

有机及聚合物非线性光学材料

叶 成

胡汉杰

(中国科学院化学研究所) (国家自然科学基金委员会化学科学部)

[摘要] 本文在简述了非线性光学基本原理的基础上,综述了有机波长变换材料、二阶极化聚合物和三阶共轭聚合物非线性光学材料研究方面的一些新进展,提出了尚待解决的若干基础问题,并对本领域研究工作做了展望。

自60年代激光发现以来,非线性光学有了迅速的发展,已成为新兴学科光电子学的前沿领域之一。有机非线性光学材料由于具有更大的非线性光学系数、极快的响应速度、很高的光学损伤阈值和化学结构修饰的多样性,受到了普遍的重视。而做为有机材料的一种——聚合物材料,由于其易于加工和结构的稳定性,更使聚合物非线性光学材料成为热门的研究课题。本文拟从近年来的一些重要进展,来展望一下聚合物非线性光学材料的未来发展。

非线性光学是研究物质在强光作用下产生的输出光场强度与原入射光的非线性关系。根据麦克斯威电磁场理论,物质在电磁场的作用下将被极化,其极化率可用外电磁场 E 的幂级数来描述:

$$p = \epsilon_0(\alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots) \quad (1)$$

$$P = \epsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots) \quad (2)$$

式(1)和(2)分别表示了分子和宏观材料的极化率,式中 ϵ_0 为真空下的介电常数, α , β , γ 为分子的线性系数和二阶、三阶极化系数, $\chi^{(n)}$ 为材料的 n 阶极化系数, n 值分别为一阶(线性)、二阶非线性、三阶非线性、..., 随 n 的增大以 10^{-6} 的比例依次降低。因此,在一般的电磁场作用下可只考虑线性项的作用,这就是大家熟悉的线性光学所描述的情形。但在强激光作用下,第二项及以后的各阶非线性项的影响就不能再忽略了,物质的极化与场强就将呈现出非线性函数关系,产生了非线性光学效应。按照极化系数的幂次,可把非线性光学效应分为 n 阶,其中以二阶和三阶效应最为重要,研究也最多。如果根据非线性光学的现象来划分,最重要的二阶非线性光学效应有变频(包括倍频、和频、差频等)、线性电光效应和光整流等;而三阶效应则有变频(三倍频、四波混频等)、二次电光(又称 Kerr)效应、光学双稳和光开关等等。为了描述各种效应,除了前面提到的 α , β , γ , $\chi^{(n)}$ 外,还常用到一些参量,如:材料的倍频系数 d ($= -\chi^{(2)}/2$)、线性电光系数 r ($= -2\chi^{(2)}/n^4$, n 为折光指数)和折光指数变化系数 n_2 ($= 3\chi^{(3)}/\epsilon_0 n^2 c$, c 为光速)。另一个重要参量是品质因数,对于不同的效应和应用,其表达式都不相同,如在波导应用中的二次谐波材料的品质因数为 d^2/n^3 ,线性电光材料的品质因数为 $n^3 r/\alpha$ (这里的 α 为材料的损耗系数),三阶材料则为 $n_2 I/\lambda \alpha$ (I 为光强, λ 为波长, α 为材料的损耗系数)。所谓品质因数是衡量一种非线性光学材料在某种具体应用中的综合参量,

本文于1992年10月19日收到。

因此对材料有无实用价值将是更为关键的参数。

当今关于有机聚合物非线性光学材料的研究工作大体可概括为下述几方面：1. 以兰光透明的有机倍频材料为主攻方向的新型波长变换材料的开发；2. 以用于集成光学光波导光电调制器件为具体目标的新型极化聚合物的研制；3. 以实行全光计算所需的光双稳和光开关器件为最终目标的共轭三阶材料的探索。下面就从这三方面来谈。

一、波长变换材料

二次谐波产生 (Second Harmonic Generation, SHG), 即倍频效应, 是最基本的非线性光学效应之一, 其最吸引人的应用之一, 是使半导体激光倍频产生出高功率的可见光源。我们知道, 采用短波长的激光作为光源, 可使光盘的记录密度提高, 波长缩短一半, 记录密度提高4倍。因此能否实现波长为900—800nm 的近红外半导体激光的倍频, 就成为实现高存贮密度的关键, 这也就是波长变换材料探索的最主要目标^[1]。

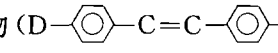
为获得高强度倍频信号输出, 首要条件是有效倍频系数 d 要大, 而且晶体对于入射激光和产生的倍频激光的吸收都很小, 最好没有吸收。从倍频器件的要求来看, 当使用波长为810nm、功率为100mW 的单模半导体激光为入射光源时, 通过0.5cm 长的晶体产生出大于1mW 倍频激光输出, 要求晶体的 d 值达 7×10^{-8} esu 以上, 为现在最有用的无机晶体 LiNbO₃ 的 d 值的五倍以上。从理论上讲, 有机化合物 d 值可比无机化合物高一至二个量级, 因此是一种很有希望的材料, 由有机非线性光学的分子工程和晶体工程理论可知, 其 d 值与分子 β 值的大小、分子的相互堆积状态相关。提高 β 的途径有二: 一是增长 π 电子共轭长度; 二是增加分子内的电荷转移。但这两种办法都将造成化合物的最大吸收波长向长波移动, 从而造成所产生的倍频光被吸收而导致有效 d 值明显下降。这就是探索新型短波长材料所必须解决的首要问题。近年来, 从分子设计角度引进杂原子、改变共轭长度以及改变分子内电荷转移程度等方面入手, 使得这方面的工作取得了明显的进展。例如:

1. 有机晶体2-二氟乙烯基苯甲醚(简称DIVA)。日本理化研究所崔部博之等^[2]报道, 由邻甲氧基苯甲醛和丙二腈反应而制得DIVA, 进而从溶液中培养出尺寸为 $10 \times 10 \times 5$ mm³ 晶体。当用由高压甲烷气拉曼池产生的812nm 激光入射时, 观察到了406nm 的兰光输出, 而用812nm 和1064nm 激光和频产生的激光入射时则观察到461nm 的兰光输出。他们认为, 这些结果表明DIVA 晶体有望在840nm 的二氧化碳激光倍频中得到应用。

2. 有机晶核光纤材料3,5-二甲基-1-(4-硝基苯基)三唑(简称DMNP)。1991年9月, 日本富士胶片公司A·Harada 等首次报道, 采用有机晶体DMNP 为核的光纤在884nm 波长的连续半导体激光入射下产生兰光输出。DMNP 的合成, 是在分子设计中采用了使作为电子给体的氮原子中孤对电子离域到三唑环中, 而加大了分子内共轭的思路而合成的。这是一种新型短波长有机倍频材料, 其溶液的 λ_{\max} (最大吸收波长) 和 $\lambda_{\text{cut-off}}$ (截止吸收波长) 仅分别为285和390nm, 而对沿结晶 a 轴方向偏振的光的固体截止吸收波长为450nm。实验表明, 当功率为16.6mW 的激光入射到15mm 长的光纤上后, 输出的倍频兰光功率达0.16mW。

3. 查尔酮类。采用在查尔酮分子中引进羰基, 以减少电子受体的强度和改变共轭长度^[3]。查尔酮本身的 λ_{\max} 为308nm, $\lambda_{\text{cut-off}}$ 为370nm, 显示出优异的兰光透过性, 当在查尔酮分子中分别引入电子给体甲硫基和受体氯原子后, 所得化合物的粉末倍频系数与著名的有机非线性光学晶体MNA (2-甲基对硝基苯胺) 相同, 而其兰光透过性比MNA 又有明显的提高。另外, 查

尔酮衍生物的晶体多数都是非中心对称的,因而近年来有相当数量的查尔酮衍生物晶体生长的报道。

4. 新型芪类化合物(D——A)。荷兰菲立浦公司 Rikken 等^[4]报道,用含烷砜基为电子受体、烷氧基为给体的芪类化合物为侧基的单体制成聚合物薄膜,经电晕极化后显示出很高的非线性光学活性。在受到820nm波长的二氧化碳激光照射后观察到了兰光输出,其可位相匹配的倍频系数分量 d_{33} 为9pm/V(1pm/V=2.387×10⁻⁹esu)与LiNbO₃和KTP(磷酸钛氧钾)晶体相当。化合物的 λ_{\max} 仅335nm,当其聚合物膜中此单体含量为25%时,其薄膜的 $\lambda_{\text{cut-off}}$ 为400nm,这是第一例兰光波段聚合物非线性光学材料。

可透过兰光的倍频材料是具有十分重要意义的,但迄今无论是无机材料还是有机材料都还没有取得真正的突破。从以上举例来看,有机材料凭借固有优点,在兰光材料的研究方面应给予更大重视。

二、新型极化聚合物

聚合物具有的独特结构特点、低介电常数、优异的机械加工性能,即使在光学透明范围内仍具有极快的响应速度,且能观察到几乎所有的非线性光学过程,因此已被公认为是最重要的一类非线性光学材料^[5]。不仅如此,通过侧链修饰、共混或复合等方法,可使同一种聚合物既具有非线性光学活性,又具有导电或光电导性能或兼具其他功能,大大扩展了它的应用潜力,因而近年来在有机光电子研究中受到格外的重视。

按照聚合物材料的非线性光学特性,可以把聚合物材料分为二阶和三阶两类。做为二阶材料,因聚合物是一个无规体系,为使其显示出宏观的二阶非线性光学效应,就必须经过电场极化,使其中的生色团具有一定的取向以具有统计平均的无心结构。因此,二阶聚合物非线性光学材料通常又称为极化聚合物。根据生色团在聚合物中的情况,极化聚合物又大体分为:主客体体系(也称掺杂型)、侧链型、主链型和交联型(后三者统称为键合型)等。极化聚合物的主要应用是通过集成光学方法制成电光调制器件,实现用电控制光的目的,以满足目前用无机非线性光学晶体尚难达到的大容量高速化的要求,关于极化聚合物的基本原理请参阅作者撰写的“聚合物非线性光学材料”一文^[6]。

80年代后期以来,极化聚合物的研究又有了很大发展,主要有:

1. 极化聚合物的非线性光学系数 d 值有了较大的提高。根据一维刚性取向气体模型,极化聚合物膜的 d 值正比于聚合物膜中所含的非线性光学活性生色基团的 β 值和其含量。键合型,尤其是直接由单体聚合而得到的聚合物中生色基团的含量甚至可以达到单体数的100%,而且随着更大 β 值的生色团在聚合物侧链的引入(如三氰乙烯基偶氮苯二甲胺、份菁等),聚合物膜的 d 值已可达到实用的要求(10⁻⁷esu)^[7]。1991年以来,多次见诸报道的自组装多层结构(有人也称之为聚合物超晶格结构), d 值可高达2—3×10⁻⁷esu^[8]。

2. 交联型极化聚合物的研制成功,使聚合物的膜取向稳定性有了明显的改善。有机及聚合物非线性光学材料的稳定性问题,尤其是极化聚合物的取向松弛一直被认为是阻碍它们得到实际应用的重大问题。通过提高聚合物的玻璃化转变温度(T_g)和引入氢键,来减缓松弛速度,取得一定效果^[10,11]。后来,大家逐渐把注意力集中到采用热或紫外光交联的办法上来,从而问题得到很大的缓解。比如,用线性环氧化合物后,在100℃高温下,聚合物膜的松弛时间达到450小时^[12];采用含光交联剂肉桂酸酯的侧链型共聚物的取向,稳定性更好。现这类报道已日

见增多。除了交联方法外,最近日本报道了可在高分子链间形成氢键网络的聚脲类极化聚合物^[13],这是一个值得重视的新苗头。

3. 膜的透明性得到改善。如前所述,对于非线性光学材料的应用来说,重要的条件之一是对激光基频和倍频波长都要透明。对目前最广泛使用的 Nd-YAG (掺铈钇铝石榴石) 激光来说,聚合物膜必须在1064和532nm 都透明,这对于大多数高 β 值生色基团而言都还难以达到。理论上讲,解决的途径有二:一是探索具有合适窗口的新生色基团;二是研究吸收波长短的新材料。从报道来看,采用后一种方法者居多。除了前节曾举例的新兰光极化聚合物外,最近报道的引进有机硅也是重要的进展^[14]。有机硅不仅透明性好,而且还可以发生交联作用从而有助于取向稳定性的改善。

4. 成膜和光波导制备工艺的改进。光波导是集成光学中常用的一种方法。随着聚合物成膜工艺的不断改进,膜质量的提高,使目前的波导器件的性能有了明显的改善。如,欧洲 AKZO 研究中心的电光聚合物^[15]的传输损耗已降到1dB/cm,而 Lockheed 公司已制了带宽为20GHz 的调制器^[16]等。

5. 二维极化技术的突破。现在极化聚合物普遍采用的是夹心池电极结构或电晕极化方式,生色基团分子的取向与外电场方向平行而与聚合物膜表面垂直,这对于许多应用来讲并不合适。二维极化的结果使生色基团取向与膜表面平行,这就有可能使得在膜表面的垂直方向得到更大的电光系数,从而具有了应用价值。以色列科学家在这方面的初步结果^[17]将可能把极化聚合物的研究大大推进一步。

尽管相对于有机晶体的研究而言,极化聚合物的研究进展较快,但仅就用作电光材料来说,仍面临着一些根本的问题有待解决。主要有两个问题:一是电光系数 r 值的进一步提高。由于目前用作电光器件的聚合物材料工作长度仅为毫米量级,而无机晶体 LiNbO_3 可达厘米量级,这就意味着聚合物膜的电光系数要比 LiNbO_3 高10—100倍才有可能使性能更优。至于用到空间光调制方面,因聚合物膜的厚度仅10 μm 量级,要使达到与 LiNbO_3 相同驱动电压(5V)的话, r 值更需提高三个量级。尽管可以通过提高聚合物中生色基团的含量来提高 r ,但这就必须解决因含量增高所带来的强极性生色团形成聚集结构而导致有效极化下降的问题。二是聚合物膜耐热性的提高。耐热性的提高将提高聚合物的玻璃化温度 T_g , 减少大分子在聚集态中的松弛行为,又可使分子自由体积减小而可提高取向稳定性。以聚酰亚胺为基体的极化聚合物的耐热性达到300 $^\circ\text{C}$ 以上^[18]。然而聚合物耐热性的提高,将带来聚合物极化所需温度的提高,从而又造成生色团单元在极化过程中老化现象的产生。此外,对于形成波导结构所要求的材料的电性能与介电性能、膜的光学质量与厚度等一系列问题也还需予以解决。至于把极化聚合物应用于倍频材料,看来重要的将是透明性问题的解决。

从上所述,可以清楚地看出,极化聚合物的真正实用还需从高分子化学、高分子物理等方面进行一系列的基础研究工作。

三、三阶非线性光学聚合物

相对于二阶聚合物偏重于实用化研究来说,三阶聚合物的研究还多处于基础研究的阶段。随着对聚合物材料的三阶光学非线性的结构-性能关系理解的深化,和三阶非线性光学过程在全光信息处理中的巨大应用前景,近年来对于三阶材料的研究更引起了学术界重视。

三阶材料的研究可以追溯到60年代,早期工作揭示三阶非线性光学系数 $\chi^{(3)}$ 强烈依赖于

分子的 π 电子共轭长度, 而且由于三阶光学非线性并不要求象二阶材料所必须具备的无心结构、分子内具有电荷转移以及宏观有序等特征, 因此已有许多关于共轭聚合物体系的三阶非线性光学效应研究的报道, 其中以聚双炔 (PDA) 为最详细。然而, 对实用来说, 共轭聚合物的电子结构和其他一些性能要求 (如吸收系数等) 的解决则是困难的课题。象所有材料研究一样, 在三阶聚合物研究中, 合成工作将起着重要的作用。然而, 目前的理论研究还相当有限, 还难对分子设计做出有效的指导, 因此目前作为基础研究的重点应是通过大量的结构-性能研究进一步深化对三阶非线性机制的认识, 以便提出有效的分子设计原则。近期已有若干很好的综述文章^[5,19]。下面仅从聚合物科学的角度来谈几个应予考虑的关键问题。

1. 非共振三阶极化系数 $\chi^{(3)}$ 值的提高。与无机半导体量子阱材料具有大的共振三阶非线性光学系数相比, 聚合物材料的最大特点在于它的大非共振 $\chi^{(3)}$ 和飞秒 (10^{-15}) 级响应时间。然而, 目前大家所公认的最大非共振 $\chi^{(3)}$ 为 10^{-9} esu, 对于要求小开关能量的实用器件则还差两个量级, 这是材料研究中需要首先解决的问题。近来有不少人从化学途径进行探索, 如研究了一系列分子内含共轭双键的齐聚物的 $\chi^{(3)}$ ^[20], 发现化合物的三阶极化系数 γ 值随分子内共轭双键数的增加而增大, 其中噻吩齐聚物的 γ 值随共轭双键数的增加速度比苯和吡啶体系都快, 这表明噻吩环与与环之间的 π 电子离域更容易, 也许硫原子也参与了对非线性光学活性的贡献。此外, 还研究了苯并咪唑和苯并噻唑等芳杂环体系^[21], 同样发现共轭硫环比苯环或其他杂环 (如咪喃、吡啶等) 对光学非线性的提高更有效, 并且还发现, 通过引进芳香侧基而形成二维共轭, 将使分子的三阶极化系数 γ 值和稳定性都有提高。从一维共轭向二维共轭的发展以及把半导体研究中的超晶格概念引进到三阶聚合物的研究中, 也许将使非共振 $\chi^{(3)}$ 得到较大的提高^[19]。

2. 用化学方法改善材料的加工性能。绝大多数共轭聚合物都是不溶的, 无法加工成器件, 因此即使具有足够大的 $\chi^{(3)}$, 也难于实际应用。为此改善共轭聚合物的加工性能就成了聚合物三阶非线性光学材料研究中的另一重要课题。目前使用的有效方法是制成可溶性中间体和形成可溶性衍生物 (如长链侧基的引入), 这种方法在导电聚合物的加工研究中已得到了很好的结果。

3. 改善光学质量。对于在集成光学中的应用来说, 材料的光学质量是首要的指标。而对于大多数共轭聚合物结构来讲, 光学损耗都较大, 可能的解决方法是通过化学修饰来控制其结构均匀性, 或是利用复合结构, 选择合适的两种组分以减小光学损耗。值得一提的是, 被某些人称之为新一代聚合物非线性光学材料的溶胶-凝胶体系。它是用氧化硅玻璃与共轭聚合物在溶剂中先形成可溶性中间体溶胶, 在其凝胶化过程中成膜, 再热处理而得到复合材料。由于氧化硅玻璃是一种极低光学损耗的线性光学介质, 在成材过程中克服了它与非线性组分材料的相分离, 从而改善了复合膜的光学质量而适于波导材料的制备。它也可增加非线性组分的含量而提高材料的非线性光学系数。成功的例子之一是此法制成了共轭聚合物对苯基乙烯基 (PPV) 膜。此方法在国际上已引起很大的重视, 并在 1991 年把此类材料命名为 “ORMOSIL”。

总之, 有机和聚合物非线性光学材料的提出, 产生了许多十分有趣的基础研究和应用技术课题, 已成为高技术领域中的一个极具挑战性的前沿领域。正象所有交叉学科一样, 它的发展期待着化学、聚合物科学、物理、光学和器件工程等各方面的科学和工程技术专家的投入。我国在这一领域的研究工作虽然开展时间还不长, 但从 1992 年举行的第二届全国有机非线性

光学材料学术讨论会上所提交的报告来看,短短几年我国已经做出了一些很有特色和成效的工作,多学科合作研究的格局已初步形成。因此,对于科学管理部门来说,认准目标,抓住机遇,进一步搞好组织与协调工作,将成为能否使我国在最短时间内在有机非线性光学材料研究方面取得新突破的关键。

参 考 文 献

- [1] S·Umegaki, *Erekutoronikusu*, 36, (4) (1991), 74.
- [2] H·Sasabe et al., *Proc. SPIE*, 1337 (1990), 62.
- [3] Y·Kitaoka et al., *Appl. Phys. Lett.*, 56, (21) (1990), 2074.
- [4] G·L·A·Rikken et al., *Appl. Phys. Lett.*, 58, (5) (1991), 435.
- [5] P·N·Prasad, *Polymer*, 32 (10) (1991), 1746.
- [6] 叶成, 方世壁, *高分子通报*, 2 (1990), 95.
- [7] J·E·Sohn et al., *NATO ASI Ser.*, 162 (1989), 291.
- [8] D·Li et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 112, (20) (1990), 7389.
- [9] D·S·Allen et al., *Polym. Preprint*, 32, (3) (1991), 86.
- [10] C·Ye et al., *Macromolecules*, 21 (1988), 2899.
- [11] D·R·Dai et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 189 (1990), 93.
- [12] D·Jungbauer et al., *J. Appl. Phys.*, 69 (12) (1991), 8011.
- [13] H·S·Nalwa et al., *ICSM'92*, abstracts P. 89.
- [14] G·Mignani et al., *Organometallic*, 10, (10) (1991), 3660.
- [15] G·R·Mohlmann, *ECOC'90*, P. 833.
- [16] D·G·Girton et al., *Appl. Phys. Lett.*, 58 (1991), 1730.
- [17] S·Yitzchaik et al., *Opt. Lett.*, 15 (20) (1990), 1120; *J. Appl. Phys.*, 70 (7) (1991), 3949.
- [18] J·W·Wu et al., *J. Appl. Phys.*, 69 (1991), 7366.
- [19] 中西八郎等, *应用物理*, 60 (6) (1991), 573.
- [20] M·T·Zhao et al., *J. Phys. Chem.*, 93 (1989), 7916.
- [21] M·T·Zhao et al., *Chem. Mater.*, 2 (1990), 670.

ORGANIC AND POLYMERIC NONLINEAR OPTICAL MATERIALS

Ye Cheng

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences*)

Hu Hanjie

(*National Natural Science Foundation of China*)

Abstract

In this paper, a brief introduction of nonlinear optics is given. The studies on organic nonlinear optical materials for frequency conversion, especially, for blue-light transparent materials, poled polymer and third-order nonlinear optical polymer are reviewed and issues for future researches are presented.