

二阶非线性光学极化聚合物*

郑立新 王德利 陈天禄 韩孝族

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

提要 本文综述了二阶非线性光学极化聚合物材料研究概况, 包括器件对材料的要求、材料的研究进展及目前存在的问题。

关键词 非线性光学, 极化聚合物, 极化诱导取向, 极化松弛

二阶非线性光学聚合物(NLOP)由于其优越的性能和在电光、波导器件及作为频率转换材料的潜在应用前景, 目前已成为非线性光学(NLO)材料的研究热点之一。

根据非线性光学理论, 当强电磁场如激光与可极化分子相互作用时, 诱导极化 P 与外电场 E 的关系^[1]为:

$$P = \alpha E + \beta EE + \gamma EEE + \dots \quad (1)$$

α 为线性项; β, γ 为二阶和三阶超极化率, β 也是三阶张量, 因此具有二阶非线性光学特性的分子应满足非中心对称的结构要求, 当电磁场与介质相互作用时, 同样的关系^[1]成立。

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots \quad (2)$$

$\chi^{(n)}$ 为物质的 n 阶非线性光学系数。由于二阶非线性光学系数是三阶张量, 所以当分子集合体具有中心对称结构时, $\chi^{(2)}$ 为零。目前许多具有电子给体和电子受体的共轭二阶非线性光学分子, 二阶超极化率已远大于传统的无机晶体如 LiNbO_3 等。对于高 β 值 NLO 发色团和聚合物的二阶非线性光学极化聚合物体系, $\chi^{(2)}$ 与发色团的数密度 N 、 β 值及取向因子 $\langle \cos^3\theta \rangle$ 成正比, 其关系式^[2]为:

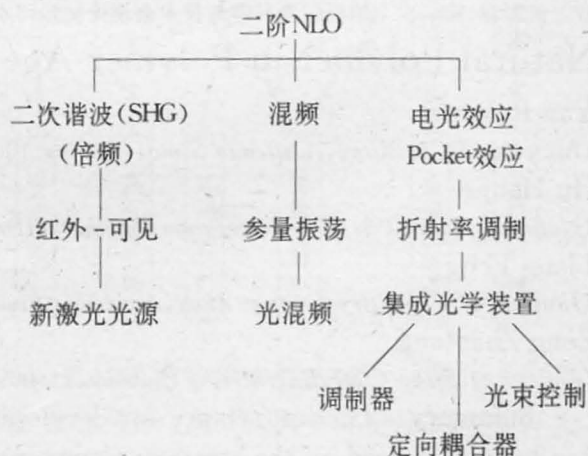
$$\chi^{(2)} = NF^2(\omega)F(2\omega)\beta \langle \cos^3\theta \rangle \quad (3)$$

$F(\omega)$ 为局部场因子。根据一维刚性气体模型^[3] $\cos^2\theta = L_2(-\mu E_i/kT)$, $L_2()$ 是二阶 Langevin 函数; μ 是偶极矩; E_i 是作用在分子上的有效电

场; K 是波尔兹曼常数; T 是绝对温度。因此可以通过提高发色团 N 、 β 或取向因子来提高 $\chi^{(2)}$ 值。因为取向因子在发色团无规取向时值为零, 一般为获得较大的取向因子, 采用电场极化的方法^[2,4], 该方法基本原理是, 把聚合物加热到玻璃化温度以上, 加以强电场, 使 NLO 发色团取向, 然后降温使取向“冻结”, 移开电场。最早由 G. R. Meredith 应用于二阶非线性光学材料的研究^[2]。

1 二阶 NLOP 材料的选择

二阶 NLO 材料在光电子领域的应用, 可归纳如下^[5]:



郑立新 1989年毕业于浙江大学化工系。现在长春应用化学研究所从事非线性光学聚合物和耐热高分子的研究。

* 国家自然科学基金资助课题。

从目前 NLOP 的发展来看,在电光、波导器件的应用前景最为乐观。电光、波导器件要求聚合物具有较大的二阶非线性光学系数 $[\chi^{(2)} > 10^{-7}]$ 、较小的光散射,因此要求聚合物具有无定型结构,目前聚合物母体选材多集中于聚丙烯酸酯类、聚苯乙烯(PS)和聚碳酸酯(PC)、聚酰亚胺(PI)等。在波导器件中关系为^[6]:

$$V\pi = n^3 r \lambda \Delta / L \quad (4)$$

$$\frac{\delta V\pi}{V\pi} = \frac{\delta \lambda}{\lambda} - 3 \frac{\delta n}{n} - \frac{\delta r}{r} + \frac{\delta \Delta}{\Delta} - \frac{\delta L}{L} \quad (5)$$

式中 $V\pi$ ——相移; λ ——操作波长;

n ——折射系数; r ——电光系数;

Δ ——波导厚度; L ——波导长度。

稳定的器件操作要求 $\delta V\pi/V\pi$ 在环境和操作条件下有较好的稳定性,这就要求聚合物薄膜有较稳定的 n 、 r 、 Δ 、 L 值。 n 值取决于发色团的取向度, r 值与 $\chi^{(2)}$ 成正比,也与取向度有关,波导尺寸 Δ 、 L 的变化与聚合物的热膨胀系数有关。在波导的加工和操作过程中,温度的变化严重地影响 $\delta V\pi/V\pi$ 的变化,尤其在接近玻璃化温度(T_g)时,极化度迅速降低、热膨胀系数突然增大。因此聚合物薄膜应具有较高的玻璃化温度和良好的化学热稳定性。此外为满足器件和极化的需要,聚合物还应具有良好的加工性、较低的介电常数和高损伤阈值。

作为倍频材料的 NLOP,还应具有较小的吸收波长,目前使用二极管激光器的倍频波长为 412 nm,由于 $\beta > 20 \times 10^{-30}$ esu 时,材料的吸收波长在可见光范围,提高 β 值,吸收趋于红移,因此解决材料的透明性仍然是一个难题。

2 NLOP 的发展

二阶 NLOP 最早报道^[2]于 1982 年, Meredith 研究染料 DANS 和液晶共聚物的掺杂体系 2wt%DANS 含量时,极化后,测得 $\chi^{(2)}$ 为 3×10^{-9} esu。1986 年 Singer 报道掺杂分散红 I(DRI)高达 15% 的 PMMA 体系^[4], $\chi^{(2)}$ 值可达 1.2×10^{-8} esu。目前掺杂体系的 $\chi^{(2)}$ 值最高可达 2×10^{-7} esu^[7],已经超过 LiNbO₃ 的值。

尽管掺杂体系聚合物已取得较高的 $\chi^{(2)}$ 值,而且还具有易于制备和纯化的优点,但还存在一些难以克服的困难。主要是发色团客体 and 聚合物母体相容性较差,难于提高掺杂含量,限制了 $\chi^{(2)}$ 的进一步提高,由于主客体的相分离使得客体结晶趋势增强散射严重,尽管提高 T_g 能够改善取向的稳定性,掺杂体系的取向松弛仍很严重^[8~10]。

为了克服掺杂体系的缺点,将 NLO 发色团键合于聚合物母体的功能性 NLOP 有了大量的报道^[11~15],与掺杂型相比,功能型 NLOP 大大提高了非线性光学发色团的含量,减轻了散射损失,此外增加了取向的稳定性,但 SHG (二次谐波)的衰减仍很严重,还不能满足实用化器件的需要。解决极化聚合物取向稳定性问题一直是二阶 NLO 聚合物研究的难点,因此大量的研究工作也集中在这里。

1988 年 Hampsch 等首先研究了极化聚合物的 SHG 衰减规律^[16]。他们在 DANS、DRI、MNA 分别掺杂 PMMA、PS 聚合物母体的体系中,研究了极化取向后、移开电场的薄膜的 SHG 与时间的关系,发现薄膜的取向松弛可分为两个阶段,初期较快而后期较慢。Hampsch 的研究还得到了许多重要结论:(1)研究发现在玻璃化转变温度相近的 PMMA 和 PS 掺杂体系中,PS 体系的 SHG 衰减远小于 PMMA 体系,表明聚合物的 β 转变对取向松弛有较大的影响;(2)对于不同尺寸的小分子掺杂物,分子尺寸较大的体系衰减较慢,表明聚合物的自由体积和分子的热运动影响取向的稳定性。进一步的研究表明高温下长时间的极化由于伴随着聚合物的物理老化,使聚合物自由体积松弛,增加取向的稳定性。Hampsch 的结论被后来的大量实验所证实。

为了进一步提高 NLOP 的取向稳定性,新型结构的聚合物不断报道,代表性的工作有:

1987 所 Ye 报道侧链键合的 PS/DRI 和 PS/Py 的功能型 NLOP^[11],获得了较高发色团含量的均匀薄膜,改善了取向稳定性。1988 年

Singer 报道了 DCV - MMA 共聚体系 NLOP^[12], 也获得较高的 $\chi^{(2)}$ 值, 改善了稳定性。研究表明侧链键合的功能型 NLOP 表明 SHG 衰减较掺杂型稳定;

1988 年 Ye 合成了聚乙烯苯酚/DRI 和聚乙烯苯/NPP 体系 NLOP^[13], 提出引入分子氢键提高取向稳定性, 并提出了双指数衰减模型。

1989 年 Robello 合成了光交联多烯体系 NLOP^[17]。Eich 合成环氧、二胺体系的热交联 NLOP^[18], 该聚合物体系 SHG 信号室温 500 小时无明显的衰减。1991 年 Chen 又报道了肉桂酸体系的光交联 NLOP^[19]。Triprthy 报道了类似的体系^[20]。Hubbard 报道了具有高 β 值发色团分散于聚合物母体, 用电场极化同步交联的方法制备的 NLOP^[21]。1992 年 Stephen 等研究了改性 PHS - HNPP 不同交联(氢键)方式对 NLOP 松弛的影响, 取得了较好的规律^[22](图 1)

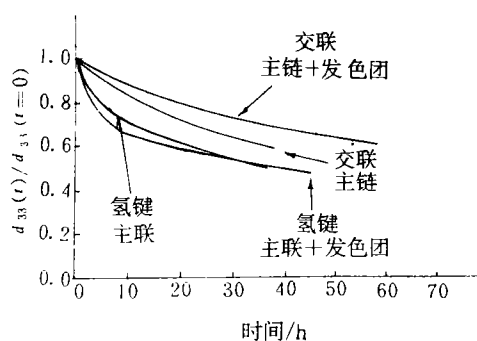


图 1 HNPP - PHS 不同交联(氢键)方式的 d_{33} 松弛比较

所有交联体系 NLOP 都很大程度解决了 SHG 衰减问题。但也带来了新的问题, 如交联后薄膜光学质量下降、 $\chi^{(2)}$ 值降低^[23]、交联难于控制等。

此外主链键合结构 NLOP 也有报道^[24~26], 1991 年 Hohler 用热激电流^[27]和介电松弛^[24]的方法, 比较了侧链 NLOP 和主链 NLOP 的松弛, 提出了不同的机理, 认为主链结构有利于增加取向稳定性。

概括起来提高发色团取向稳定性, 可以通过引入大的发色团, 使用主链、交联和高 T_g 聚

合物。但使用高 T_g 聚合物时, 由于极化温度高, 极化过程中分子热运动抵消电场取向, 难以获得较高的取向因子。必须开发新的极化方法, 如极化同步链增长^[30]或聚合物稀释技术等^[29]。

总之, 目前的研究很大程度上解决了发色团的取向稳定性问题, 但对于实用性集成光学装置来说, 连续操作温度高达 80 °C 以上, 脉冲装置工艺温度达 200 °C, 这就要求 NLOP 在高温下有良好的化学、物理稳定性。制备高温体系 NLOP 不仅要求开发耐热性良好的发色团, 许多常用的有机发色团(如偶氮染料)已不能满足耐热性要求, 而且还要解决高温下更加严重的取向松弛问题。最近的研究中, Wu 报道了发色团分散 PI 体系极化母体同步亚胺化的高 T_g - NLOP^[28], 取向 150 °C 稳定 12 小时。Zhang 报道的溶胶-凝胶 NLOP^[31]和 Lin 报道的发色团 PI 体系的同步极化链增长的高 T_g - NLOP^[30], 在解决取向稳定性上, 尤其高温下的取向稳定性取得了较好的结果(图 2、图 3)。但高温体系 NLOP 的研究还不够深入, 其高温性能有待于进一步研究。

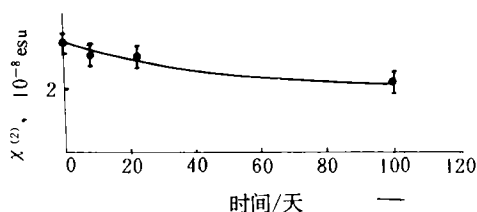


图 2 溶胶-凝胶/NPP 体系的 $\chi^{(2)}$ 衰减曲线

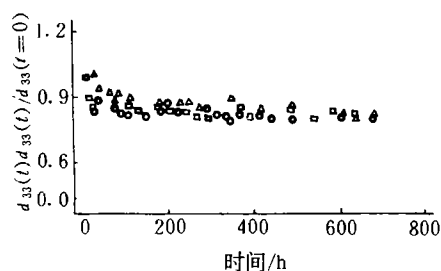


图 3 反应性 NLO 发色团/双马来酸酐体系 85 °C d_{33} 衰减曲线

3 结束语

随着二阶 NLOP 的发展,材料的性能已接近实用化器件的需要,但为获得优良综合性能的材料还需要更深入的研究。无论在理论还是技术上都需要较大的发展,如薄膜电性能、介电性能的控制及波导薄膜厚度的控制等。为实现二维波导,还应探索新的极化方法制得表面平行取向的薄膜;作为倍频材料,还应开发出同时具有较大 $\chi^{(2)}$ 和较低的截止吸收波长发色团。当然在器件研究中也需解决遇到的许多新问题。

4 参考文献

- Shen Y R. The Principles of Nonlinear Optics. New York: Wiley, 1984
- Meredith G R, Van Dusen J G, Williams D J. Macromolecules, 1982, 15: 1385
- Yamaoka K, Charney E. J. Am. Chem. Soc, 1972, 94: 8963
- Singer K D, Sohn J E, Lalama S J. Appl. Phys. Lett, 1986, 49: 248
- Dalton L R. Nature, 1992, 359: 269
- Lytel R. SPIE Proc, 1990, 1216: 30
- Katz H E, et al. Mats. Res. Soc. Sym. Proc, 1988, 109: 127
- Mortazavi M A, Knoesen A, Kowel S T, et al. J. Opt. Soc. Am. B, 1989, 6(4): 733
- Williams D J. Ed. Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials; ACS Symposium Series 233, American Chemical Society; Washington, DC, 1983
- Singer K D, Lalama S J, Sohn J E. Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng, 1985, 578: 130
- Ye C, Marks T J, Yang J, et al. Macromolecules, 1987, 20: 2324
- Singer K D, Kuzyk R G, Holland U R, et al. Appl. Phys. Lett, 1988, 33(19): 1800
- Ye C, Minami N, Marks T J, et al. Macromolecules, 1988, 21: 2899
- Hayden L M, Sauter G F, Ore F R, et al. J. Appl. Phys, 1990, 68(2): 456
- Matsumoto S, Ken - ichi K, Kurihara T, et al. Appl. Phys. Lett, 1987, 51: 1
- Hampsch H L, Yang J, Wong G K, et al. Macromolecules, 1988, 21: 526
- Robello D R, Ulman A, Willand C S. US. 4 796971. 1989
- Eich, M, Reck B, Yoon D Y, et al. J. Appl. Phys, 1989, 66: 3241
- Chen M, Yu L P, Dalton D R, et al. Macromolecules, 1991, 24: 5421
- Tripathy S, Chen Y M, Lee J Y, et al. Appl. Phys. Lett, 1991, 58: 2459
- Hubbard M A, Marks T J, Yang J, et al. Chem. Mater, 1989, 1: 167
- Stephen Y J, Carr H, Marks T J. Chem. Mater, 1992, 4: 963
- Jungbeuer D, et al. Appl. Phys. Lett, 1990, 56: 2610
- Kohler - W, Robello D R, Willand C, et al. Macromolecules, 1991, 24: 4589
- Schilling M L, Katz H E. Chem. Mater, 1989, 1: 668
- Wright M E, Mullick S. Macromolecules, 1992, 25: 6045
- Kohler W, Robello D R, Dao P T, et al. J. Chem. Phys, 1990, 93: 9157
- Lin J T, Hubbard M A, Marks T J. Chem. Mater, 1992, 4: 1148
- Barry S E, Soane D S. Appl. Phys. Lett, 1991, 58: 1134
- Wu J W, Walley J F, Ermer S, et al. Appl. Phys. Lett, 1991, 58: 225
- Zhang Y, Prasad P N. Chem. Mater, 1992, 4: 851

Poled Polymer for Second- order Nonlinear Optics

Zheng Lixin, Wang Deli, Chen Tianlu, Han Xiaozu

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

Summary An overview of poled polymer for second-order nonlinear optical application is presented in this paper. Material property requirements for devices, the development of materials and the unsolved problems in this area are discussed.

Key words Nonlinear optics, Poled polymer, Poling induce arrangement, Relaxation