报电话公司贝尔实验室用

表 3 极化聚合物与 LiNbO<sub>3</sub> 电光调制器的性能比较

	LiNbO <sub>3</sub>		聚合物	
	一般	特殊结构	现状	目标
开关电压(V)	3.5	10.5	3.3	0.7
有效长度(mm)	7.5	10.0	27	27
器件总长度(cm)	5	5	5.5	5.5
驱动功率(W)	0.6	5.0	0.19	0.008
最大开关频率(GHz)	8	24	无限(取决于脉冲发生器)	
电光常数	31	31	14	70

加工半导体硅的普通方法也制成了性能良好的第一代单模放大和相调制器。作为今后发展的关键是延长极化稳定性寿命和制得可挠曲膜等问题的解决。

还有,科学家们认为用极化聚合物可以制

备高质量的有效用于倍频和参量放大的波导器件。由于极化聚合物主要用于半导体激光的倍频,因此关键是在于短吸收波长有机发色团的发现和材料品质因数的较大幅度的提高,这是当今有机 NLO 材料的最热门话题之一。

共轭聚合物的三阶 NLO 特性研究表明,  $\chi^{(3)}$  值、响应时间和光学损伤阈值等参数都能基本满足或接近于串行全光处理的要求,近年已在用于全光信号处理的波导器件制造方面取得一些初步结果。比如,在银光栅上沉积 PDA 多层 LB 膜,得到了技术应用上重要的平面波导;又如,用剪切生长法生长了低损耗 PTS 单晶模光控波导;还有,溶液旋转涂膜制得了 PDA 波导,(不过其  $\chi^{(3)}$  值比单晶低得多)等等。遗憾的是它们的应用研究还很少,虽然已在光学双稳态开关、光控调制和光控开关、方向耦合器、Mach-Zehnder 干涉仪和 Bragg 反射器等方面作过试探,但都还没有得到象极化聚合物那样的结果。最近, Greene 等写的论文指出了有机和聚合物三阶 NLO 材料在全光应用方面存在的基本问题并提出了一些新的看法,对于今后的工作裨益不小<sup>[10]</sup>。

过去的十多年中, NLO 聚合物取得了明显的进展。极化聚合物膜已接近满足电光器件

应用的要求,未来研究焦点是解决极化的弛豫。同时,为达到最佳调制,制成二维波导,探索新极化方法或新途径得到与表面平行取向的膜将是一个既重要又极为困难的问题。

就共轭聚合物而言,关键将是把眼下的非共振  $\chi^{(3)}$  值( $\sim 10^{-9}$ esu)进一步提高到  $10^{-7}$ esu,这样才会有广泛应用之可能,当然光学均匀性和透明范围的改善,也就是品质因数的提高同样是十分重要的。共轭聚合物 NLO 材料及其应用研究还有很长的路要走。

- [1] 中西八郎等, 機能材料, No.6(1988), 5; 中西八郎, 固体物理, 24(1989), 873.
- [2] J. Tsibouklis et al., *Chemtronics*, 3(1988), 211.
- [3] F. Kajzar et al., *Opt. Commun.*, 66(1988), 55.
- [4] G. R. Meredith et al., *Macromolecules*, 15(1982), 1385.
- [5] C. Ye et al., *Macromolecules*, 21(1988), 2899; *Non-linear Optical Effects in Organic Polymers*, Kluwer Academic Publishers, (1989), 173.
- [6] J. E. Sohn et al., *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers*, Kluwer Academic Publishers, (1989), 291.
- [7] S. Miyata, et al., *Preprints of IUPAC 32nd Intern. Symp. on Macromolecules, Kyoto (1988)*, 582.
- [8] J. I. Thackara et al., *Appl. Phys. Lett.*, 52(1988), 1031.
- [9] D. R. Ulrich, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 160(1988), 1.
- [10] B. I. Greene et al., *Science*, 247-No.4943(1990), 679.

## 中国等离子体研究会第三届暑期等离子体物理讲习班在青岛举行

中国等离子体研究会 (APSC) 受亚非等离子体培训协会 (Asian African Association for Plasma Training, 简称 AAAPT) 之托, 于 1990 年 8 月 15 日至 22 日在青岛大学举办了第三届暑期等离子体物理讲习班。本届讲习班是中国等离子体研究会一系列学术活动之一, 也是去年北京等离子体诊断学院 (Beijing College on Plasma Physics: Diagnostics) 的继续。参加讲习班授课和听课的人员来自中国、美国、日本等 7 个国家, 共 120 人。

讲习班的头五天由国内外的等离子体物理专家讲课, 其余时间安排为听课人员研究成果的口头报告和张贴报告 (共 50 多篇)。讲课人员及讲授内容如下:

吴承康教授: 中国低温等离子体科学技术的近期进展。

陈 照副教授: 热等离子体处理的基本过程

N.Sato 教授: 无碰撞等离子体中电位形成的基

础实验。

陆全康教授: 空间等离子体中的诱发辐射。

蔡诗东教授等: 实验室和空间中具有高能粒子的等离子体的稳定性问题。

T.F.Yang 教授等: 串级磁镜空间等离子体推进方法。

S.Lee 教授: 等离子体焦点动力学。

Duk-In Choi 教授等: 电磁涨落引起的反常电子输运。

钱尚介教授: HL-1 中边缘等离子体研究。

邱励俭教授: 聚变混合堆研究进展。

研究报告的内容有: 托卡马克等离子体、激光产生的等离子体、空间等离子体及低温等离子体的理论研究和实验研究, 以及和高功率微波和脉冲强流电子束有关的粒子模拟计算。

(中国科学院物理研究所 李银安)