

综 述

极化聚合物电光材料研究进展

罗敬东, 詹才茂, 秦金贵*

(武汉大学化学与环境科学学院, 武汉, 430072)

摘要:极化聚合物由于其在集成光电子学领域的潜在应用前景已经引起了广泛关注。本文在简要介绍电光调制器及其材料有关知识的基础上, 综述了近几年来极化聚合物电光材料的研究进展, 主要介绍发色团和聚合物的设计、合成, 并对这类材料将来的发展方向作了探讨。

关键词:极化聚合物; 电光调制器; 发色团; 设计; 合成

以光子为信息载体的光电子技术已经成为现代信息科学工程的重要发展方向。一方面, 光电子学已经在理论上勾画了超高速、大容量信息处理和传输的美好蓝图, 另一方面, 光电子学的应用面临着—个亟待解决的实际问题, 即采用何种材料才能使这种潜力得以充分实现。

和通常的无线电波通讯—样, 光通讯技术的实现首先要面临怎样把信号加载到光波上去, 也就是要解决激光的调制的问题。光电子技术中最常见的调制装置是利用线性电光效应设计而成的电光调制器。电光材料的研究是能否较好地实现此项技术的关键性课题。极化聚合物电光材料(简称电光高分子)在这方面具有巨大的潜在应用前景, 特别是近几年来, 极化聚合物电光材料的研究不断深入, 构性关系进一步明确, 材料的设计与合成逐步走向成熟, 许多研究小组相继成功地研制出了原型器件, 已经引起了人们广泛的关注。

本文在简要介绍有关知识的基础上, 综述了近几年来极化聚合物电光材料的研究进展, 主要介绍发色团和聚合物材料的设计、合成, 并展望了本领域今后的发展方向。

1 电光调制器及其材料简介

线性电光效应又称 Pockels 效应, 是指在外加电场 E 作用下介质的折射率 n 发生变化, 其变化大小为

$$\Delta n = n^3 r E / 2 \quad (1)$$

式中 r 为线性电光系数; 相应地, 电光效应造成的位相差 $\Delta\Phi$ 也正比于外加电场:

$$\Delta\Phi = \pi n^3 r E L / \lambda \quad (2)$$

式中 L 为调制长度, h 为电极间距, λ 为入射光波长。从本质上而言, 线性电光效应是在光波电场和外加电场的共同作用下, 引起材料的非线性极化, 并导致其光学各向异性, 因而线性电光效应实际上是二阶非线性光学(second-order nonlinear optics)现象的一种特殊情况, 要求构成材料的分子集合体必须具有非中心对称的结构, 电光系数也正比于二次非线性极化率 χ 或 d 。

在各种不同种类的电光调制器中, 使用较为广泛的是 Mach-Zehnder 型电光调制器。如图 1 所示, 用电光材料在集成光学 Mach-Zehnder 干涉仪的两臂 a、b 上制成条形波导, 并在 b 臂上施加—

作者简介:罗敬东 1970 年生, 1992 年毕业于南开大学化学系, 1995 年考入武汉大学, 现为博士生;

* 通信联系人。

个可控直流电场 E 来调制两束光之间的位相差 $\Delta\Phi$ 这样两束相干光在会合处发生干涉,适当地设置器件参数,可以使得输出光的光强与 $\Delta\Phi$ 乃至 E 成线性关系,从而达到调制的目的。

从电光调制器的工作原理和器件的使用、加工要求来看,较理想的电光材料应具有以下特点。

- (1) 材料的品质因子 n^3r/ϵ 要大,其中 n^3r 决定了电光效应的大小,而材料应具有较低的低频介电常数 ϵ 才能实现较大的调制带宽;
- (2) 器件的半波电压 V_{π} (表示 $\Delta\Phi=\pi$ 时的外加电压值) 要小,其值越小,调制效率就越高。Mach-Zehnder 干涉仪中 $V_{\pi}=\lambda/n^3rL$;
- (3) 材料必须满足器件加工和使用对热稳定性的要求。在 100°C 左右的操作温度下材料的电光系数、折射率应长时间地保持稳定,同时应有较高的尺寸稳定性。在高达 250°C 的加工温度下,材料仍须在较短的时间范围内($1\text{min}\sim 10\text{min}$) 保持相对稳定;
- (4) 材料的光学质量要好,对光的吸收和散射要尽可能低,而且其激光损伤阈值要高;
- (5) 材料还应具有良好的可加工性和物理、化学稳定性。

现有的已实现商品化的电光材料都是无机或半导体材料,如无机晶体 LiNbO_3 和半导体单晶 GaAs ,发展已较为成熟,但占领的市场很有限。这主要是因为这类材料的介电常数较高,半波电压往往也不低,决定了它们难以实现高速大容量的电光调制,这也是光通讯技术发展的主要局限之一,而且晶体材料性脆,在其它底物(如硅片)上生长加工亦十分困难,使得波导器件的制作成本相当之高,价格十分昂贵。新一代的光通讯在技术上要突破这些局限,就必须发展高效率、快速响应的新型电光材料。

70 年代末、80 年代初,极化聚合物概念的提出开辟了二阶非线性光学材料研究的全新领域^[1,2],其基本原理是:具有大的微观二阶极化率(β) 的有机分子(又称发色团) 通过掺杂或化学键合到聚合物之中。将聚合物薄膜升温至其玻璃化温度(T_g) 附近,并加强直流电场,使发色团取向,然后在保持电场的情况下降温以“冻结”取向,经此处理后的聚合物称为极化聚合物,一般都能表现出宏观上的二阶非线性光学效应。根据发色团取向气体模型, $\chi^{(2)}$ 与 β 之间的关系可表示为:

$$\chi^{(2)} = NF\beta\langle \cos^3\theta \rangle \cong NF\beta\mu E_p/kT$$

(3)

N 为发色团分子的数密度, F 为局域因子, $\langle \cos^3\theta \rangle$ 为取向因子, μ 为偶极矩, E_p 为极化电场, T 为温度, k 为 Boltzmann 因子,其中决定 $\chi^{(2)}$ 大小的关键指标是发色团的 $\beta\mu$ 值及其浓度 N 。

相对于无机和半导体材料而言,极化聚合物具有许多无法比拟的优点,如介电常数低,非线性光学效应大,易于分子设计和加工成型等,因而在光电子技术的电光调制、光倍频等方面具有潜在的应用前景。从极化聚合物近 20 年的发展来看,聚合物电光材料一直是其研究热点之一,特别是近几年来,聚合物电光材料的研究取得了较大的进展,成为最有希望率先进入市场的聚合物二阶非线性光学材料。

表 1 列举了的聚合物电光材料几项关键的性能参数,这基本上是目前极化聚合物电光材料所能够达到的水平,并提供了 LiNbO_3 和 GaAs 的性能参数以资对比^[3],可以看出,聚合物电光材料较大的品质因子(n^3r/ϵ 主要源于较低的

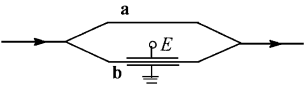


图 1 Mach-Zehnder 干涉仪的示意图

表 1 电光材料的性能参数对比

材料	电光系数 $r(\text{pm/V})$	折射率 n	介电常数 ϵ	品质因子 n^3r/ϵ	半波电压 $V_{\pi}(\text{V})$
LiNbO_3	31	2.29	30	12.4	2940 *
GaAs	1.7	3.3	12.53	4.9	5000~9000
聚合物	~50	~1.7	~4	~60	<5

* 引自参考文献[4]。

介电常数。

2 发色团分子的设计与合成

提高发色团的 β 或 $\mu\beta$, 是发色团分子设计与合成的主要目标之一。 β 为色散校正过的 β 值, 更能从本质上表征分子的二阶非线性光学活性。

极化聚合物体系中, 发色团分子一般是两端分别接有电子给体和电子受体的共轭体系, 分子内发生了强烈的电荷转移, 双能级模型认为这类分子所有的电子状态中, 中性态和电荷分离态两种共振形式对于 β 的贡献是最主要的^[5], 并求出

$$\beta \propto (\mu_e - \mu_{ge}) \mu_{ge}^2 / E_{ge}^2$$

(4)

式中 μ_e 、 μ_{ge} 分别表示分子的基态和激发态的偶极距, μ_{ge} 为跃迁偶极距, E_{ge} 为跃迁能级。该理论较好地解释了发色团分子的构性关系, 并指出提高给受体强度和增大共轭桥长度可以提高发色团的 $\mu\beta$ 。**DANS**(图 3) 就是 80 年代中期此理论所推荐的典型的发色团分子之一。

在双能级近似的基础上, Marder 等提出了键长交替理论(Bond Length Alternation, 简称 BLA 理论)^[6], 其要点可简要总结为: β 的最优化可以通过调节中性态和电荷分离态之间的能量平衡来实现, 具体而言就是要选择合适的共轭桥, 使两态的能量差较小, 并寻求给受体强度的最佳组合; 对于给受体取代的多烯染料, 这些变量可以统一归结于结构参数——键长交替 $\langle \Delta r \rangle$, 即碳碳单键与双键键长的平均值之差, 当 $\langle \Delta r \rangle$ 降低到适当的数值时, 可以显著地提高 β 或 $\mu\beta$ 。

键长交替理论将构性关系进一步明确化, 并成功地设计出了许多高 $\mu\beta$ 的发色团分子, 主要的突破体现在以下两个方面。

(1) 在 **DANS** 这类将苯环引入共轭桥的发色团分子中, 电荷分离态是完全失去了芳香性的醌式结构(图 2a), 从能量平衡的角度来看很不利于此种共振形式的形成, 对于 β 的贡献较小, 因而相对于具有同样共轭链长的多烯染料, 这类分子的 $\langle \Delta r \rangle$ 值明显偏高, 并不是较为理想的分子设计。一个有效的解决办法是将异噁唑酮、巴比妥酸作为电子受体, 这类受体的电荷分离态在失去一部分芳香性的同时形成了一定的芳香态结构(图 2b), 较好地调节了中性态和电荷分离态之间的能量平衡^[7], 降低了 $\langle \Delta r \rangle$, 显著提高了发色团的 $\mu\beta$ (如图 3 中的发色团 **2** 与 **DANS** 相比较)。目前所报道的 $\mu\beta$ 最高的发色团之一(图 3 中的分子 **3**) 就是基于此点设计合成的^[6]。

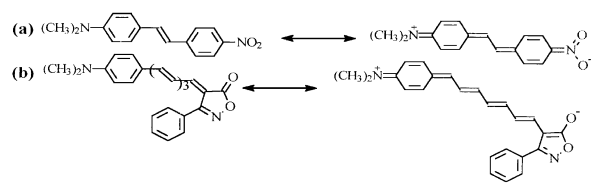


图 2 发色团的共振结构图示
(a)、(b) 中左边为中性态共振式, 右边为电荷分离态共振式

(2) 同理, 将具有较低共振能的芳环(如噻吩环、噻唑环)代替苯环引入共轭桥中, 可以有效提高发色团的 $\mu\beta$ (图 3 中的发色团 **4** 与 **DANS** 相比较)^[8]。芳香杂环的另一个值得注意之处就是不同的环具有不同的电子密度, 可作为附加的给受体来调节分子的 $\mu\beta$ ^[9]。

最近, 这类结构发色团的研究又有了新的发现^[10], 如图 3 所示, 发色团 **4** 和 **5** 具有相同的共轭桥和电子受体, 不同之处在于发色团 **4** 的给体(二烷基胺)强度明显高一些, 表现在其最大吸收波长

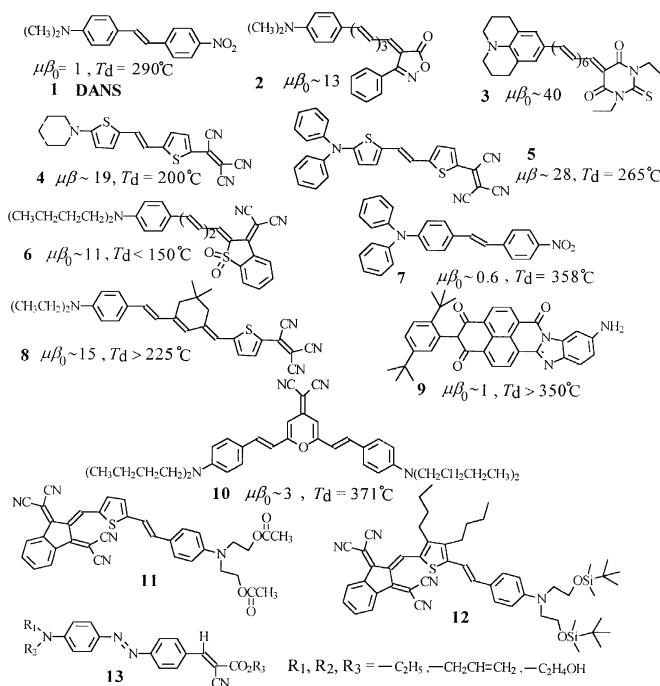


图 3 有代表性的发色团的分子结构及有关数据

$\mu\beta$ 或 $\mu\beta_0$ 值为相对于 **DANS** 的比值, T_d 为热分解温度

(λ_{max}) 与 **5** 相比红移了 53nm, 但发色团 **5** 的 $\mu\beta$ 值却比 **4** 的要大近 50%, 这是以双能级模型为基础研究发色团的构性关系以来所发现的首例明显的“反常”现象, 也为 BLA 理论提供了绝佳的例证, 即对于某给定的共轭桥, $\mu\beta$ 的最优化应通过调节给受体强度之间的适当组合来实现, 而非一味地提高给受体强度。

这些研究的最新成果已相继应用于聚合物电光材料中, 取得了相当高的电光系数。例如, 将图 3 中的发色团 **6** 以 20% (重量比) 的浓度掺杂到聚碳酸酯中, 经旋膜极化, 测得其电光系数高达 55pm/V, 近乎 LiNbO_3 电光系数的两倍, 是目前所报道的电光系数最高的聚合物电光材料之一^[11]。

发色团分子设计与合成的另一个主要目标就是要提高发色团的热稳定性。由于必须兼顾发色团的高 $\mu\beta$ 值, 这方面的工作存在一定的难度, 尽管如此, 近几年来仍然取得了不小的进展。

Twieg 等将常用的二烷基胺电子给体换成二芳基胺, 大大提高发色团分子的热稳定性^[12]。图 3 中的发色团 **7** 的热分解温度比 **DANS** 的高出 68°C, 同时其 $\mu\beta$ 有所降低, 但仍维持在与 **DANS** 相同数量级的水平上。这一改进方法适用于许多不同类型的发色团分子, 如二苯乙烯类、偶氮苯类、二苯乙炔类等等, 在聚合物电光材料的研究中已得到广泛的应用。

作为非线性光学活性很高的发色团, 长链多烯染料有两个明显的弱点在很大程度上限制了其应用, 一是热稳定性较低, 二是烯烃的顺反异构化不利于获取较高的发色团取向稳定性。Gilmour 等用芳香杂环 (如噻吩) 代替多烯结构中的碳碳双键, 显著改善了发色团分子的热稳定性^[13], 并保持了几近相同的 $\mu\beta$ 。Jen 等人基于锁定分子构象的考虑, 将六元环引入共轭三烯结构中合成了几个

发色团(如图3中的分子8)^[10],不仅得到了较好的热稳定性,而且将发色团8掺杂于聚喹啉主体中,初步观察到了较好的发色团取向稳定性。

Garito等人设计合成了一类结构独特的发色团(例如图3中的发色团9)^[14],以1,8-萘甲酰基为共轭桥,以苯并咪唑为电子给体,芳香稠环形成的梯形结构使得其热稳定性极高,而且由于结构类似于聚酰亚胺的结构单元,发色团分子与聚酰亚胺之间有较大的相容性。进一步的研究表明,分子的非线性光学活性源于电荷相关激发态的贡献,用双能级模型已不能对其构性关系作出较好的解释^[15]。

Ermer及其同事开发了一类具有DAD(给体-受体-给体)结构的新型发色团^[16],它们都以4-二氰基甲叉-4H-吡喃为电子受体,具有较好的综合性能:热稳定性很高,即使以二烷基胺作为电子给体,其热稳定性仍相当于以二芳基胺为给体的二苯乙烯类、偶氮苯类发色团;在保持较好光学透明性的情况下(图3中的分子10, $\lambda_{\max}=500\text{nm}$), $\mu\beta$ 仍能维持在较高的水平上。计算表明,这种发色团具有两个能量很接近的电荷转移激发态,这方面的发现已经引起人们的关注^[17]。

发色团分子的结构修饰也是一个值得注意的问题。Dalton等发现,强烈的偶极相互作用导致许多具有很高 $\mu\beta$ 值的发色团分子并不一定能在极化聚合物体系中表现出与之相应的高电光系数。若在发色团的周边接上“缓冲”基团,可以有效地解决这个问题。将图3中的发色团11、12分别以20%的浓度掺杂于聚甲基丙烯酸甲酯中,极化后测得各自的电光系数为17.2pm/V、34.2pm/V^[18]。

交联型聚合物电光材料对发色团的两端官能化提出了要求。最近,作者合成了一组以氰基丙烯酸酯为受体的新型偶氮染料(图3中的发色团13)^[19],与同类型其它的多官能化发色团相比,其合成路线较为简捷,仅经重氮偶联和Knoevenagel缩合即成,有利于在更宽的范围内选择交联的高分子体系。

3 聚合物体系的设计与合成

极化聚合物体系中,虽然发色团偶极分子之间的静电排斥在能量上不利于形成稳定的非中心对称的取向,但在一定的温度下和相当长的时间范围内必须保持这种“亚稳态”的稳定性,这就给材料的热稳定性定义了全新的内容,是极化聚合物电光材料研究的重点和难点之一。发展至90年代,极化聚合物的研究已经涉及了众多的高分子体系,从化学组成来看主要有聚丙烯酸酯类、聚苯乙烯类、聚酯类、环氧树脂类、聚氨酯类、聚酰亚胺类等等,从结构特点来看(这里指发色团分子与高分子主体骨架的位置关系)又可大致分为掺杂型、侧链型、主链型和交联型四类。这些高分子体系的设计与合成为构性关系的研究提供了大量的实验数据,在解释发色团分子的取向松弛问题上建立了一些唯象理论,总结出了某些主要的经验规律,如提高聚合物的玻璃化温度(T_g)、进行化学交联或将发色团引入高分子的主链都可以改善取向稳定性。掺杂型聚合物电光材料由于存在相分离、热不稳定等缺点,近几年来其研究已不多见,以下着重介绍另三种结构类型的聚合物体系。

3.1 侧链型和主链型电光高分子

Twieg等发现,极化聚合物体系中,材料的二阶非线性光学活性的长期热稳定性取决于聚合物的 T_g 与使用温度之差,温差越大则热稳定性越好^[20]。目前,对此现象尚未找到很明确的解释,但它无疑为材料的设计与合成提供了一个有力的手段,因而近年来这方面的工作大量集中在如何有效提高聚合物(尤其是侧链型和主链型这类线形高分子)的 T_g 上。

聚酰亚胺机械强度高,介电常数低,且已被研究用于集成电路的制作,最为重要的是它的 T_g 很

高, 继聚酰亚胺的掺杂体系取得了较好效果后, 材料化学家们很快将注意力转向性能更为优越的键合型聚酰亚胺。

Dalton 等将发色团键合到二胺或二酸酐单体上, 缩合成聚酰胺酸, 旋涂成膜后, 在保持强电场的情况下受热脱水关环, 即得聚酰亚胺 **P1** (图 4) [21]。该材料 NLO 活性的起始衰减温度高达 175°C, 大大高于聚酰胺酸前体的 100°C。这也是采用“两步法”合成聚酰亚胺的通用路线。由于聚酰胺酸需要在很高的温度(250°C 以上)下经历较长的时间方能较完全地脱水关环, 因此相应地要求发色团分子应具有较高的热稳定性, 而且很可能引起聚合物的深度交联, 使得高分子的 T_g 甚至高于其热分解温度, 不利于极化。

有鉴于此, Yu 等以吡啶/醋酐为脱水剂, 得到了一系列可溶性的侧链聚酰亚胺 **P2** [22, 23], T_g 在 220°C ~ 230°C 左右, 150°C 下材料 **P2a**, **P2b** 的 SHG 信号只是刚开始受热时有约 20% 的衰减, 以后数百小时内基本恒定, **P2c** 的热稳定性虽然稍差, 但其电光系数高达 35 pm/V。此外, 经对比发现, 相对于热脱水极化而言, 这种化学脱水法制得的聚酰亚胺极化效率明显提高。

Burland 等在这方面做了系统深入的研究工作, 不仅设计了一条简便易行的合成路线, 而且在高分子中引入的是以芳基胺为电子给体的发色团, 以兼顾发色团分子的热稳定性 [24]。他们对聚合物 **P3** 的热稳定性进行了较为全面的表征 [25]: DSC 或动态力学热分析表明高分子的 T_g 为 350°C; 变温紫外可见吸收表明该材料 350°C 下可维持数小时而不发生降解; 380°C 时亦可在 20 min 内保持相对稳定(低于 15% 的分解); 样品的 SHG 强度在 225°C 观察了 1000 个 h, 除开始 10 h 内有约 7% 的下降, 以后一直保持稳定, 而且 300°C 的高温下经 2000 s 后仅下降 15%。可以说, 聚合物 **P3** 的热稳定性已完全满足器件化的实际需要。

上述几条路线都是先合成功能化单体, 再聚合得到高分子, 近年来, 高分子的后功能化也成为合成极化聚合物的一种常见手段。Jen 等采用后 Mitsunobo 反应合成了一系列的芳香聚酰亚胺(如图 **P4**), 即先用一锅法合成侧链带有酚羟基的聚酰亚胺, 然后将带有烷羟基的发色团用 Mitsunobo 反应接到高分子主链上 [26], 这样省去了合成功能化二胺单体的繁琐步骤, 发色团也不必经历较多化学反应的“考验”, 从而在选择高分子骨架和发色团时可以更加灵活自如。麻洪等采用后重氮化反应也合成得到了一组热稳定性较高的聚酰亚胺电光材料 [27]。

总的说来, 聚酰亚胺电光材料的初期研究工作在材料的设计与合成上已取得了一定的成绩, 许多材料不仅表现出较好的热稳定性, 而且也具有较大的电光系数。

Jen 等还合成了聚喹啉电光材料(如图 4 中的 **P5**) [28], 其热稳定性与聚酰亚胺相当, 而且获取了光学质量较高的薄膜, 在材料的综合性能上有望得到改善。

聚酰亚胺、聚喹啉这一类高分子的高 T_g 源于高度刚性的主链结构和较强的分子间作用力, 而在高分子的侧链上进行某些结构修饰也能提高 T_g 。

聚甲基丙烯酸甲酯是最早应用于极化聚合物研究的高分子之一, 随发色团浓度的变化, 其 T_g 仅达 80°C ~ 135°C [29], Eckl 等在其侧链上接上巨大的金刚烷取代基 [30], 相应共聚物的 T_g 提高到 160°C ~ 190°C。聚乙烯吡啶(PVK) 由于庞大的吡啉侧基的存在具有很高的 T_g , 作者采用两种不同的后功能化方法合成了以 PVK 为基底的极化聚合物 **P6**, **P7**, 它们的 T_g 都在 200°C 左右 [31, 32]。

另外, Winoto 等在聚丙烯酸侧链上键合具有强烈分子间作用力的极性基团 [33], 也得到了 T_g 较高的高分子 **P8**。

由于高分子的整链和链段运动需要较高的活化能, 所以将发色团分子整个地引入高分子的主链骨架之中, 形成所谓的发色团头对尾主链高分子, 可以提高其取向稳定性。这一类高分子的研究

工作面临的主要难点是材料的加工性能不好,溶解性、极化效率和 T_g 三者之间很难同时兼顾,例如,要想提高极化效率、改善溶解性,一般是在发色团之间接上长的柔性链,但这往往使得高分子的 T_g 大大降低。因此,主链型电光高分子的近期研究工作主要集中于如何通过适当的分子设计来改善其综合性能^[34]。

Wender 等发现,若只将发色团的某一端嵌入高分子的主链,使得发色团偶极矩横切高分子的主链之上,在极化时高分子主链的重新取向程度将大大减少,因而可以提高极化效率^[35]。

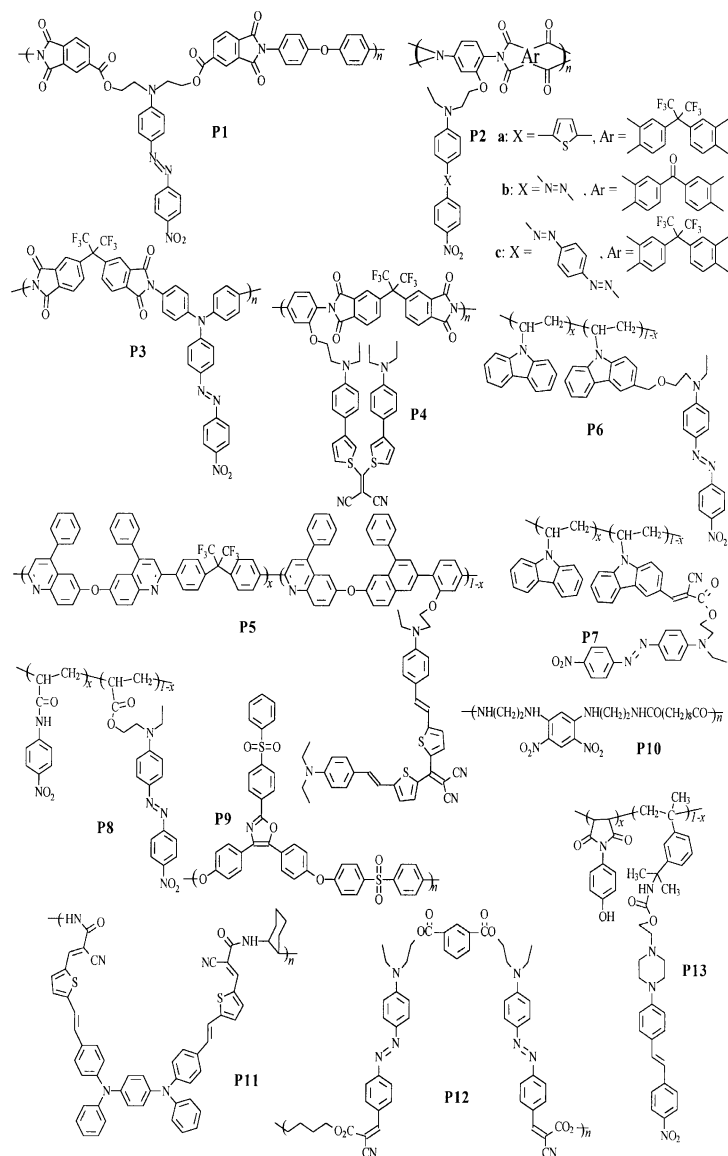


图 4 线性电光高分子 **p1~p13** 的结构图

Carter 等合成的聚芳醚-噻唑(如图 4 中的 **p9**)即属于此种类型^[36], T_g 高达 242°C , 而且芳杂环发色团的热稳定性亦很高, 不过其 NLO 效应较小 ($d_{33} \cong 1 \text{ pm/V}$), 作者认为其根本原因在于发色团

的 β 值较小,而非极化困难所致。前述的高分子 **p1**、**p3** 也属此类。

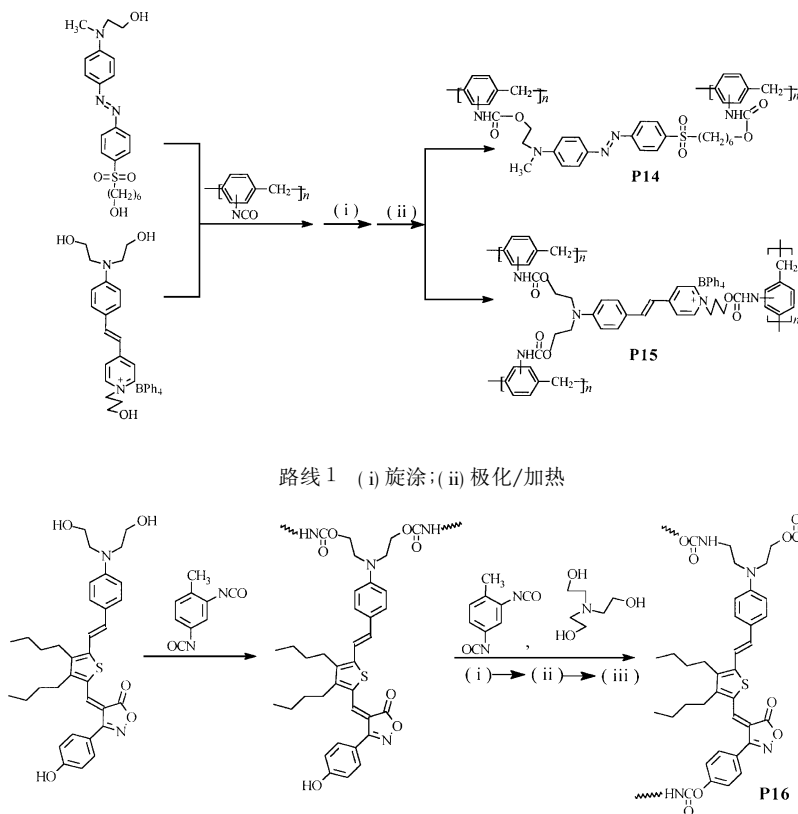
另一种与此相类似的分子设计是在主链上引入二维电荷转移发色团。如图 4 中的高分子 **p10**,发色团有两个电荷转移轴,净偶极矩垂直于高分子的主链,100℃下该高分子的松弛时间超过 1000 h^[37]。

Lindsay 等设计的发色团手风琴型主链高分子曾报道具有相当于侧链型高分子的极化效率^[38],该体系中发色团偶极矩头对头、尾对尾地相连接,因取向后高分子主链呈现出手风琴状的形象而得名。近来的研究表明,将具有更高 $\mu\beta$ 值的发色团引入此种结构(图 4 中的 **p11**),并不能通过极化得到较高的 NLO 系数,不过在常温下采用自组装技术——LBK(Langmuir blodgett-Kohn)制膜法有可能克服这个困难^[39]。最近,作者设计并合成了一类以偶氮染料为发色团的手风琴型主链高分子(如图 4 中的 **p12**),其发色团浓度高达 70%(重量比),具有较好的溶解性和成膜性,偶氮染料发色团的顺反异构化特性为改善这类高分子的加工性能提供了新的可能——即采用全光极化(all optical poling)或光助极化(photoassisted poling)来提高极化效率^[40]。

3.2 交联型电光高分子

高聚物发生交联后,自由体积减少,分子链的运动将受到更多的约束,所以交联可以有效地提高 T_g ,并可提高发色团的取向稳定性。当然,交联反应必须控制在电场极化取向之后或与之同时进行。

热固性聚氨酯是近来研究得较多的交联型电光高分子之一,其交联温度不高,可在相对中性的条件下反应,具有良好的加工性能,而且聚合物内部可形成广泛的氢键,有利于提高稳定性。



路线 1 (i) 旋涂;(ii) 极化/加热

路线 2 (i) 预处理;(ii) 极化;(iii) 固化

极化为主的分子有序组装技术的研究则显得相对滞后,能否达到该指标在很大程度上依赖于这项技术的进一步发展。

(3) 提高材料性能的可重现性。这一点与极化聚合物所经历的复杂加工过程密切相关,同时也是实现商品化的基本保证之一,目前关于这方面性能的报道还不多见。

经过近 20 年的发展,极化聚合物的研究工作已经相当广泛而深入,限于篇幅,本文不可能对极化聚合物电光材料研究的各个方面一一述及,如原型器件的加工制作(包括光波导形成和系统集成)及其性能评估,这是一个非常复杂而具体的技术性难题,只有经历了此过程,才能对极化聚合物电光材料的潜在应用前景作出较为全面而客观的评价,无疑这将是本领域今后的主要发展方向之一。近年来这方面的研究也取得了相当大的进展,目前聚合物电光调制器的调制带宽高达 113GHz,与石英光纤的耦合损耗可降至 2dB,已有人将其研究应用于有线电视等等^[48];还有如发色团的取向松弛机理研究^[49],它涉及高分子的运动、偶极相互作用以及高电场极化所产生的捕集电荷的影响等因素,采用以原位 SHG 为主的测试手段已对其机理进行了研究,并可作出较合理的定性解释,不过还应发展新的表征技术以更深入地掌握其内在机理,将研究上升到理论高度。

极化聚合物电光材料为电光调制器的制作、应用提供了新的可能,有望拓宽其市场;同时它对当代分子有序组装技术提出了新的挑战,也对有机分子及聚合物的性能提出了很高的要求,所以说这是一个机遇与挑战并存的研究领域。另一方面,极化聚合物电光材料的研究不仅促进了高性能材料的研究与发展,将聚合物动力学(polymer dynamics)的研究推向深入,而且加深了对于共轭有机分子的电子性能及其分子间相互作用的认识,在理论和实践上都具有较为深远的意义。今后的几年将是极化聚合物电光材料能否逐步走向市场的关键时期,可以预期,在材料化学家和器件物理学家的共同努力下,极化聚合物电光材料将继续保护其良好的发展势头,不断地取得新的突破。

参考文献:

- [1] Meredith G R, Van Dusen J G, Williams D J. Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymer Materials, D. Williams Ed. ACS Symp Series, 1983, 233, 109.
- [2] Havinga E E, Van Pelt P, et al. Phys Chem, 1979, 83, 816.
- [3] 张克从, 王希敏著. 非线性光学晶体材料科学. 北京: 科学出版社, 1996.
- [4] 黄德群, 单振国, 干福熹著. 新型光学材料, 北京: 科学出版社, 1991.
- [5] Oudar J L, Chemla D S. J Chem Phys, 1977, 66, 2664.
- [6] Marder S R, Cheng L T, et al. Science, 1994, 263, 511.
- [7] Marder S R, Beratan D N, Cheng L T. Science, 1991, 252, 103.
- [8] Jen A K Y, Rao Y P, Chandrasekhar J. ACS Symp Series, 1995, 601, 147.
- [9] Albert I D L, Marks T J, Ratner M A. J Am Chem Soc, 1997, 119, 6575.
- [10] Jen A K Y, Marder S R, Shu C F. Polym Prep, 1997, 38(2), 495.
- [11] Ahlheim M, Barzoukas, et al. Science, 1996, 271, 335.
- [12] Twieg R J, Betterton K M, et al. Proc SPIE, 1993, 2025, 94.
- [13] Gilmour S, Montgomery R A, et al. Chem Mater, 1994, 6, 1603.
- [14] Shi R F, Wu M H, et al. Appl Phys Lett, 1993, 63, 1173.
- [15] Shi R F, Wu M H, et al. ACS Symp Series, 1995, 601, 22.
- [16] Fujimoto H H, Das S, et al. Mater Res Soc Symp Proc, 1994, 328, 553.
- [17] Moylan C R, Miller R D, et al. ACS Symp Series, 1995, 601, 66.
- [18] Zhu J S, He M Q, et al. Polym Prep, 1997, 38(1), 973.
- [19] Luo J D, Zhan C M, Qin J G. Proc SPIE, 1998, 3556, 46.
- [20] Twieg R J, Burland D M, et al. Mater Res Soc Symp Proc, 1994, 328, 421.

[21] Becker M W, Spochak L S, et al. Chem Mater, 1994, 6, 104.

[22] Yu D, Gharavi A, Yu L P. J Am Chem Soc, 1995, 117, 11680.

[23] Saadeh H, Gharavi A, et al. Macromolecules, 1997, 30, 5403.

[24] Miller R D, Burland D M, et al. ACS Symp Series, 1995, 601, 130.

[25] Verbiest T, Burland D M, et al. Science, 1995, 268, 1604.

[26] Jen A K Y, Chen T A, Cai Y M. Mater Res Soc Symp Proc, 1996, 413, 165.

[27] 麻洪, 段晓芳等. 高分子学报, 1997, 6, 652.

[28] Jen A K Y, Mu X M, Ma H. Chem Mater, 1998, 10, 471.

[29] Randou P, Beylen M V, Samyn C. Makromol Chem, 1992, 193, 3045.

[30] Eckl M, Muller H, Strohriegl P. Macromol Chem Phys, 1995, 196, 315.

[31] Zeng H Y, Zhan C M, Qin J G. Chem J Chin Univ, 1995, 16, 206.

[32] Luo J D, Zhan C M, Qing J G. The Fifth IUMRS International Conference on Advanced Materials. Abstracts(1), Beijing, 1999, 425.

[33] Winoto D, Carr S H. Polymer, 1995, 36(24), 4561.

[34] Mitchell M A. TRIP, 1993, 1(5), 144.

[35] Wender C, Neuenschwander P, et al. Macromolecules, 1994, 27, 2181.

[36] Carter K R, Hedrick J L, et al. Polym Prep, 37(1), 529.

[37] Watanabe T, Miyata S, et al. Third International Conference on Organic Nonlinear Optics. Florida, USA, 1996, 192~193.

[38] Lindsay G A, Stenger-Smith J D, et al. Macromolecules, 1992, 25, 6075.

[39] Robert M J, Lindsay G A, et al. Third International Conference on Organic Nonlinear Optics. Florida, USA, 1996, 199~200.

[40] Luo J D, Zhan C M, Qin J G. The Fifth IUMRS International Conference on Advanced Materials. Abstracts(1), Beijing, 1999, 423~424.

[41] Choi D H, Song S Y, et al. J Appl Polym Sci, 1996, 59, 9.

[42] Park C K, Zieba J, et al. Macromolecules, 1995, 28, 3713.

[43] Lee K S, Choi S W, et al. J Opt Soc Am, B, 1998, 15(1), 393.

[44] Dalton L R. Polym Prep, 1997, 38(2), 500.

[45] Mao S H, Ra Y S, et al. Chem Mater, 1998, 10, 146.

[46] Geng L F, Wang J F, et al. Mater Res Soc Symp Proc, 1996, 413, 135.

[47] Shi Y Q, Wang W S, et al. Appl Phys Lett, 1997, 71(16), 2236.

[48] Dalton L R. Chemistry & Industry, 1997, 13, 510.

[49] Marks T J, Ratner M A. Angew Chem Int Ed Engl, 1995, 34, 155.

Progress of Poled Polymeric Electro-optic Materials

LUO Jing-dong, ZHAN Cai-mao, QIN Jin-gui

(College of Chemistry and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Poled polymeric materials have been extensively studied because of their potential application in integrated opto-electronics. In this article, based on a brief introduction to the electro-optic modulator and its materials, recent progress of poled polymeric electro-optic materials was reviewed, and the emphasis was placed on the design and synthesis of the chromophores and polymers, then the future directions of this type of materials were also discussed.

Key words: Poled polymer; Electro-optic devices; Chromophore; Design; Synthesis

致谢: 本工作得到国家自然科学基金和国家科技部攀登计划的资助, 美国加州理工学院 S. R. Marder 博士和美国东北大学 A. K.-Y. Jen 博士也与笔者进行了有益的讨论, 在此一并表示感谢。