

偶氮侧链聚合物液晶的光学性质及其光存储应用*

王沛 明海 梁忠诚 章江英 鲁拥华 谢建平

(中国科学技术大学物理系 合肥 230026)

张其锦 刘键 刘杰 李增昌

(中国科学技术大学高分子材料系 合肥 230026)

摘要 有机聚合物是一类非常重要的非线性光学材料,它在光通信和高密度光存储等高新技术领域中有良好的应用前景.文章介绍了偶氮侧链聚合物液晶的光学性质及其在光存储领域中的应用.

关键词 偶氮聚合物液晶,光存储

THE OPTICAL PROPERTIES AND APPLICATIONS IN OPTICAL STORAGE OF AZOBENZENE LIQUID CRYSTAL SIDE-CHAIN POLYMERS

WANG Pei MING Hai LIANG Zhong-Cheng ZHANG Jiang-Ying LU Yong-Hua XIE Jian-Ping

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

ZHANG Qi-Jing LIU Jian LIU Jie LI Zeng-Chang

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract The structure, optical properties and applications of azobenzene liquid crystal side-chain polymers in optical storage are reviewed.

Key words azobenzene liquid crystal polymer, optical storage

1 引言

21世纪是由光电子学向光子学发展的新阶段,为了满足未来社会对高速传输、处理和运行大容量信息的要求,采用光子进行数据的采集、存储等技术已成为当今光电子器件的发展趋势.与之相关的信息光子学材料成为其中的关键技术之一.聚合物材料具有较大的光学非线性响应、可修饰性、可加工性以及可集成性等特点,已成为非线性光学材料及应用研究中极为重要的课题,显示了巨大的市场潜力,引起了学术界和产业界极大的重视.近年来,偶氮聚合物液晶的非线性光学及其在光学全息、光信息存储和集成光学等方面引起了越来越多的注意^[1-4].

下面对这种材料的基本结构和性能及其在光存储等方面的应用进行介绍.

2 结构和性能

聚合物液晶是在一定条件下能以液晶态存在的高分子,它有液晶相所特有的分子取向序和位置序.

与其他液晶化合物相比,它又具有高分子量以及由此而产生的特性.介晶基元聚合形成高分子不可避免地要对介晶基元施加许多限制,聚合物中介晶基元的运动和取向排列都不可能像小分子液晶中那样独立自由.聚合物液晶介晶基元所受的约束表现在高分子链的柔顺性上,而聚合物的柔性又与介晶基元的化学结构有关.从聚合物液晶的分子结构来看,可将其分为主链型聚合物液晶和侧链型聚合物液晶.

主链型聚合物液晶就是其介晶基元处于聚合物主链上.刚性结构使得主链高分子具有形成各向异性有序相的条件,但高的熔点又有碍于液晶相的形成.提高链的柔性可降低热稳定性,从而有利于液晶相形成.

侧链型聚合物液晶就是其介晶基元作为侧链连到聚合物主链上,介晶基元可以直接或通过柔性间隔与主链相接.侧链型聚合物液晶的有序性来源于侧链的介晶基元,而与主链的关系不大.但是主链的

* 国家重大基础研究项目(批准号:G19990330)

2001-07-13收到初稿 2001-08-30修回

热运动不利于液晶相的形成. 如果介晶基元是直接固定在主链上的, 那么由于侧链的形态具有统计性质, 而可以有各种取向, 而且聚合物分子的庞大体积也增加了侧链取向的空间无规性, 因而不利于出现液晶相所要求的有序取向. 如果液晶基元是通过柔性间隔链连接到主链上的, 那么主链的热运动不致于过分影响介晶基元的有序取向排列, 因而有利于形成液晶相. 侧链型聚合物液晶主要含有三个部分: 主链、间隔链和介晶基元, 如图 1 所示.

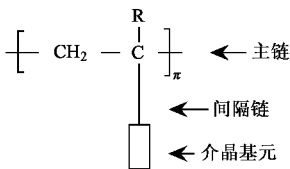


图 1 侧链型聚合物液晶各部分名称

在主链型聚合物液晶中, 介晶基元受聚合物主链结构的影响较大, 化学结构的微小变化, 都会引起液晶行为的很大变化, 即介晶基元的物理内涵发生了变化, 而在侧链型聚合物液晶中, 介晶基元基本上保持其在小分子时作为介晶基元的尺寸, 聚合物链结构的变化对其性质影响较小. 同时, 对于主链型聚合物液晶来说, 其长程有序结构是与整个大分子链的取向直接相关的, 也就是说, 是整个聚合物分子形成了各向异性的结构; 而在侧链型聚合物液晶体系中, 液晶态的形成并不要求聚合物链处于取向状态, 而完全由介晶基元的各向异性排列造成. 由于介晶基元多是通过柔性链与聚合物主链相连, 其平动和转动度的限制变成可控的, 从而达到与相应小分子液晶具有同样液晶行为, 这是侧链型聚合物液晶研究的目标之一. 从应用角度来看, 基于上述结构上的差别, 主链型聚合物液晶材料多用于制备一些高强度、高模量的结构材料, 如超强纤维等; 而侧链型聚合物液晶比较好地将小分子液晶性质和聚合物的材料性质结合为一体, 是具有极大潜力的新型材料.

偶氮侧链聚合物液晶中的偶氮苯生色团是一类具有光致异构特性的介晶基元, 其分子结构是在两个芳环之间以 $N=N$ 双键连接为特征. 偶氮苯生色团具有反式 (trans) 和顺式 (cis) 两种结构. 分子在一般情况下处于反式. 在共振或线性偏振光吸收条件下, 会产生光致异构化 (trans-cis). 顺式分子不稳定, 可以通过加热或光照射由顺式变为反式结构. trans 的偶氮基团具有较大轴径比, 可以作为介晶基团. 而 cis 的偶氮基团为块状, 轴径比较小, 不能作为介晶基元. 偶氮基团的这些特性, 使得其在合适的光照下

可以实现信息的存储和擦除.

偶氮苯基团是一类具有一定共轭程度的化合物^[5], 它们的基本结构特征, 即骨架决定了它们的主要吸收峰的范围. 偶氮染料的第二结构特征 (苯环上的取代基) 对吸收峰的位置具有一定影响. 取代基的电子效应 (诱导效应和共轭效应) 影响分子中电子云密度分布, 使分子的基态与激发态之间的能级差发生变化, 其吸收峰发生移动. 在苯环上引入不同的取代基, 其对应化合物的最大吸收峰位置不同, 在苯环的不同位置引入取代基, 对最大吸收峰的位置也会产生影响, 另外, $-N=N-$ 两端的环不同 (苯环、杂环), 最大吸收峰也不同.

如果在偶氮分子长轴方向两端同时具有推电子和拉电子取代基的偶氮化合物, 这就构成推-拉型偶氮聚合物. 由于推电子基团和拉电子基团的作用, 使偶氮键成为一种有效的电子通道, 这类材料在电场作用下的电子 (电荷) 转移倾向明显, 有较低的 ($\pi - \pi^*$) 电子激发态能量的体系, 而且光致异构速率更快, 这类材料具有良好的非线性特性.

Tsutsumi 等人^[6]合成了一种侧链型偶氮聚合物液晶, 其偶氮基团在 4, 4' 的位置分别带有吸电子和供电子取代基团. 通过对这种聚合物薄膜的测试, 在 135°C 时其热致 I-N 相转变过程的时间约 800ms, 这个速度要比不含有 donor-acceptor 取代基的液晶聚合物的相转变速度快一个数量级. 通过研究不同主链的聚合物他们还发现, 以甲基丙烯酸酯为主链的聚合物的热致 I-N 相转变过程要比丙烯酸酯为主链的聚合物的速度要慢一些. 这可能是由于甲基丙烯酸酯中链段的运动受到阻碍的缘故. 他们也报道了含有很强的 donor-acceptor 取代基的聚合物的热致 I-N 相转变在 146°C 的时候只需要 8ms 的时间^[7].

Wu 等人研究了一系列在侧链上含有不同偶氮基团的液晶聚合物后发现, 对于含有相同主链的聚合物, 随着位于 4 和 4' 位上的吸电子和供电子基团作用的增强, cis-trans 转变的速度有所增加, 聚合物中 cis 态的偶氮基团的数目显著减少, 使得液晶相的稳定有所增加. 其整体上的光致定向排列的速度大大提高^[8].

室温下, 在分光光度计上, 我们测量了具有不同推电子和吸电子取代基的偶氮聚合物液晶的紫外-可见光吸收光谱. 其结构式如图 2 所示.

图 3 是 P-CN 的吸收光谱, 图 4 是 P-NO 的吸收光谱. 其中实线是偶氮聚合物在 THF 溶液中的吸

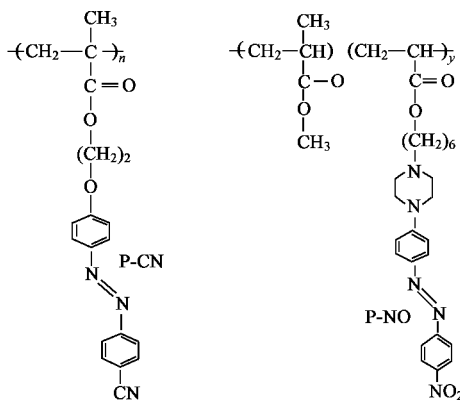


图2 侧链偶氮聚合物结构分子式

收谱,虚线是薄膜样品的吸收谱.峰值在 $\lambda_R = 460\text{nm}$ 附近的弱吸收带(R带)是由于偶氮基团 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁引起的,其左端与峰值 $\lambda_K = 362\text{nm}$ 附近的K带有部分重叠.K带和峰值在 $\lambda_B = 265\text{nm}$ 附近的B带均由偶氮苯基团的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁引起^[6].

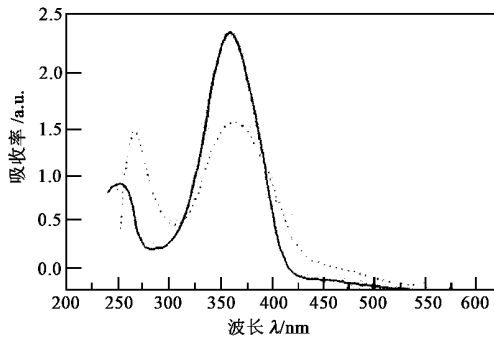


图3 P-CN的吸收谱

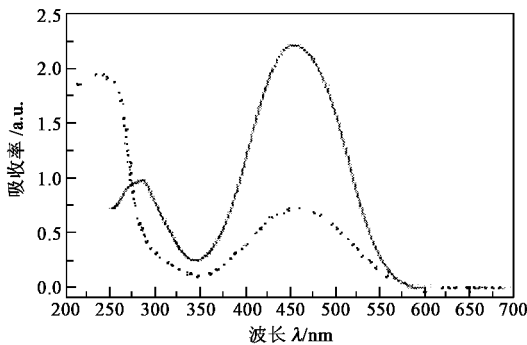


图4 P-NO的吸收谱

在溶液中,与P-CN相比,P-NO的K带和B带两个吸收峰都有红移.这是因为推拉效应使 π 轨道能级上升,使 π^* 轨道能级下降,造成 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能级降低的结果.由于P-NO的推拉电子强度要比P-CN的推拉电子强度大得多,所以P-NO与P-CN相比,吸收峰向长波段方向移动.

与溶液样品相比,薄膜样品各吸收峰的峰值也发生了相对变化,这是由于分子不同的聚集状态所致.

3 非线性光学性质

张灵志等人^[9]利用简并四波混频技术研究了偶氮苯聚合物膜[3'-甲基-4'-(N,N-氧亚己基)氨基-4-硝基偶氮苯癸二酰]的三阶非线性光学性质,测得其三阶非线性光学系数 $\chi^{(3)}$ 为 6.6×10^{-6} esu,具有较大的三阶非线性光学系数.颜星中^[10]等也利用简并四波混频技术研究了具有推拉电子结构的4'-(N,N-二羟乙基)氨基-4-硝基偶氮苯(DR19)功能化聚酯膜的相位共轭波的产生,同时研究了膜厚、结构和光强对相位共轭波产生的影响.黄燕萍等^[11]利用重复频率为10Hz、脉宽为35ps的YAG的倍频激光(532nm)和Z-Scan技术测量了推拉型偶氮化合物(4-甲基氨基-4'-硝基偶氮苯)掺杂薄膜的双光子吸收,得到双光子吸收系数为 $23 \times 10^{-8} \text{cm/W}$.在抽运光的作用下,一些共轭有机材料的三阶光学非线性通过激发态布居可以大大地增强.当有机分子处于激发态时,它的电子云体系比基态松散,即离域性更大,更容易被光场极化而发生畸变,因此处于激发态的分子将可能具有比基态更大的三阶光学非线性响应.黄燕萍等^[12]用皮秒Nd:YAG激光器的倍频光(532nm)和三倍频光(355nm),对偶氮苯材料进行激发态增强的双波耦合实验,发现材料处于激发态受激发时的三阶非线性光电极化率比电子均处于基态时增强一个数量级.激发态时的非线性时间过程也有所缩短.我们用脉冲宽度为10ns的Nd:YAG激光器的倍频光(532nm)和开孔Z-SCAN技术测量了P-CN偶氮聚合物溶于四氢呋喃中的非线性吸收,通过数值拟合得到非线性吸收系数为 9.02cm/GW .实验曲线如图5所示.

有机聚合物体系中如果含有按某种方向取向的生色团,则在外加光场的作用下,聚合物就不再具有对称中心,从而使有机聚合物显示出宏观二阶非线性.偶氮基团可在光场的作用下产生 trans-cis-trans 异构循环而形成分子的有极取向,由此可产生一个非零的二阶极化率 $\chi^{(2)}$.因此,含有偶氮基团的有机聚合物也是二阶非线性光学材料.有机二阶非线性光学材料可广泛用于光调制、光波导、光开关等领域.Xu^[13]等人研究了侧链偶氮聚合物和主客体偶氮聚合物在不同温度下的光致二阶非线性极化率

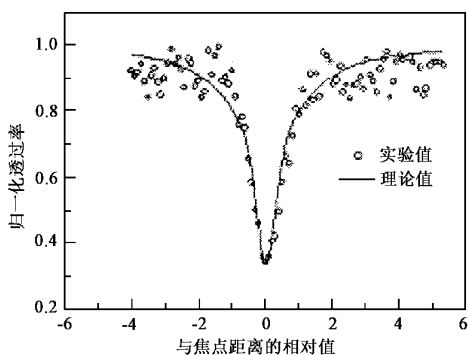


图5 P-CN 偶氮聚合物溶于四氢呋喃中的开孔 Z-SCAN 测量的非线性吸收曲线

$\chi^{(2)}$ 并解释了有关全光极化温度特性的一些实验结果. Wang^[14] 等曾制备了具有推拉基团偶氮掺杂聚合物光波导, 并观测了该有机聚合物光波导的全光双稳态. 有机聚合物波型光学双稳态可望在超快全光器件方面获得应用. 实验表明, 偶氮聚合物材料是非常好的光全息记录材料^[15,16]. 我们在偶氮聚合物液晶上用 532nm 连续激光记录了 1000 线的光栅, 如图 6 所示.

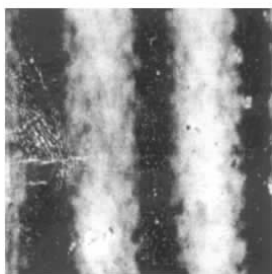


图6 偶氮聚合物液晶薄膜上记录的光栅

4 光存储应用

偶氮类染料的光存储机制, 一般认为是 $-N=N-$ 在光子作用下形成顺反异构化引起的. 利用偶氮分子的这种光致异构特征可以实现光存储.

1983 年, 日本的 Todorov 等人利用偶氮基团对光的选择性吸收, 首次将偶氮染料(甲基红和甲基橙)分散在聚合物母体中, 所得的聚合物材料在 488nm 的线偏振光的作用下产生了二向色性和双折射, 从而成为一种光学记录材料, 但这种光诱导的各向异性即使在黑暗环境中也只能保持很短的时间. 1992 年, Rochon 等发现^[17], 无定形态的侧链偶氮聚合物可以作为一种光学记录材料. 在远低于聚合物玻璃化转变温度的室温下, 用输出波长为 514.5nm 的氩

离子线偏振激光照射在含有偶氮基团的各向同性的聚合物上, 聚合物在光的作用下会显示出二向色性和双折射现象. 同时, 这种稳定的光记录可以通过加热或光学擦除的方法来擦除, 并且再次受到线偏振光照射时可以重新取向. 吉林大学等单位对偶氮化合物的存储特性进行了详细的研究, 取得了一系列研究成果. 王长顺^[4] 等研究了一种含有偶氮基侧链聚合物液晶薄膜, 该液晶薄膜表现出显著的光致双折射. 他们用一束强度为 $300\text{mW}/\text{cm}^2$ 的 532nm 连续激光作为抽运光照射样品, 样品的厚度为 $20\mu\text{m}$, 照射时间约为 80s, 产生的双折射大小为 2.1×10^{-2} . 当关闭抽运光后, 光致双折射的大小没有表现出衰减, 该偶氮聚合物液晶表现出长久光存储特性. 我们也测量了偶氮侧链聚合物液晶(P-CN)光致双折射的大小. 实验中, 我们首先用光束强度为 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 的 532nm 连续激光连续照射样品 10min, 探测光为 633nm, 样品的厚度大约为 $1\mu\text{m}$, 得出光致双折射的大小($n_e - n_o$) 结果为 7.0×10^{-2} . 同时研究了样品的光致双折射大小与抽运光照射时间长短的关系, 即让同等强度的抽运光(光束强度为 $200\text{mW}/\text{cm}^2$) 照射样品 2min, 测得光致双折射的大小为 2.8×10^{-2} . 从实验可以看出, 样品的光致双折射效应与抽运光的照射时间有关. 我们也研究了不同抽运功率下, 探测光对样品(P-CN)透过率随时间变化曲线. 实验结果如图 7 所示, 图中 $A = 0.314\text{cm}^2$ 是光照面积. 由图可见, 光的强度对偶氮基团光致双折射也是有影响的. Wu 等人也研究了光的强度对偶氮基团光致排列的影响. 经过对在侧链上含有约 6mol% 偶氮基团的聚合物研究发现, 用高强度的光可以得到更快的数据写入速度, 可以得到更快的 trans-cis-trans 异构化转变速度, 得到更快的取向排列速度.

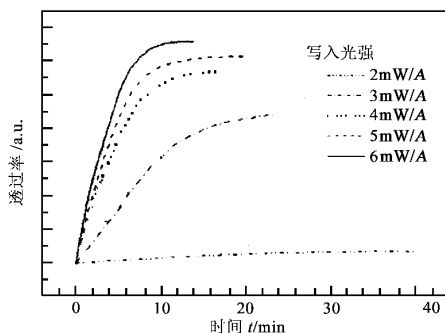


图7 不同抽运功率下, 样品透过率随时间变化曲线

偶氮基团与主链之间的距离会影响其光致异构化反应的速度. 液晶聚合物需要在偶氮基团和聚合物理

物主链之间有间隔基团(spacer),以提供取向排列过程中所需要的活动性. Stumpe 等研究了偶氮基团上连有的 spacer 对聚合物液晶的光致取向作用以后发现,液晶相的焓稳定性随 spacer 的变长而增大,偶氮基团的定向规整度也提高了^[18]. 由于 spacer 的长度和液晶相的焓稳定性都对偶氮基团的重排作用有影响,Wu 等研究了 N-1 相变焓大致相同但 spacer 长度不同的偶氮液晶聚合物后发现,当偶氮介晶基元在光照下进行重排至和偏振光的电矢量的方向垂直的位置时,聚合物的主链并没有发生重排. 偶氮基团和主链之间的距离(spacer)越短,偶氮基团的统一定向排列就越难以实现. 当 spacer 较短的时候,随着其长度的变长,偶氮基团的光致取向排列的规整度也随之提高,而当 spacer 达到一定的长度(大约 6 个亚甲基)的时候,偶氮基团就可以认为是相对主链做自由运动,聚合物的定向排列也不再随 spacer 的变长而变化.

很多实验因素会影响偶氮聚合物液晶的光致取向行为. 目前发现的影响因素主要有: spacer 的长度、偶氮基团连接的取代基的结构和取向过程中使用的光强度等.

对于侧链偶氮聚合物液晶,当它受到一定波长的线偏振光的照射时,其中偶氮基团会在垂直电场的方向做取向排列,一个偶氮基团吸收光子的几率与 $\cos^2\theta$ 有关系,这里的 θ 是指偶氮基团的偶极矩与入射光电矢量的夹角. 如果作用光是线偏振光,偶氮基团相对于原来的取向将重新取向,并且只要偶氮基团的电偶极矩在入射光偏振方向上有分量,偶氮基团会继续吸收入射光产生顺反异构. 经过多次循环后,偶氮基团将沿着垂直于光场偏振方向重新取向,这样便产生了光致各向异性,从而使聚合物液晶表现光致双折射变化.

偶氮聚合物液晶的光致各向异性可以长时间稳定保留,具有长久光存储的特性. Thomas^[19] 等人在 Palto 的理论基础上提出了中间场理论,对于偶氮聚合物液晶中的偶氮基团的光致定向排列可以长时间稳定存在作出了进一步的解释.

我们在侧链偶氮聚合物液晶(P-CN)上进行了光存储实验,图 8 是在偶氮液晶聚合物薄膜上用低功率 532nm 连续激光进行数据存储的实验结果,记录的数据图像是在偏光显微镜下拍摄的. 由于采用偏振干涉效应读出,数据斑点与背景的光强对比度很大,读出效果很好. 图 8 记录图像已保存近两年的时间,至今记录的光信息没有发生衰减.



图 8 偶氮聚合物液晶薄膜记录的图像
(记录功率密度约为 10^7 mW/cm^2)



由于偶氮聚合物液晶是一种对线偏振光敏感的光记录材料,由此,我们提出了偏振角度复用的存储方案(灰阶存储),并进行了原理性实验^[20]. 目前的数字式存储系统均为二进制存储,即每一位数据符仅有两个状态,分别表示“0”或“1”,记录 1 个比特(bit)信息. 若每一位数据符能区别 $N = 2^n$ 个不同的状态,则数据可用 N 进制表示,每一位数据符可记录 n 比特的信息. 这样就可以在不改变光盘存储面密度的情况下,达到提高信息存储容量的目的.

图 9 是灰阶存储情况,记录时固定光功率不变,转动样品台,每转动 10 度记录一个斑点,转动一圈构成一圆环. 由于相邻的双折射斑点的光轴方向相差 10 度,因此在偏光显微镜下观察时,各斑点透光率不同,呈现亮度差别,消光位置出现在与偏振轴方向一致的两个互相垂直的方向上.

在正交偏振干涉情况下,双折射斑点的光透过率为 $P = \sin^2 2\varphi \cdot \sin^2(\delta/2)$,这里 φ 是斑点的光轴方向与偏振器偏振轴之间的夹角, δ 是光通过双折射斑点后产生的位相差. 在 δ 相同的情况下,光透过率与 $\sin^2 2\varphi$ 成比例. 记录时,保持入射光功率不变,通过改变写入光束的偏振面方向与样品运动轨迹之间的夹角,记下不同光轴角 φ 的双折射光斑. 设 φ 的取值为 $\varphi_i (i = 1, 2, \dots, N)$,则读取数据时对应 N 个不同的光强值 $\sin^2 2\varphi_i$,由光电探测器转换后,通过幅度鉴别器可以检出信息. 若设法增加光轴角 φ 复用范围,则存储容量可进一步提高.

偶氮聚合物薄膜样品的光致双折射可以通过加

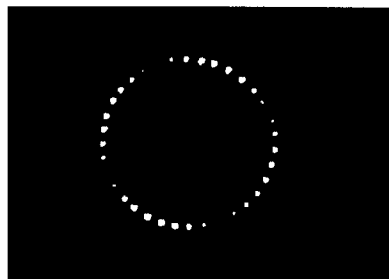


图 9 灰阶存储图像

热、自然光照射和圆偏振光照射三种方法擦除。

(1) 加热法

给样品加热时,由于热振动能增加,侧链基团的排列有序度会逐渐减低。当样品被加热到玻璃化转变温度附近时,光致双折射消失,样品重新回到光学各向同性的多畴状态。加热法的缺点是温度不易控制,且会造成薄膜样品的干燥和龟裂。

(2) 自然光照射法

如将会聚的阳光照射于样品,能够使记录的各向异性光斑消失。其原因主要是由于介质吸收了阳光中的紫外光,发生了光异构化反应。但样品对自然光没有偏振选择吸收,异构化后的基团在各个方位的取向几率相同,因此阳光照射后的薄膜会失去光学各向异性。同时,样品在强光作用下的热效应也会产生一定的影响。自然光照射法的缺点是会产生漂白效应,即偶氮基团在自然光的作用下具有沿着光线方向排列的倾向,多次擦写后,光学活性会逐渐降低。

(3) 圆偏振光照射法

采用圆偏振光照射样品同样可以擦除已记录的双折射光斑,这种方法基本排除了热效应的影响,是较为实用的信息擦除手段。图 10 原为均匀的光致各向异性单畴膜,上半部用 532nm 连续圆偏振光照射后恢复为各向同性多畴状态,因此在正交偏振干涉观察时恢复为暗视场。圆偏振光照射擦除机理与自然光照射擦除机理相类似,由于介质对圆偏振光的非选择吸收性,造成异构化后的基团在各个方位的取向几率相同,从而使其失去光学各向异性。与自然光照射不同的是,圆偏振光的漂白作用较小,因此可以提高材料的擦写次数。



图 10 偶氮聚合物液晶光致双折射擦除示例

偶氮聚合物液晶光致双折射的圆偏振光可擦除性质可以应用于可擦重写光存储。但强光对介质薄膜有漂白作用,即在多次擦写后,偶氮介晶基团会逐渐趋于与光线前进方向一致,从而降低介质的光学活性,这就限制了信息的擦写次数。漂白后的介质一

般可以通过加热法来恢复光学活性。如何克服漂白效应,提高擦写次数,是研究偶氮液晶聚合物可擦重写光存储器的重要课题。

5 小结

综上所述,偶氮侧链聚合物液晶是一类应用于信息光学领域很有前途的非线性光学材料,这类材料可望在光波导器件、二阶非线性光学器件以及高密度光存储中得到应用。

参 考 文 献

- [1] Gibbons W M *et al.* Nature ,1991 351 49
- [2] Ikeda T, Tsutsumi O. Science ,1995 268 :1873
- [3] Home N C R *et al.* Appl. Opt. ,1996 35 4622
- [4] Wang C S, Chen G J, Chen Y M *et al.* Chin. Phys. Lett. ,1999 ,16 (8) 565
- [5] 王光斌,侯立松,干福熹. 物理 ,1998 27 :726 [Wang G B, Hou L S, Gan F X. Wu (Physics) ,1998 27 :726 (in Chinese)]
- [6] Tsutsumi O, Kitsunai T, Kanazawa A *et al.* Macromolecules ,1998 , 31 355
- [7] Tsutsumi O, Demchi Y, Knazawa A *et al.* J. Phys. Chem. B ,1998 , 102 2869
- [8] Wu Y L, Demachi Y, Tsutsumi O *et al.* Macromolecules ,1998 ,31 : 1104
- [9] 张灵芝,郭建明,梁兆熙等. 功能高分子学报 ,1997 ,10 :463 [Zhang L Z, Guo J M, Liang Z X *et al.* Journal of Functional Polymers ,1997 ,10 463 (in Chinese)]
- [10] 颜星中,魏雄,罗挺等. 激光技术 ,1997 21 :272 [Yan X Z, Wei X, Luo T *et al.* Laser Technology ,1997 21 272 (in Chinese)]
- [11] 黄燕萍,王深义,孙真荣等. 功能材料 ,1998 29 :413 [Huang Y P, Wang S Y, Sun Z R *et al.* Functional Material ,1998 29 413 (in Chinese)]
- [12] 黄燕萍,丁良恩,王祖赓. 红外与毫米波学报 ,1999 ,18 :213 [Huang Y P, Ding L E, Wang Z G. J. Infrared Millim. Waves , 1999 ,18 213 (in Chinese)]
- [13] Xu G, Si J H, Liu X C *et al.* J. Appl. Phys. ,1999 85 (2) 681
- [14] Wang H T, Ye P X, Qiu L *et al.* Appl. Opt. ,1995 34 (30) 6892
- [15] Wu P F, Wang L, Xu J R *et al.* Phys. Rev. B ,1998 57 (7) 3874
- [16] Lucchetti L, Simoni F, Rezenikov Y. Opt. Lett. ,1999 24 (15) :1062
- [17] Roch R, Gosselin J, Xie A. Appl. Phys. Lett. 1992 60 4
- [18] Stumpe J, Fishcher Th, Menzel H. Macromolecules ,1996 29 2831
- [19] Pedesen T G, Johansen P M. Phys. Rev. Lett. 1997 79 2470
- [20] 梁忠诚,明海,章江英等. 发明专利,2000, No. 00112543. 5 [Liang Z C, Ming H, Zhang J Y *et al.* Invention Patent ,2000, No. 00112543. 5 (in Chinese)]