

第一章 综述

1.1 引言

21 世纪被称为高度信息时代。尽管电子学对 20 世纪人类社会发展的意义是无可估量的,但是,电子学的一些特点,如电子信息传输方式的固有缺陷,包括速度、容量、空间相容性、信息检测精度等,使其应用受到了很大的限制。迅猛发展的超大规模集成电路虽然在近期内满足了计算速度和信息储量的要求,但离信息时代所要求的高速度数据传递与处理以及超大容量信息运算还相差甚远。光子学的飞速发展为满足这一要求提供了巨大的潜力。与电子传递信息相比,光子传递信息具有许多优点,如良好的并行性、高频率、宽带宽、高速度、高密度以及抗电磁波干扰等等^[1]。光子学的目标是实现“全光信息处理”。遗憾的是,目前材料性质和技术水平还不能达到进行全光处理的要求。在很长一段时间内将是电子信息传递和光子信息传递共存的混合式情况。因此,作为光子技术发展初级阶段的光电子技术自然成为目前研究的热点^[2]。

随着信息时代的到来,高速光通信、光处理和光计算等领域取得了飞速的发展,对非线性光学材料的研究起到了巨大的推动作用,同时也提出了更高的要求。其中,有机聚合物非线性光学材料由于具有无机材料所无法比拟的众多优点,如大的非线性光学系数、皮秒至飞秒级的超快响应速度、高的光学损伤阈值、低的介电常数、宽的频带响应范围、好的可加工性和成膜性以及灵活的分子可修饰性、所制成器件的可集成性等等,而受到国内外科学家的极大关注^[3-13]。

1.2 非线性光学材料

1.2.1 非线性光学效应

所谓非线性光学(Nonlinear optics, NLO)也就是强光光学,是研究在强光作用下物质的响应与场强呈现的非线性关系的一门学科。当光在介质中传播时,介质中的价电子在光电场作用下产生相对于原子的电荷转移,引起介质极化。其极化强度取决于介质的光学性质。介质的极化强度 P 与入射光的场强 E 有以下

关系:

$$\begin{aligned} P &= \varepsilon_0 \chi^{(1)} \cdot E + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \cdot EE + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \cdot EEE + \dots \\ &= P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (1-1)$$

式中, ε_0 是真空介电常数。 $\chi^{(1)}$ 是一阶极化率或线性极化率, 它是二阶张量, 对应于经典的光学现象。 $\chi^{(2)}$ 是二阶极化率, 是三阶张量, 对应于二阶非线性光学效应; 依此类推。 $P^{(1)}$ 、 $P^{(2)}$ 、 $P^{(3)}$ 分别是一阶 (线性)、二阶、三阶极化强度。对于普通光源, 由于光的电场强度与原子内部的场强相比很弱, 只用线性项便足以解释光的折射、反射和吸收等经典光学现象, 非线性项可以忽略。但在强光 (激光) 作用下, 由于光的电场强度极大, 非线性项不能忽略, 引起一系列新的光学现象, 如倍频效应、电光效应、光学混频、参量振荡、多光子吸收、光学双稳、自聚焦以及光学瞬态效应等^[14,15]。这种与强光有关的光学效应, 称为非线性光学效应 (Nonlinear optical effect), 而具有非线性光学效应的介质就是所谓的非线性光学材料 (Nonlinear optical material)。

材料的极化效应是所有分子共同极化的结果。分子水平的微观极化强度 p 可表示为:

$$p = \mu_1^0 + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l \quad (1-2)$$

其中, μ_1^0 是分子的永久偶极矩; α 是线性可极化率, 对应线性光学响应; β 和 γ 分别为一阶分子超极化率和二阶分子超极化率, 对应二阶和三阶非线性响应; E 为局部电场, E_j , E_k , E_l 等代表不同频率的独立电场, 或者是同一电场与分子在不同方向的作用分量。

对于宏观材料而言, 由于受相邻分子定域场的影响, 外界电场的作用比较复杂。宏观材料的极化率 $\chi^{(n)}$ 和分子极化率 α, β, γ 有如下关系^[16]:

$$\chi_{ij}^{(1)} = NF_i(\omega) \sum_{IJ} \left(\sum_{s=1}^n \cos\theta_{ij}^{(s)} \cos\theta_{IJ}^{(s)} \right) \alpha_{IJ} \quad (1-3)$$

$$\chi_{ijk}^{(2)} = NF_i(\omega_3)F_j(\omega_1)F_k(\omega_2) \sum_{IJK} \left(\sum_{s=1}^n \cos\theta_{ij}^{(s)} \cos\theta_{IJ}^{(s)} \times \cos\theta_{kK}^{(s)} \right) \beta_{IJK} \quad (1-4)$$

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = NF_i(\omega_4)F_j(\omega_1)F_k(\omega_2)F_l(\omega_3) \sum_{IJKL} \left(\sum_{s=1}^n \cos\theta_{ij}^{(s)} \times \cos\theta_{IJ}^{(s)} \cos\theta_{kK}^{(s)} \cos\theta_{lL}^{(s)} \right) \gamma_{IJKL} \quad (1-5)$$

其中, N 是单位体积中所含分子的数目(数密度); $F(\omega_n)$ 是在频率 ω_n 的定域场因子, 表示相邻分子定域场在不同频率的影响的校正项。当忽略分子间的相互作用时, $\chi^{(2)}$ 和 $\chi^{(3)}$ 可分别看成是材料中所有分子的 β 和 γ 的矢量和。

目前, 人们主要研究二阶(second-order)和三阶(third-second)非线性光学效应, 更高阶的效应一般很难观察到。前者要求分子和宏观材料具有非中心对称性; 而后者则无对称性的要求。

1.2.2 电光效应

电光效应(electro-optical effect)是一种典型的非线性光学效应, 它是指由外加电场(直流或射频电场)所引起的光学材料折射率(n)的变化。如果折射率随外加电场的振幅呈线性关系变化, 则为线性或一次电光效应(即 Pockels effect)。这种效应属于二阶非线性光学效应, 只在具有非中心对称的介质中才能观察到。线性电光效应通常用一个所谓的三阶张量 γ 加以描述^[1]:

$$\Delta(1/n^2)_{ij} = \sum_k \gamma_{ijk} E_k \quad (1-6)$$

式中 γ 称为线性电光系数, 简称电光系数(Electro-optic coefficient)单位为 pm/V, 是衡量宏观电光效应强弱的物理量; γ_{ij} 是电光系数的三阶张量的元素。 E_k 是外加电场在 k 方向的分量。由此可见, 电光系数把外加电场与折射率的变化紧密地联系起来了。

二次电光效应(即 Kerr 效应)属于三阶非线性光学现象。

1.2.3 非线性光学材料简介

如上所述, 具有非线性光学效应的介质称为非线性光学材料。非线性光学材料的理论基础是非线性光学。而二者的发展与激光技术的发展密不可分。1960年, Maiman 成功制造出世界上第一台红宝石激光器; 1961年, 美国密执安大学的 Franken 等人利用红宝石激光器首次进行了二次谐波产生的非线性光学实验^[17], 标志着非线性光学的诞生; 随后, Bloembergen 等人在 1962 年对光学混频进行了开创性的理论工作, 并于 1965 年出版了“Nonlinear Optics”一书, 从而奠定了非线性光学的理论基础^[18]。

随着非线性光学现象和理论研究的日益深入,非线性光学材料的研究也蓬勃发展起来。开发新型非线性光学材料已经成为非线性光学研究的一个重要课题。目前已研究的材料体系大体可分为无机/半导体材料和有机/聚合物材料两大类。

1.2.3.1 无机/半导体材料^[19]

对非线性光学材料的研究是从无机/半导体材料开始的。主要集中在无机晶体(如铌酸锂(LiNbO_3)、钛酸钡(BaTiO_3)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)等)和半导体材料(如砷化镓(GaAs)、硫化镉(CdS)、氧化锌(ZnO)等)。这类材料的综合物理化学性能较好,如易生长大尺寸单晶,化学稳定性高,光学均匀性好,可相位匹配等。其中一些优质非线性材料所制成的光电子器件已广泛应用于光电子领域。然而,由于这些材料存在一些难以克服的缺点,如在光学响应机制方面,晶体通常要受晶格振动激发时间的限制,而半导体的非线性响应依赖于电子和空穴的复合,其开关的关闭速度比开启速度慢得多;在加工方面,晶体和半导体的制作加工难度也很大等等。

1.2.3.2 有机聚合物材料

有机聚合物NLO材料是近二十年来被广泛研究的一类非线性光学材料。其中,最早得到研究的是有机晶体。1964年,Rentzepis 和Pao用红宝石激光器在苯并茈晶中观察到了高的二次谐波信号^[19]。同年,Heilmair等人在乌洛托品单晶中也观察到了二次谐波信号^[19]。1970年,当Davydov等报道了含有推拉电子基团的苯环分子晶体具有非常大的二阶非线性光学响应后^[20],有机非线性光学材料的研究迅速发展起来,人们开始探讨材料的宏观性质与其微观结构的相互关系,提出了若干模型进行理论研究和计算测量工作,如电荷转移模型^[20],双能级模型^[21],键加和模型^[22],四规函二态模型^[23]以及由八极体系发展起来的三能级模型^[24]等等。并由此提出了分子设计和晶体设计的思想,即所谓的“分子工程原理”,对于探索新型材料具有重大的指导意义。从此,有机非线性光学材料的研究迅速发展起来,大量具有非线性活性的分子被合成,相应宏观材料的制备技术也不断得到新的发展。特别是在80年代中期极化聚合物概念的提出^[25]与成功实践^[3,5,7],标志着有机/聚合物非线性光学材料进入了具有实用前景的研究时期。

有机聚合物材料的结构特点赋予它许多独特的性质,如非线性系数高,响应速度快,介电常数低,激光损伤阈值高,可加工性好,形态多样性(如晶体、薄膜、块材、纤维等),以及可根据非线性光学效应的要求来进行分子设计等等[2,4,7,9,13]。因此,有机聚合物非线性光学材料日益受到人们的重视。从理论研究到应用开发,从材料的分子设计与合成到光学器件的制备与测试等各个方面,都得到了迅猛的发展^[1-15]。

1.3 有机聚合物电光材料

1.3.1 功能团分子的设计与合成

1.3.1.1 功能团分子的结构和性能

要得到大的宏观二阶非线性光学响应,首先要合成具有大的 β 值的功能团分子。其中,最常见的功能团分子(也称发色团或生色团, chromophore)是所谓的推拉型(Push-Pull)偶极分子发色团(也称 D- π -A 分子),其一般由电子给体(electron donor)和电子受体(electron acceptor)以及连接二者的共轭 π 电子桥(π -electron bridge)组成,如图 1-1 所示。

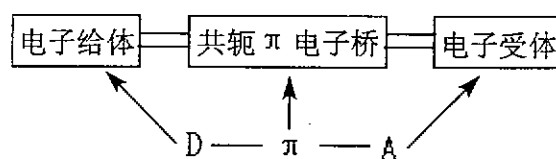


图 1-1 典型的偶极分子结构

目前报道的电子给体主要是一些带有孤对电子的富电子原子基团,如烷氧基(-OR)、烷硫基(-SR)、取代氨基(-NR₂)等^[26-31]。电子受体一般是缺电子并易接受电子的基团。常见的电子受体有硝基(-NO₂)、氰基(-CN)和羰基(-COR)等以及由它们相互组合产生的新型受体,如硫代巴比妥酸、茚二酮、丙二氰、3-苯基-2-异恶唑啉-5-酮和 TCF (2-二氰基甲叉-3-氰基-4,5,5-三甲基-2,5-二氢呋喃)及其衍生物等。而共轭 π 电子桥则主要由共轭的 C=C 双键、N=N 双键和芳香环等组成。^[6,26,29-41]

偶极分子常常用 β 值或 $\mu\beta$ 值 (μ 是基态分子的永久偶极矩) 来衡量光学非线性的大小。其中 β 值可以从双能级模型出发半经验地量化计算获得^[21]:

$$\beta = \frac{(\mu_{ee} - \mu_{gg})(\mu_{ge})^2}{(\Delta E_{ge})^2} \quad (1-7)$$

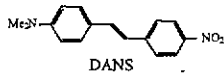
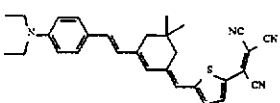
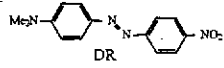
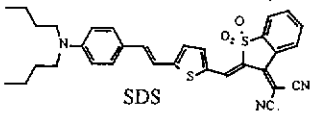
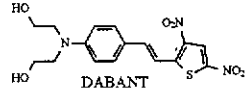
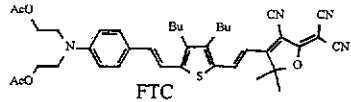
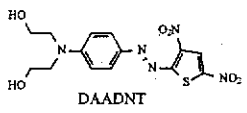
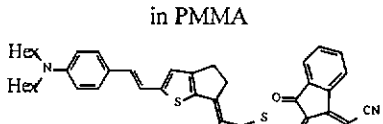
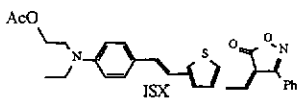
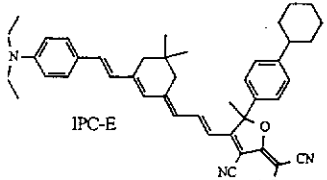
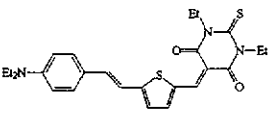
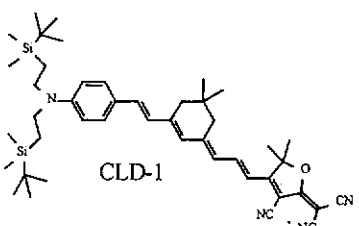
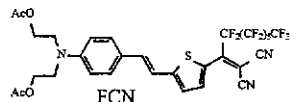
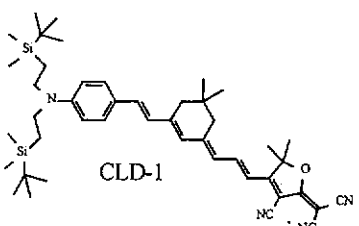
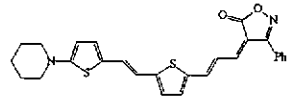
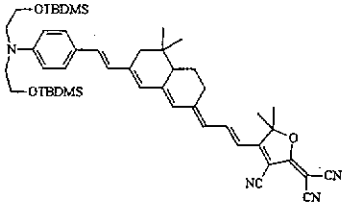
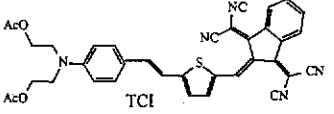
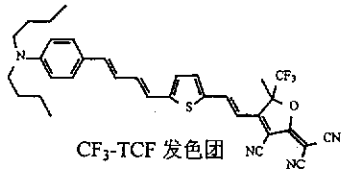
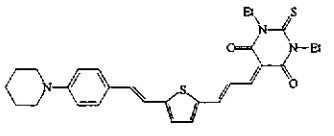
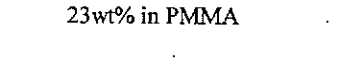
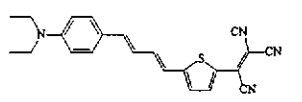
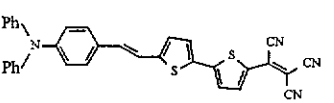
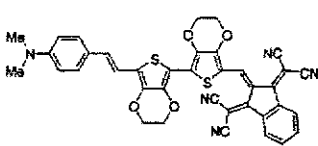
式中, μ_{gg} 、 μ_{ee} 、和 μ_{ge} 分别为基态、激发态和过渡态的偶极矩, ΔE_{ge} 为 HOMO-LUMO 能隙。

有机材料相对于无机材料的优势之一就是可以根据理论计算和实际需要设计分子和合成。电子给体使用最多的是取代氨基, 因此, 分子设计主要是围绕着 π 电子桥和电子受体进行的。结构-性质关系的研究表明, 电子给体的给电子能力和受体的拉电子能力越强, π -电子共轭桥的长度越长、电子离域能越低, 则分子的 β 值越大^[26,32-33]。但进一步的研究表明, 对每一给定的 π 桥体系, 通过改变不同的推拉电子基团, 能得到一个最优的 $\mu\beta$ 值。当推拉电子基团过强或过弱, 都不利于取得大的分子超极化率^[23,42]。Gorman 和 Marder 等又提出分子的 β 值与共轭桥中交替单双键的平均键长差 BLA (Bond-Length Alternation) 和相邻 C-C 键的键级差 BOA (Bond-Order Alternation) 有关^[6,43-44]。他们据此提出, 那些在基态容易失去芳香性而在激发态易获得芳香性的分子将具有大的 $\mu\beta$ 值^[6,32]。从而得出了优化分子一阶超极化率的两个关键设计因子: (1) 发色团分子具有在极化时失去芳香性的 π 电子桥同时还有在极化时获得芳香性的电子受体, 其值增加^[32]; (2) 发色团分子中的离域化能 (见表 1-1)^[45]高的苯环被离域化能低的杂环如噻吩、噻唑或呋喃取代, 其 $\mu\beta$ 值增加^[46-47]; 特别是噻吩环由于具有适中的离域化能以及方便的化学可修饰性而得受到人们的普遍重视。

表 1-1 部分芳环的离域化能数值

芳环	离域化能 (kcal/mol)
苯	36
噻吩	29
吡咯	21
呋喃	16

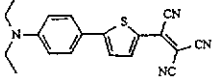
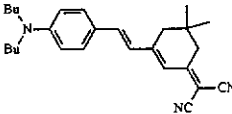
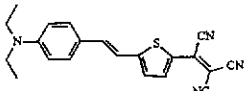
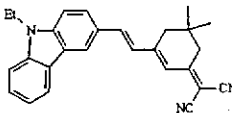
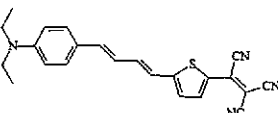
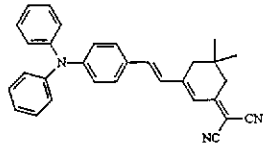
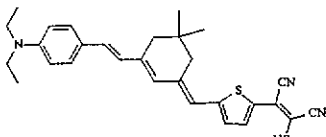
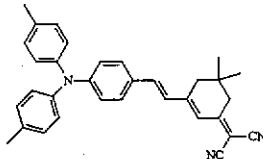
表 1-2 部分典型的具有较高光学非线性的功能团分子

Chromophore	$\mu\beta(10^{-48} \text{ esu})_{1.9\mu\text{m}}$	Chromophore	$\mu\beta(10^{-48} \text{ esu})_{1.9\mu\text{m}}$
 DANS	482	 13000	
 DR	586	 SDS	15000
 DABANT	3930	 FTC	18000 $\gamma_{33}=57\text{pm/V}$
 DAADNT	6990	 in PMMA	19400
 ISX	2000	 IPC-E	$\gamma_{33}=70\text{pm/V}$ (1.55 μm)
 2400		 35wt% in APC	36000 $\gamma_{33}=92\text{pm/V}$
 FCN	3300	 CLD-1	25wt% in APC
 4130		 $\gamma_{33}=105\text{pm/V}$	
 TCI	6100	 CF ₃ -TCF 发色团	$\gamma_{33}=128\text{pm/V}$ (1.3 μm)
 7100		 23wt% in PMMA	
 9800			
 10600			
 11600			

基于这些认识,近年来大量含有噻吩环的功能团分子被合成并展现了优秀的性能^[9,11,13,30,48-63]。表 1-2 列出了部分具有较高非线性光学活性的功能团分子及其非线性数据,其中许多是含噻吩的例子。

此外,延长共轭桥的长度也是提高发色团分子 β 值的常用方法^[11,64-66]。但进一步的研究表明,单纯增加共轭链的长度往往会带来一些不利的后果,如分子的溶解性变差,热稳定性下降等等。从表 1-3 左列的分子可以明显看出,随着分子中共轭双键的增多,其 $\mu\beta$ 显著提高,但热稳定性下降也很严重。

表 1-3 共轭桥长度和取代氨基对功能团分子性能的影响

Chromophore	$\mu\beta^1$	T_d^2	Chromophore	$\mu\beta^1$	T_d^2
	270	296		2520	268
	6200	274		1211	322
	9800	/		1720	313
	13000	<230		2570	367

注: ¹ 单位 10^{-48} esu (1900nm); ² 单位 $^{\circ}\text{C}$ 。

材料能否用于器件制备,除了考虑分子二阶非线性的大小,还需考虑分子的热稳定性。研究表明在氨基类电子给体上引入芳环,可使分子的热稳定性大为提高,如表 1-3 右列所示^[31,50]。

此外,低芳香性的共轭多烯结构提供了供体和受体之间最有效的电荷转移,具有高的 β 值,但多烯结构特别是长链多烯的热稳定性较差。虽然用芳香环取代部分烯键可以提高分子的热稳定性,但 β 值下降比较明显^[6,38,67]。于是,人们设

法合成了锁环多烯, 取得显著效果, 如表 1-4 所示。从表中可以看出, 锁环多烯分子比相应的非锁环多烯分子的分解温度高得多。而 $\lambda_{\max}$ 变化不大, 说明锁环多烯分子基本上保持了原有的光学活性^[68-70]。

表 1-4 功能团分子的热稳定性

功能团分子					
最大吸收波长 ^a /nm	496	498	508	518	528
分解温度/°C	>350	336	252	343	170 ^b

^a In dioxane, ^b Compound decomposed immediately upon melting

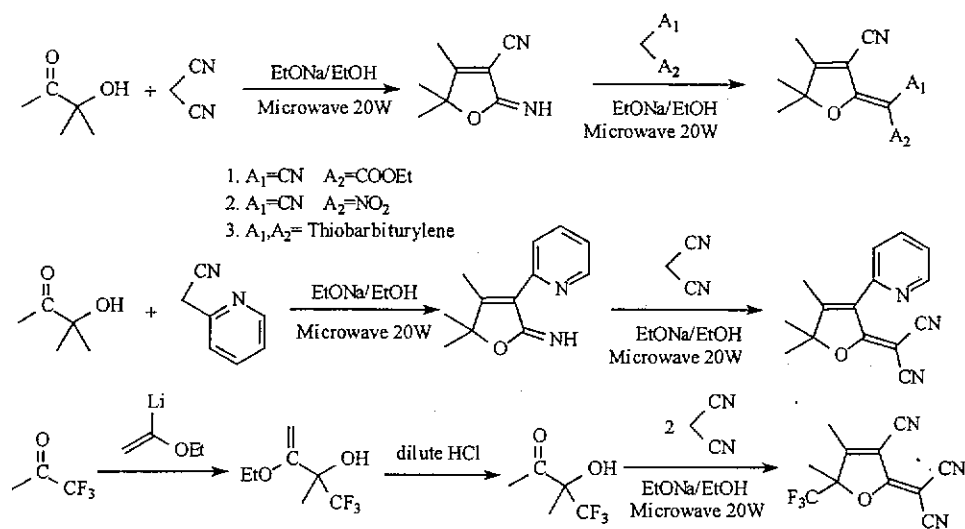


图 1-2 基于 TCF 的电子受体的微波合成法

在电子受体的研究方面, 人们也做出了相当大的努力。其中 TCF (2-二氰基甲叉-3-氰基-4,5,5-三甲基-2,5-二氢呋喃) 作为受体具有很强的拉电子能力、好的热稳定性和化学稳定性等优点^[67,71], 含有 TCF 受体的功能团分子显示出优异的性能^[9,11-13,59,63,67,71], 如 FTC 和 CLD-1 等 (分子结构式及其 $\mu\beta$ 值见表 1-2)。特别是 CLD-1 已成功应用于电光调制器原型器件的制备, 并首次将调制器的半

波电压降到了 1V 以下^[12]。

在 TCF 受体成功实践的基础上,近年来一系列基于 TCF 的新型受体被报道并成功用于发色团的设计合成^[56,61,63,71-72]。例如, Sen Liu 等人利用微波反应合成了几种基于 TCF 的受体(图 1-2)。而且,用其中的含有三氟甲基的受体($\text{CF}_3\text{-TCF}$)合成的发色团(表 1-2 中的 $\text{CF}_3\text{-TCF}$ 发色团)以 23wt% 掺到 PMMA 中制备的极化聚合物薄膜获得了迄今为止最大的电光系数: $128\text{pm/V}(1.3\mu\text{m})$ ^[63]。

1.3.1.2 功能团分子的形状和作用

从方程式(1-4)和(1-8)可看出,材料的宏观电光活性($\chi^{(2)}$ 和 γ_{33})与功能团分子的数密度(N)成线性关系。但是,人们发现,对于 $\mu\beta$ 值较高的功能团分子并非如此^[9,11,13,73-75]。在发色团含量较低时,随着 N 增高, $\chi^{(2)}$ 值或 γ_{33} 值增大,但是当发色团含量过大时,反而降低了,呈现出一种类似于抛物线的关系。实际上,与材料宏观电光活性相关的还有另外一个重要的物理量——功能团分子的取向度(见式 1-9)。虽然影响取向度的因素有很多(如聚合物体系的不同,极化条件的差异等),但是在这些因素相同时,这种现象依然存在。由此提出,功能团分子间强的静电相互作用(偶极-偶极相互作用)是影响取向度的一个重要因素。它产生了一个与外加电场反向的局部电场,导致了极化效率(即取向度)的降低。而高 $\mu\beta$ 值的功能团分子间的这种静电相互作用更强,在数密度继续增大时取向度降低得更多。因此,材料的 γ_{33} 随功能团分子数密度的不断增大呈现出先升高后降低的现象。电光系数与发色团含量的关系中存在一个最大值,如图 1-3 所示^[75]。

电光系数最大值及对应的功能团数密度与发色团的形状有关。近似椭圆的发色团分子短轴与长轴的比值越大(即越接近球形),则功能团分子间静电相互作用越小,从而电光系数最大值及对应的功能团分子的数密度越大;并且在相同功能团数密度时的电光系数也越高。对 FTC(结构见表 1-2)和 FTC-2H(FTC 的两个丁基被两个 H 原子取代)的相关研究结果的确如此,如图 1-3 所示^[75]。图中也显示了用高斯模型、球形和扁椭圆形拟合分子后进行理论计算得到的结果,可以看出扁椭圆模型的理论计算与 FTC 实验结果吻合得很好。

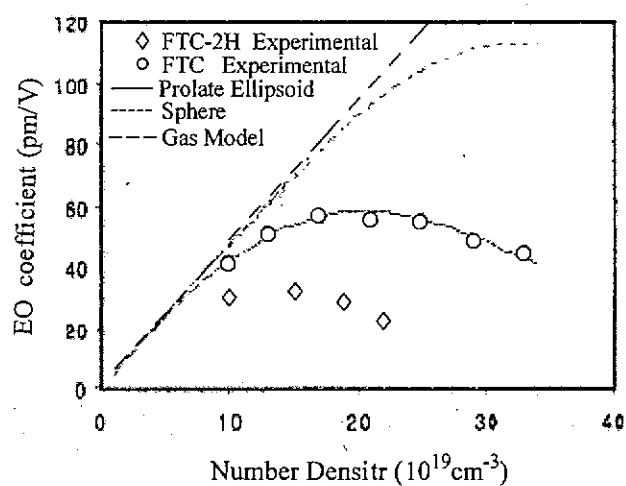


图 1-3 电光系数与发色团的形状和数密度的关系

表 1-5 引入大位阻基团的发色团分子

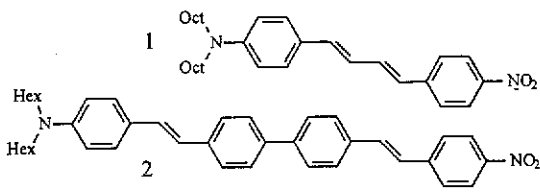
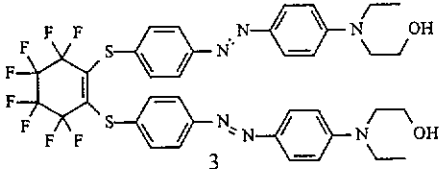
Chromophore	$\lambda_{\max}$ (nm) Dioxane	Chromophore	$\lambda_{\max}$ (nm) Dioxane
	626		742 CHCl ₃
	618		
	628		574
	641		

为使分子形状更“圆”，可在分子中引入大体积位阻基团，如苯基、长链脂肪基和树枝状（dendritic）取代基等，如表 1-5 所示^[13,61,76-80]。并且这种效果与位阻基团的体积和性质有关^[9,11,13]。实验结果也证明了该理论的正确：用空间结构调整后的发色团分子制备的掺杂型和键合型极化聚合物材料获得的电光系数显著提高^[9,11-13,75-78]。特别是带有树枝状取代基的 NLO 发色团，和相应的无取代基的 NLO 发色团相比，所制备的主客聚合物体系和侧链聚合物体系的电光系数成倍增长（2-3 倍）^[79-80]。

1.3.1.3 功能团分子“非线性-透光性矛盾”

如上所述，提高电子给体的供电子能力和电子受体的拉电子能力，降低共轭桥的电子离域化能，延长共轭桥的长度等可有效提高非线性分子的 $\mu\beta$ 值。不过，这样大都会引起发色团分子最大吸收波长（ $\lambda_{\max}$ ）的红移，导致材料透光范围变窄，在通讯光学窗口（1300nm, 1550nm）的光学损耗增大。这就是所谓的“非线性-透光性矛盾（Nonlinearity-Transparency Tradoff）”。文献上对解决这一矛盾有一些报道^[33,81-95]。表 1-6 给出了两个典型的例子。可以看出，分子 2 和 3 很好地解决了非线性-透光性矛盾。此外，某些金属有机化合物也具有蓝移或可防止发生太大红移的作用^[96]。

表 1-6 功能团分子光学非线性和透明性的综合优化

	
1: $\lambda_{\max}=456\text{nm}/\text{CHCl}_3$, $\beta=143 \times 10^{-30}\text{esu}$ 2: $\lambda_{\max}=411\text{nm}/\text{CHCl}_3$, $\beta=152 \times 10^{-30}\text{esu}$	DR-1: $\lambda_{\max}=482\text{nm}/\text{Et}$, $\beta(0)=31 \times 10^{-30}\text{esu}$ 3: $\lambda_{\max}=440\text{nm}/\text{Et}$, $\beta(0)=63 \times 10^{-30}\text{esu}$

1.3.2 极化聚合物材料研究进展

1.3.2.1 极化聚合物概念

如前所述, β 和 $\chi^{(2)}$ 分别决定了微观分子和宏观材料的二阶非线性光学特性。有了大的 β 值的发色团分子, 要得到大的 $\chi^{(2)}$ 值的宏观材料, 需有高的分子平均取向度。Meredith 等人在 1982 年提出的极化聚合物是解决这个问题最有效途径之一^[25]。若把含有非中心对称生色团分子的聚合物薄膜在高压电场下进行极化处理, 强迫发色团分子沿电场方向取向, 使原来完全无规的聚合物变成宏观统计意义上的非中心对称, 这种材料在激光作用下就可显示出很大的宏观二阶非线性光学特性。由于这种材料的二阶非线性是通过电场极化诱导产生的, 因而在习惯上就称之为极化聚合物 (Poled Polymer)。

电场的作用改变了二阶非线性光学发色团的电荷分布。如果发色团全部按电场方向有序排列, 那么各个发色团作用结果将会简单累加, 宏观电光系数可以表示为:

$$r_{33} = 2N\beta f(\omega)/n^4 \quad (1-8)$$

其中 N 是发色团数密度, $f(\omega)$ 为场效应因子, n 是折射率。通常非中心对称不能处于这个理想状态, 那么, 电光系数可以用下式表达:

$$r_{33} = \left| 2Nf(\omega)\beta \langle \cos^3 \theta \rangle / n^4 \right| \quad (1-9)$$

式中 $\langle \cos^3 \theta \rangle$ 为取向度参数。正如前面所说, 取向度参数在实现材料的宏观电光效应中起了关键的作用。

1.3.2.2 极化方法

含有生色团的聚合物只有通过极化才会产生非中心对称。目前采用较多的是电场极化, 方法有三种 (如图 1-4 所示): (1) 接触极化 (Contact Poling); (2) 共平面电极极化 (In-Plane Poling); (3) 电晕极化 (Corona Poling)。前两种电场极化需要对电极进行加工, 同时因在电极边缘附近的高电场区存在电荷注入, 产生的针孔会降低电场强度, 从而导致极化效率降低^[97,98]。与前两种极化方式相比,

电晕极化具有操作方便、极化效率高等优点^[99-101]，其缺点是极化电场强度不易测量。

近年来还出现了光辅助电场极化 (Photoassisted Poling) 方法^[102]和全光极化 (All-optical Poling) 方法^[103]。前者是指用偏振激光照射的同时施加一个小的直流电场，从而使偶极分子取向。后者是指在没有电场参与下，直接由光诱导聚合物薄膜产生非中心对称。光辅助电场极化和全光极化能避免高速离子对薄膜的损伤并可实现室温极化，但极化效率要比电晕极化低。

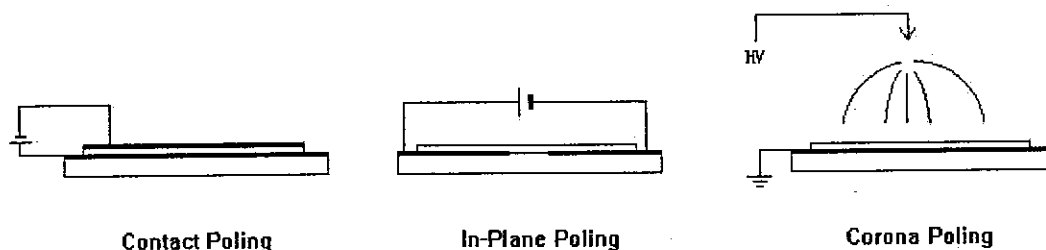


图 1-4 三种典型的电场极化方式示意图

1.3.2.3 极化聚合物体系^[7,16]

根据功能团分子在聚合物中的存在方式，极化聚合物可分为两大体系：主客体系和键合体系。其中，键合体系又可分为侧链型、主链型、交联型和互穿网络型四大类型。

1.3.2.3.1 主客体系

主客体系 (Guest-host, 也叫掺杂体系) 是研究最早的一类极化聚合物。它是通过将 NLO 功能团分子作为客体简单地掺杂到无定型聚合物主体中所形成的。在聚合物主体材料的选择上必须注意材料的光学透明性和成膜性。研究最广泛的聚合物是聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)^[7,63,67]，此外文献报道的还有聚苯乙烯 (PS)、聚酰亚胺 (PI)、聚喹啉 (PQ)、聚碳酸酯 (PC)、聚醚、环氧树脂等^[7,104-109]。由于材料易得、制备简单，主客体系在有机极化聚合物发展初期得到广泛的研究^[7]，并且在近年来的器件化研究中仍被大量报道^[12,67,108-110]。

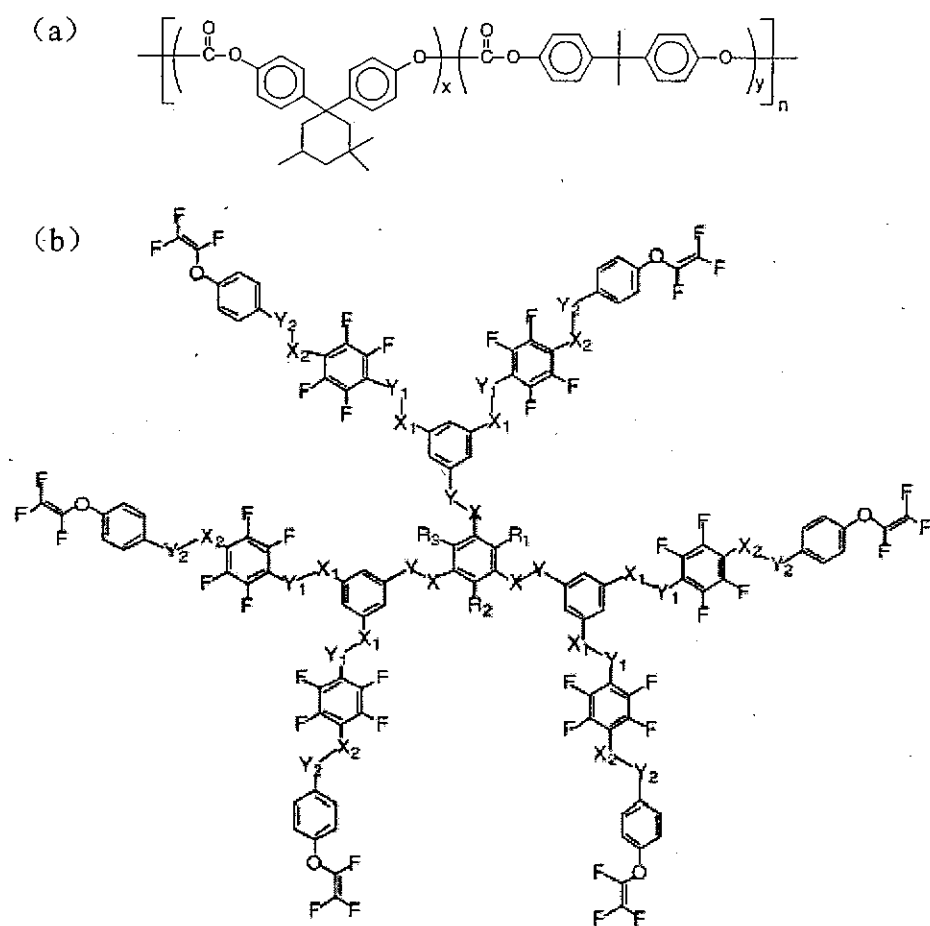


图 1-5 聚合物 APC 和树枝状大分子的化学结构

主客体系的主要缺点是功能团分子掺杂含量低、高温加工时易升华、易出现相分离、均匀性差、极化后取向稳定性低等^[7,16]。对于大尺寸发色团来说,影响取向稳定性最重要的因素是体系的 T_g , 同时也与最后的聚合物晶格 (lattice) 硬度有关。因此,一般都选用高玻璃化转变温度的聚合物材料,如聚酰亚胺、聚喹啉等。但必须指出的是, T_g 太高,又对生色团的热稳定性提出了挑战,并可能在极化时导致功能团分子的升华。目前,无定型聚碳酸酯 (APC, Poly(bisphenol A carbonate-co-4,4'-(3,3,5-trimethylcyclohexylidene)diphenol) 由于成膜性好、与高 $\mu\beta$ 值发色团兼容性好以及玻璃化转变温度 ($T_g=205^\circ\text{C}$) 适中等优点,在近年来的研究中屡见报道 (其结构如图 1-5a 所示)。^[11-12,15,108-109]。最近, Luo 等人合成了一种可交联的高度氟化的树枝状大分子 (图 1-5b), 具有高的溶解度 (可加工性好)、低的光学损耗 ($0.36\text{dB/cm}@1300\text{nm}$, $0.52\text{dB/cm}@1550\text{nm}$) 和易于

化学改性等优点, 可以将活性发色团掺入其中制备主客体极化膜^[111]。

1.3.2.3.2 键合体系

电光聚合物材料要满足器件化的需要, 就必须具有好的取向热稳定性。键合体系的优点就是可以实现高浓度功能团分子挂接而不会产生分子的结晶、相分离和材料的不均匀等现象。与主客体系相比, 键合体系降低了发色团分子的运动自由度, 而且在大多数情况下 T_g 要比掺杂体系的高, 故其极化后的取向稳定性会有明显提高^[7,16]。

(1) 侧链型聚合物

最早研究的侧链 (Side-chain) 体系是聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 类“软”聚合物^[7]。如 Singer 等人的研究表明, 侧链型 PMMA 类聚合物的取向稳定性比相应主客型的有很大的提高^[112]。然而, 由于 PMMA 类聚合物的 T_g 只有 100℃ 左右, 功能团分子的驰豫还是很快的。最近, 一种含有金刚烷的聚合物被报道 (见图 1-6)^[113], 其 T_g 高于 150℃, 极化聚合物膜在氮气中 80℃ 烘烤 960 h 仍然保持了 68-84% 的初始 NLO 信号。

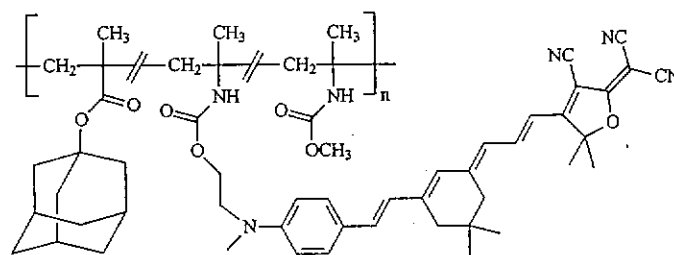


图 1-6 具较高 T_g 的 PMMA 类侧链型聚合物

除 PMMA 类外, 常见的侧链型聚合物还有聚苯乙烯、聚氨酯、聚酰亚胺、聚喹啉等^[7,16,114-115]。特别是聚酰亚胺、聚喹啉由于具有高的 T_g 而表现出好的取向稳定性。图 1-7 是一系列侧链型芳香族聚酰亚胺材料 (a) 及其中的聚酰亚胺 1 的取向稳定性研究 (b)^[114]。结果表明, 直到 200℃ 没有观察到明显的 NLO 信号的衰减。

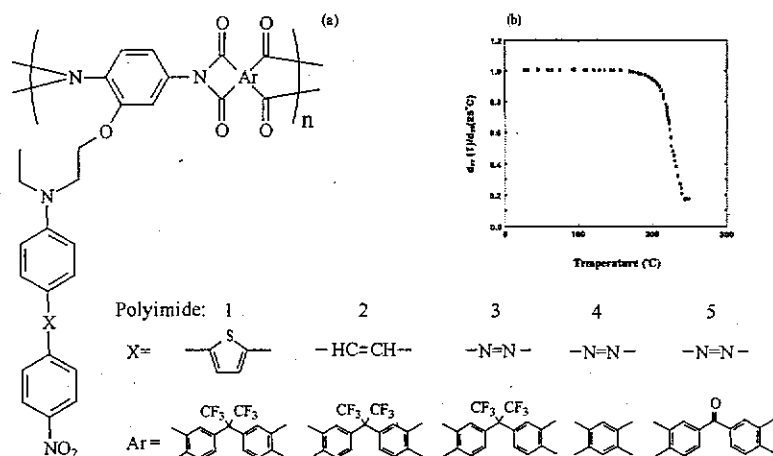


图 1-7 侧链型芳香族聚酰亚胺及其 SHG 信号稳定性

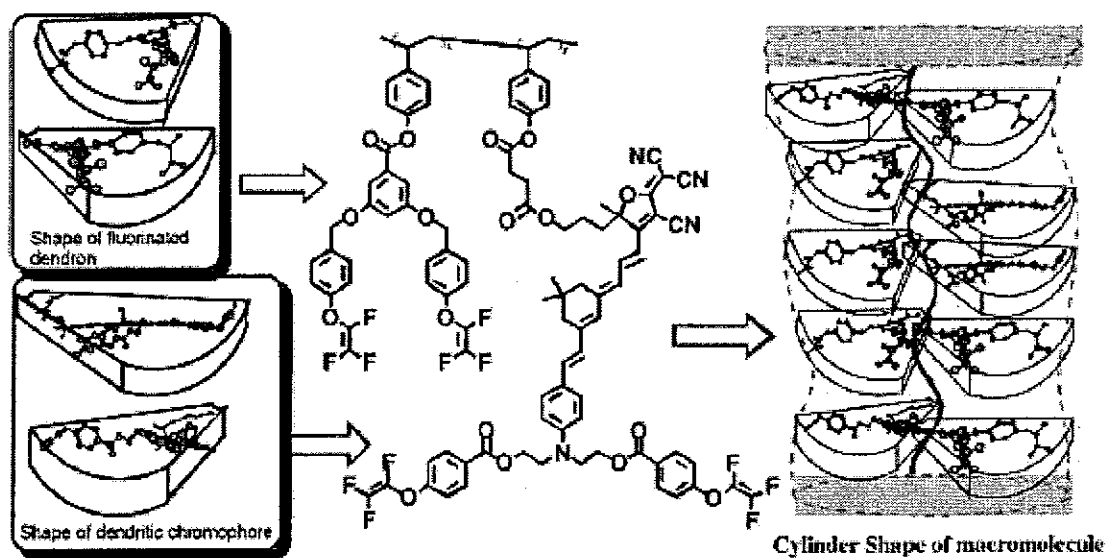


图 1-8 树状发色团侧链聚合物及其自组装而成的柱棒结构示意图

最近, Luo 等人首先将带有树枝状取代基的发色团挂接到聚苯乙烯 (PS) 类骨架上^[116]。由于大的树枝状取代基有效降低了发色团分子间静电相互作用, 极化效率大为提高, 获得高达 81pm/V 的电光系数, 大约是相同条件下无树状状取代基的相应聚合物 (33pm/V) 的 2.5 倍。当将更高 $\mu\beta$ 值发色团分子 (CLD 型发色团) 应用于这种体系中时, 电光系数提高到 97pm/V^[116]甚至 111pm/V^[117]。这

被认为是密集的带有大的树状取代基的发色团侧链通过自组装使柔性聚合物骨架形成了一种纳米级“柱棒形”结构 (Cylindrical rod shape), 如图 1-8 所示^[117]。在这种纳米级柱棒形结构中, NLO 发色团在空间上相互分离, 聚合物链也不象普通线形聚合物那样相互缠绕, 从而大大提高了极化效率。但由于 PS 体系低的 T_g (约 90°C), 在 70°C 放置 144 h 后电光系数就已经降为初始值的 37%。于是, 他们在 2004 年又将带有树状取代基的 CLD 型发色团引入到高 T_g 聚酰亚胺类骨架上^[118], 获得 71pm/V 的电光系数, 于 85°C 烘烤 600 多小时仍然保持了 90% 以上的初始电光系数。

(2) 主链型聚合物

如果将功能团分子的全部或一部分包埋 (嵌入) 到聚合物骨架中则形成主链 (Main-chain) 型聚合物。常见的有发色团分子在主链中头尾连接型、横断嵌入主链型和一端嵌入主链型^[7,16,119-124], 后者有时也被归入侧链型。对于主链型聚合物来说, 功能团分子的弛豫要带动主链的运动, 相对来说是比较困难的, 因此必定有更好的取向稳定性。Yu 等人报道了一种将功能团分子的供体包埋 (嵌入) 到刚性聚合物骨架中形成的主链型聚酰亚胺材料 (见图 1-9a)^[122]。其中, 聚合物 PI-1 在高达 250°C 时仍具有很好的取向热稳定性。

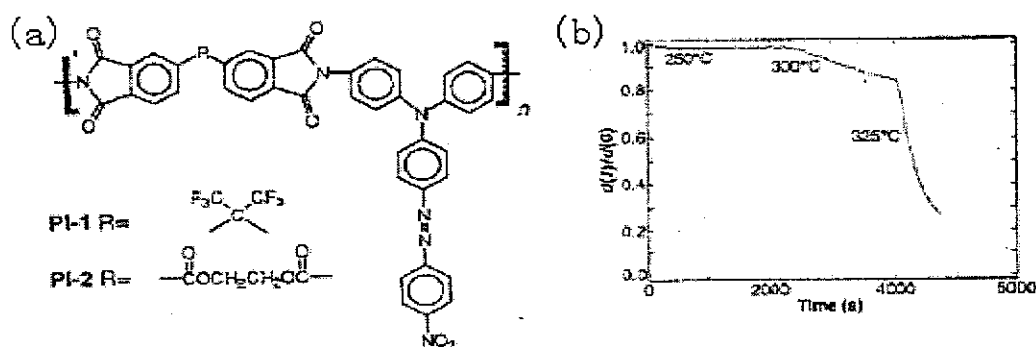


图 1-9 供体包埋刚性聚酰亚胺 (a) 及聚合物 PI-1 (b) 的取向稳定性

Hongwei 等人将硅氧烷引入到主链型聚酰亚胺骨架中, 制备的共聚物材料不仅保持了聚酰亚胺高 T_g 的特性 (故也具有高的取向稳定性), 而且提高了聚合物材料的热稳定性和在溶剂中的溶解性^[123]。图 1-10 是其中几个具有代表性的例子。

由于主链型聚合物的极化也需要聚合物骨架的运动,所以几乎所有的主链聚合物(主要指头尾连接型和横断嵌入型)的非线性系数都低于侧链型的,近年来这类材料的报道相应减少。

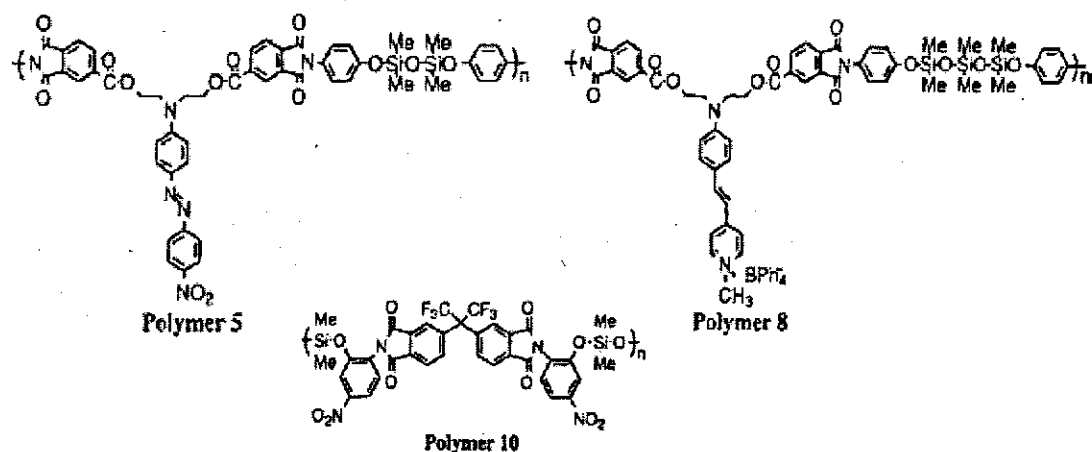


图 1-10 典型的含硅氧烷共聚物材料的结构式

(3) 交联型聚合物

为了得到可实际应用的取向稳定性,除了使用高 T_g 聚合物体系(包括主客型、侧链型、主链型)外,交联型(Cross-linking)聚合物是一类非常重要的聚合物体系^[7,16]。常用的交联方法有热交联和光交联两种,尤其以热交联应用最为广泛。由于这种体系所使用的聚合物(即预聚物)的 T_g 一般不高,故电场极化可以在较低的温度下进行($<150^\circ\text{C}$),可避免高温对发色团的不利影响。在极化过程中或极化后完成交联反应以形成三维聚合物网络(3D network),使得聚合物中的局部链段不可移动或很难移动,从而锁住已经取向的发色团分子。因此,交联型聚合物的取向稳定性较高。

环氧树脂是研究得最早和最广泛的热固性材料^[7]之一。此外,还有可交联的聚亚胺酯、聚酰胺和聚酰亚胺等为聚合物骨架的交联型体系^[7,125-126]。

交联聚氨酯是目前研究最广泛的一类交联型聚合物^[16,50]。将双羟基发色团分子和双异氰酸酯基单体(如甲苯-2,4-二异氰酸酯,TDI)通过预聚得到低分子量预聚物,再加入适当的交联剂(如三乙醇胺,TEA)进行预交联,然后旋涂成

膜，在极化的同时发生完全交联从而产生 3D 网络交联结构（见图 1-11）。

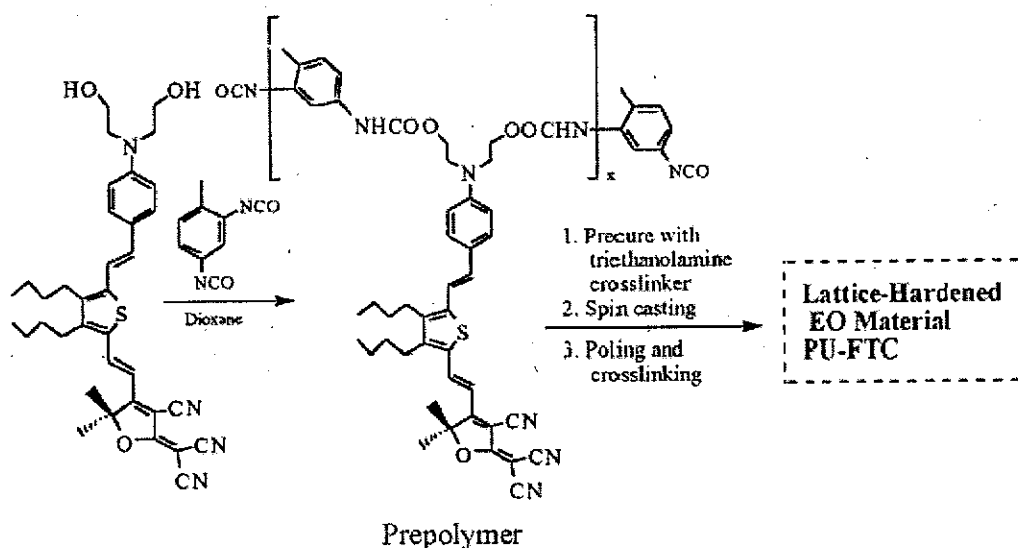


图 1-11 FTC/TDI/TEA 三维聚氨酯交联体系的制备

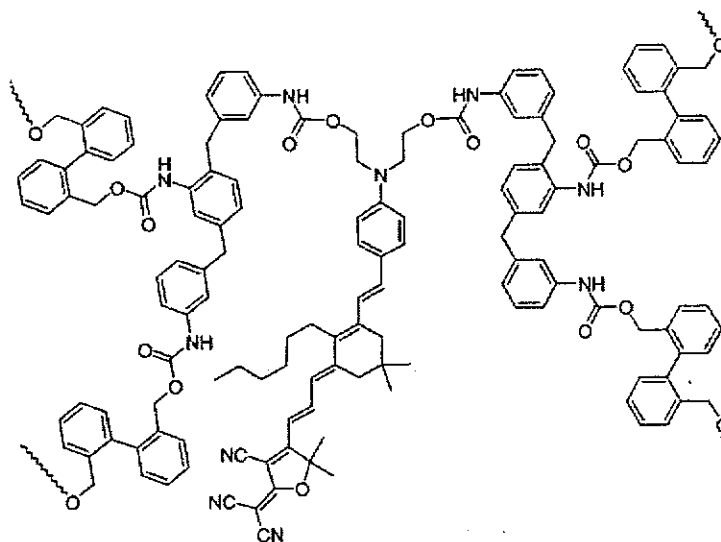


图 1-12 CLD-5/PPIF/BPDM 三维聚氨酯交联体系

Dalton 研究组及其合作者先后将一系列发色团分子做到交联聚氨酯体系中 [76-78,127-132]。图 1-11 是很有代表性的 $(\text{OH})_2\text{FTC}$ 三维聚氨酯交联体系的制备路线 [129]。然而，这种材料的电光系数在 90°C 左右就有明显的衰减。后来，他们将 $(\text{OH})_3\text{FTC}$ 也制成了交联聚氨酯材料，由于功能团分子中交联点数的增多，材料电光系数开始衰减的温度提高到 113°C [131]。此外，使用更加刚性的试剂

PPIF/BPDM 代替 TDI/TEA, 并且通过化学修饰和极化条件的优化, 得到了非线性响应和取向稳定性都较理想的含 CLD-5 发色团的交联聚氨酯材料(见图 1-12): 电光系数为 $41\text{pm/V}^{[132]}$, 且直到 133°C 才观察到电光系数的明显衰减。

和相同功能团含量的主客体系相比, 为提高取向稳定性而采用的上述交联方法所获得的电光系数有明显下降, 往往损失 20-40% 的电光活性^[133]。造成这种“非线性-稳定性矛盾 (Nonlinearity-stability tradeoff)”的原因主要是聚合物网格的形成阻碍了发色团在极化电场下的有效取向。为解决这个问题, Dalton 等人刚刚报道了一种可通过“狄尔斯-阿尔德”环加成反应进行交联的新型交联策略^[133], 如图 1-13 和 1-14 所示。这种交联策略最突出的特点是, 可发生交联的两种活性组分和 NLO 功能团一样均以共价键的方式挂接在聚合物骨架上, 并且呋喃环保护的二烯亲和物在 110°C 极化时脱去低沸点呋喃生成了马来酰亚胺(在这个过程中功能团分子可有效取向), 它与聚合物分子中的另一组分二烯化合物发生“狄尔斯-阿尔德”环加成反应形成三维聚合物网络(见图 1-14)。可见, 这种策略实际上是实现了交联延迟(即极化与交联在时间上的错位)的目的。在相同条件下对聚合物 5a 和相应的主客型聚合物的对照研究表明, 两种体系均获得了高且相同的电光系数--- 30pm/V ($0.83\mu\text{m}$)。对 5a、5b 取向稳定性的研究表明, 两种材料均展现了好的取向稳定性: 85°C 烘烤 500h 保持了初始电光系数的 80% 左右。

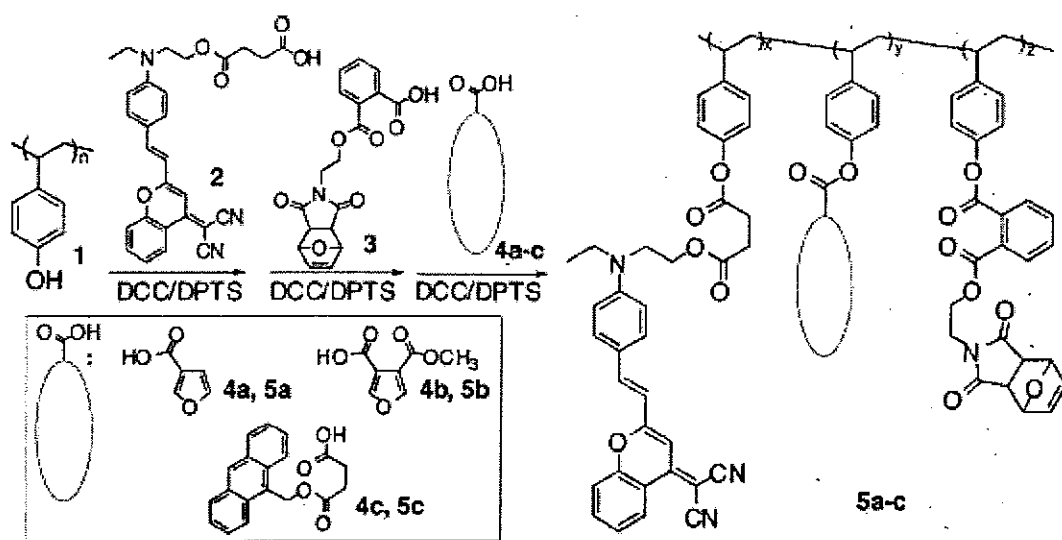


图1-13 新型可交联NLO聚合物及其制备路线

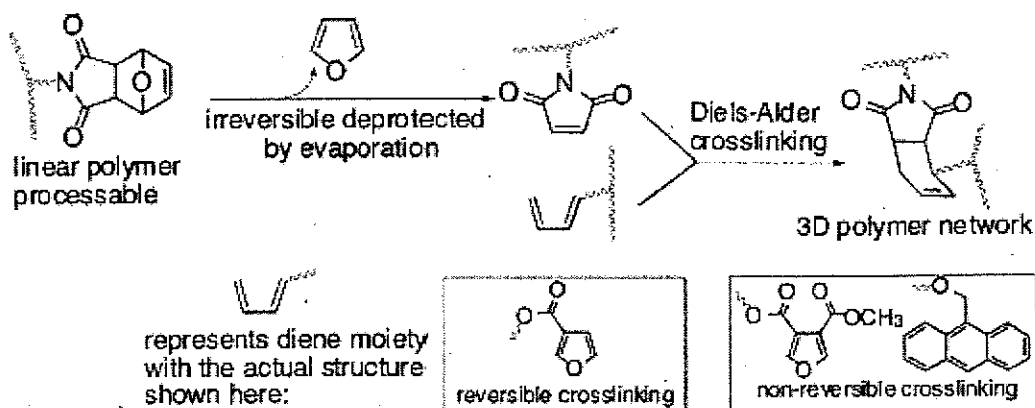


图 1-14 通过“狄尔斯-阿尔德”环加成进行的交联反应

(4) 互穿网络型聚合物

互穿聚合物网络 (Interpenetrating polymer networks, IPN 或 IPNs) 是由两种或两种以上聚合物通过网络互穿缠结而形成的一类独特的聚合物共混物或聚合物合金。IPN 极化聚合物因其高交联度和网络间永久缠结程度能很大程度地降低其中发色团的转动, 从而获得长期稳定的非线性光学活性。通过选择相容性好、交联度大和 T_g 高的两类聚合物构成网络可以在二阶 NLO 活性的热稳定性方面产生积极的作用。

Marturukakul 等人报道了一种合成 NLO IPN 的新方法, 制备的材料具有高的 T_g 和交联度^[134]。L. Li 等人报道的一种 IPN 材料, 极化后在 110℃ 处理 1000 h 以上, 二阶非线性光学性质没有明显变化^[135]。Xie 等人合成了一种聚丙烯酸酯/聚氨酯 IPN, 和交联聚氨酯及聚丙烯酸酯材料相比, 在 120℃ 以内具有更好的取向稳定性, 但在 140℃ 以上低于交联聚氨酯材料^[136]。他们还对两种 IPN 体系进行了比较研究, 结果表明聚氨酯/环氧树脂 IPN 在 120℃ 以上的取向稳定性优于聚丙烯酸酯/环氧树脂 IPN^[137]。

1.3.2.4 树枝状大分子体系

多年来, 人们所研究的极化聚合物主要是上面介绍的主客体掺杂型、侧链型、主链型和交联型等。这些聚合物虽然各有其优点, 但是要同时实现大的光学非线性

性、高的取向稳定性、好的可加工性和低的光学损耗等性能的综合优化，并不是一件容易的事情^[67,109,128,132]。最近，Jen 研究组提出并证实了另一种解决途径即采用树枝状大分子体系（dendrimer system）^[13,117,138-139]。树枝状大分子一般由中心核、数层枝化单元和外围基团通过化学键连接而成。由于其纳米级结构规整的三维构型导致其外似球形而内部有众多空洞的特殊结构，赋予其特殊的物理和化学性能。

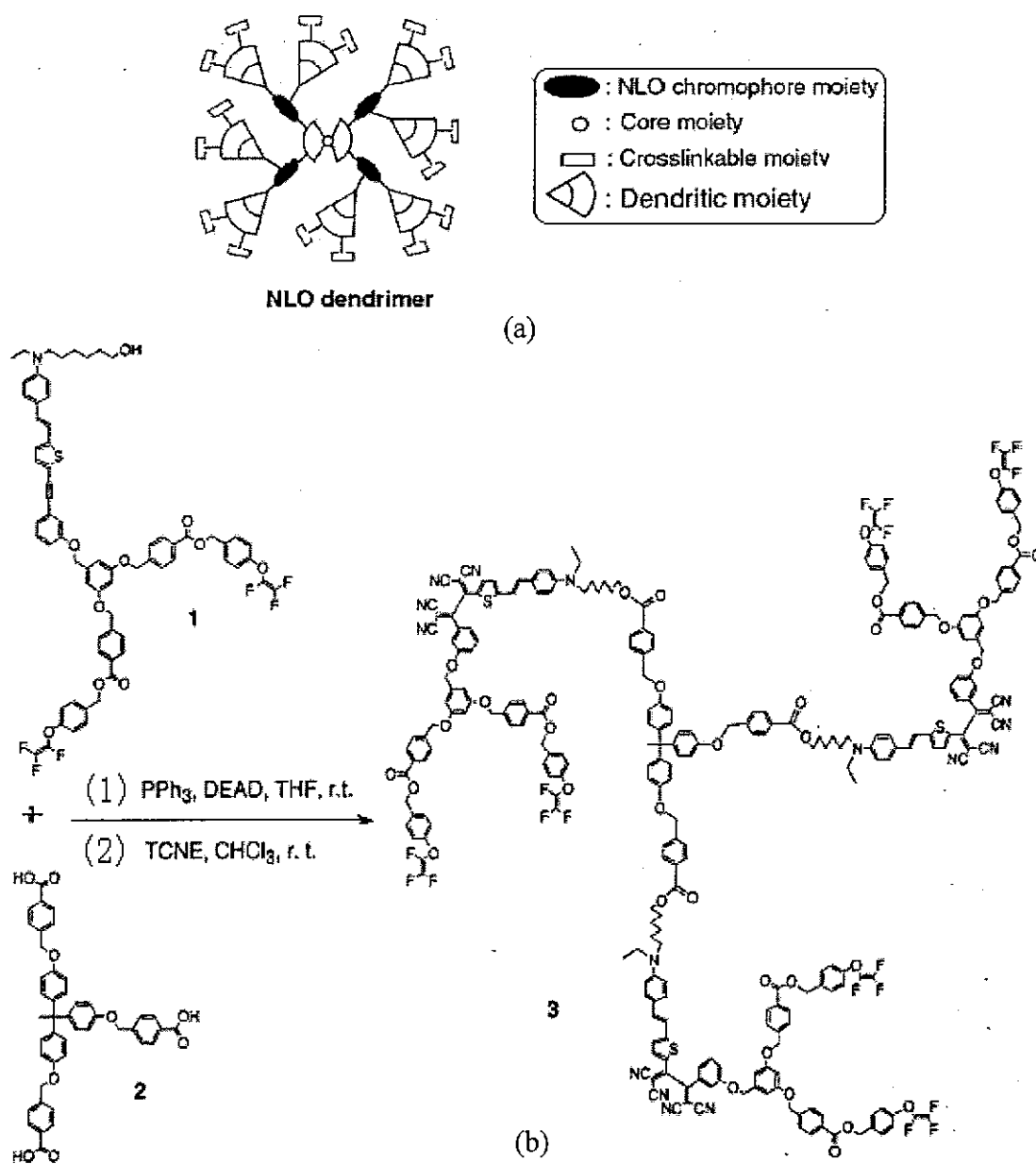


图 1-15 可交联 NLO 树状大分子的结构示意图 (a) 及其典型实例 (b)

最早将树枝状大分子应用于光学非线性研究的是 Persoons 等人关于有机金属类化合物的报道^[140]。而最早的 NLO 有机树枝状大分子则是 Yokoyama 等合成的以偶氮苯为枝链单元、甲酸酯为中心单元、外围为脂肪链的化合物^[141]。真正拓展 NLO 有机树枝状大分子研究的是 Jen 研究组的人员。他们报道了一种外围为三氟乙烯基苯基醚的可交联 NLO 树枝状大分子^[138]，其化学结构及其制备方法如图 1-15 所示。在这种树枝状大分子中，发色团（含量为 33wt%）在空间上相互分离，可有效降低它们之间静电相互作用，从而大大提高了材料的宏观电光活性（电光系数高达 $60\text{pm/V}@1.55\mu\text{m}$ ），并展现了很好的取向热稳定性：氮气氛围中将极化膜于 85°C 烘烤 1000 h，电光系数保持在初始值的 90% 以上。

此外，他们还报道了不同核、不同枝和不同发色团含量或种类的树枝状大分子，图 1-16 是两个典型的例子^[13]。初步研究表明，它们的综合性能得到进一步优化。因此，有人预言，器件对材料所要求的关键指标（性能）在 NLO 树枝状大分子中可能首次得以同时实现^[13,59]。

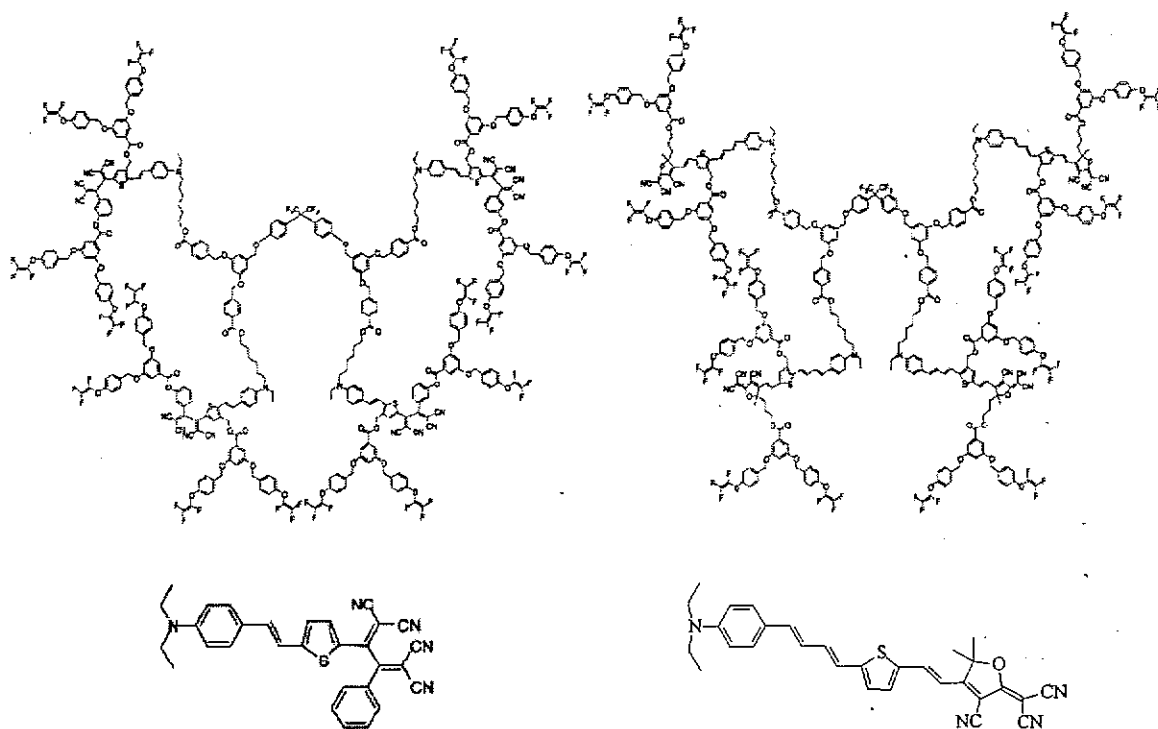


图 1-16 结构更加复杂的典型树枝状大分子及其所含发色团的结构图

1.3.3 材料光学非线性的测量

1.3.3.1 分子非线性响应的测量

最常见的测量一阶分子超极化率 β 的方法是电场诱导二次谐波产生法 (Electric Field Induced Second-Harmonic Generation, 即 EFISH 法)^[142]。在该方法中, 当将一个强的直流电压加在含发色团分子的溶液的两侧时, 电场与分子的永久偶极矩的相互作用使得分子按一定方向取向, 这时就会产生二次谐波效应。从探测到的二次谐波光的强度可以计算出分子的 $\mu\beta$ 值, 它代表分子永久偶极矩和一阶分子超极化率的乘积, 要得到 β 值, 则需要对 μ 进行单独测量。由于要施加直流电压, 这种方法只能用于测量极性非离子型分子的非线性响应。

90 年代初发展起来的超瑞利散射法 (Hyper-Rayleigh Scattering Technique, 即 HRS 法)^[143] 是一种新的测量分子非线性响应的方法, 主要用于测量离子型和非极性分子的非线性响应。这种方法的原理是用强激光照射含有非线性分子的各向同性的溶液, 通过测量散射的倍频光的信号, 计算出功能团分子的非线性值。该方法的优点是可以在不加直流电场的情况下, 测量离子和非极性分子的非线性。但是, 多光子荧光效应会产生干扰信号, 导致实验的误差。

由于在 EFISH 和 HRS 方法中, 需要使用复杂昂贵的仪器设备, 在大多数普通化学实验室中较难配备。为了适应聚合物非线性光学材料研究发展的需要, 有机化学工作者根据分子非线性产生的机理, 利用有机分子的溶剂化变色效应, 提出了可近似表征分子光学非线性的简便易行的溶剂化变色方法^[144]。在这种方法中, 通过测定功能团分子的 UV-vis 吸收光谱和功能团分子的偶极距, 可以近似计算出分子的 β 值。

1.3.3.2 聚合物薄膜非线性响应的测量

极化聚合物薄膜的非线性响应可用多种方法测量, 如二次谐波产生 (SHG), 衰减全反射 (ATR) 和多种干涉仪测量方法 (如 Mach-Zehnder 型调制器, 椭圆偏振仪, 杨氏干涉仪等)。

SHG 方法的原理如图 1-17 所示^[19], 垂直偏振的基频光 λ 经过聚合物时激

发产生了二倍频光 $\lambda_{2\omega}$ ，通过将所得 SHG 信号与已知 $\chi^{(2)}$ 值的介质（通常是石英）的 SHG 信号比较，同时测量膜厚、聚合物和衬底材料在基频光和倍频光处的折射率，聚合物在倍频光处的吸收系数，就能计算出极化聚合物的 $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ 。

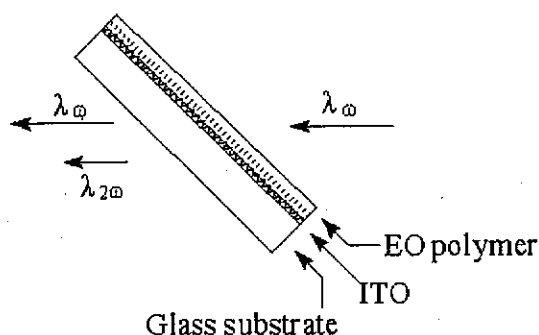


图 1-17 SHG 方法测量聚合物薄膜的非线性响应的原理示意图

ATR 法可以直接测量电光系数^[145]，而不受材料吸收峰位置的限制，一次测量可以给出折射率，薄膜厚度和电光系数，这种方法也适用于研究极化聚合物薄膜的热稳定性。测量装置示意图见第四章图 4-4。聚合物薄膜直接旋涂于镀有金属电极的棱镜底面上，经电场极化后，加涂一层缓冲层，再做上电极。将棱镜置于一个可旋转的台子上，通过测量电光效应所引起的聚合物薄膜与棱镜耦合角度的变化和其它一些数据，就可以计算得到材料的电光系数。

1.4 有机聚合物电光调制器

有机聚合物 NLO 材料的发展为有机聚合物电光调制器的研制提供了基础。特别是近几年来，器件研制发展迅速。美国《Science》期刊在 2000 年报道了由 Yongqiang Shi 等人制备成功的半波电压仅为 0.8V 的聚合物电光调制器^[12]，2002 年带宽高达 200GHz 的聚合物电光调制器又在贝尔（Bell）实验室问世^[146]。

有机聚合物电光调制器之所以发展如此迅猛，主要是有机聚合物材料的特性可以最大限度地满足高速度电光调制的要求。与无机/半导体材料相比，有机聚合物材料在众多性能方面具有明显的优势^[9,11,16,50,147]（见表 1-7）。有机材料尤其是聚合物材料大都具有优异的可加工性，已经成功地将聚合物电光器件与大规模集成电路（VLSI）、半导体电子电路、光纤集成构成三维光路。但要真正实现与

VLSI 集成后的实际应用, 对于 TTL (transistor-transistor logic) 电路来说, 电光器件的半波电压必须小于 6V; 对于高速半导体芯片, 则这个电压应为 1V 或更低。在通信系统中, 电光器件的增益与 V_{π}^2 成反比, 而噪音却与 V_{π}^2 成正比。所以, 对于电光器件来说, 半波电压越低越好。1V 或者更低的半波电压, 要求材料的电光系数必须达到 100pm/V 量级。这是无机/半导体材料难以作到的, 而有机聚合物材料的电光系数理论上可以达到数百 pm/V, 目前已经作到了 128pm/V^[63]。有机材料相对频率无关的低介电常数和折射率使得材料的固有带宽可以高达 350GHz (1cm 器件), 而目前所制备的聚合物电光调制器的带宽已经达到了 200GHz^[146]。从表 1-7 还可看出, 电光聚合物材料具有最好的速率匹配 (速率匹配一般用带宽和传输长度的乘积 ($\Delta\omega \cdot L$) 来表征, 这个乘积的值越大说明速度匹配越好), 非常适合于电光调制器。此外, 有机聚合物材料可根据需要进行分子设计和裁剪以满足不同应用对器件的特殊要求。

不过, 聚合物的吸收光学损耗较大。目前, 通过聚合物材料的部分氟化或氰脲酸酯树枝状化合物已经能够把电光材料的吸收损耗降低到 0.4 dB/cm@1.3 μ m 和 0.1 dB/cm@1.5 μ m^[148]。实际上用锥型传播 (tapered transition)^[123,149]和垂直传播结构 (vertical transition structure)^[150]可以将总插入损耗降低到与铌酸锂相当的 5-6 dB/cm。至于热稳定性, 聚合物材料也基本解决。随着材料综合性能的优化, 聚合物电光调制器的实用化指日可待。

表 1-7 有机聚合物材料与无机半导体材料的性能对比

性质	EO polymer	LiNbO ₃	GaAs
电光系数 (pm/V@1.3 μ m)	>70	31	1.5
介电常数, ϵ	2.5-4	28	10-12
折射率, n	1.6-1.7	2.2	3.5
带宽·长度积 (GHz·cm)	>100	10	>100
品质因子	100	10	6
光学损耗(dB/cm@1.3 μ m)	0.2-1.1	0.2	2
热稳定性 (°C)	>80	90	80

1.4.1 M-Z 电光调制器

Mach-Zehnder (M-Z) 电光调制器是一种简化了的 M-Z 波导类干涉仪, 如图 1-18 所示。通过干涉仪的一个或两个臂的电极在聚合物上加一个电压, 从而实现输出光强的调制。

M-Z 干涉型调制器的 Y 分支结构和工作原理如图 1-19 所示^[151]。这种器件是通过两个平行偏振的调相波合成而实现强度调制功能的。若一振幅为 A 的 TE_0 偏振光由单模波导输入, 则 Y 分支器将光分配为两个相等的光束, 并沿着两平行臂传播。如果两平行波导完全对称, 有源区不工作时, 分路光束在输出 Y 分支器内重新合成而产生最低阶模, 由单模波导输出。如果有源区一边或两边加上电压, 由于线性电光效应, 加压部位聚合物的折射率会发生改变, 从而改变两平行波导中各个波导偏振光的相位, 使两臂输出光产生一定的相位差, 干涉后的输出光强就受到电压的调制。

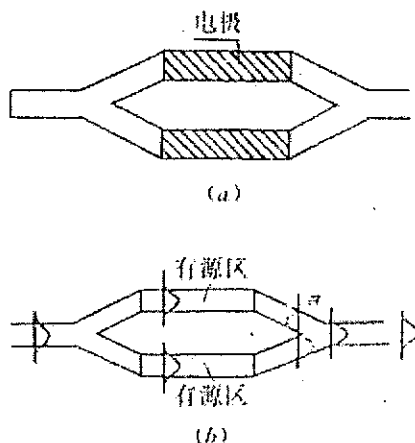
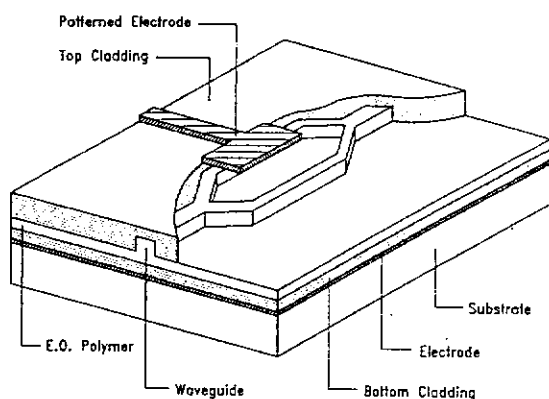


图 1-18 Mach-Zehnder 调制器的结构 图 1-19 Y 分支结构(a)及工作原理(b)

目前市场上实用的电光调制器主要是用掺钛铌酸锂和砷化镓制成的。目前电光聚合物调制器正处在研究的关键时刻。近年来, 以美国 Dalton 教授研究组和 Jen 教授研究组为代表的许多科研集团, 包括许多世界知名的光电子通讯领域的大公司, 在器件的设计制备和实用性能优化等方面取得了许多突破性的进展。目前研制工作已逐渐由研发走向市场开拓。

1997 年 Datong Chen 等人报道了聚合物电光调制器可达到 113 GHz 的高频

调制^[152]。1999 年 A. Chen 等人通过在调制臂上多加了一个 300 V 直流偏压 (图 1-20)^[110], 大大克服了偶极取向弛豫, 提高了材料的电光系数, 如以 DR1/PMMA 和 FTC/PMMA 为芯层材料的调制器, 加压前后的电光系数分别从 13 pm/v 和 50 pm/v 提高到 22 pm/v 和 80 pm/v。

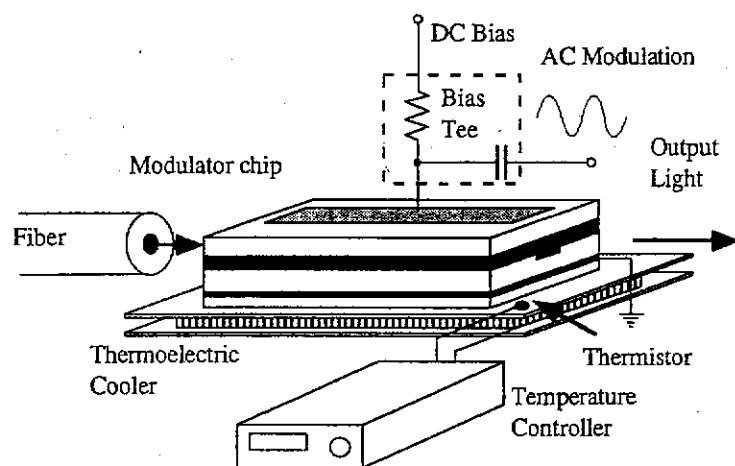


图 1-20 调制臂上加直流偏压的器件结构

2000 年 Min-Cheol Oh 等制备了用掺杂型 CLD /APC 为芯层材料, 半波电压为 2.4V ($1.31 \mu\text{m}$), 电光系数为 47 pm/v ($1.31 \mu\text{m}$) 的调制器^[108]。Song-Shin Lee 等报道了用交联型聚氨酯 PU-FTC 为芯层材料制备的调制器, 半波电压为 4.5V ($1.31 \mu\text{m}$), 电光系数为 25 pm/v ($1.31 \mu\text{m}$)^[153]。Yongqiang Shi 等人采用掺杂型 CLD-1/PMMA 为芯层材料, 通过巧妙设计使调制器两臂有源区反向极化, 同时加压调制 (如图 1-21 所示), 将半波电压降到了 1 V 以下, 同时获得了高达 60 pm/v(1318nm)的电光系数^[12]。

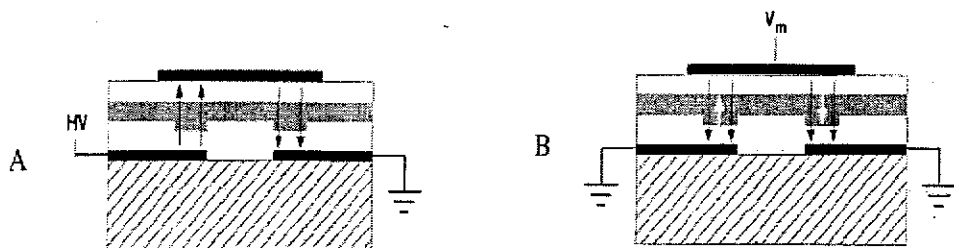


图 1-21 调制器电极和波导层横截面示意图

两臂有源区反向极化 (A) 和加压调制 (B)

2002 年, Ermer 等人报道了半波电压为 1.2V、光学损耗低于 2dB/cm (在 1300nm) 的电光调制器^[109]。同年, 贝尔实验室实现了带宽高达 150-200GHz 的光调制, 调制器的结构示意图如图 1-22 所示^[146]。

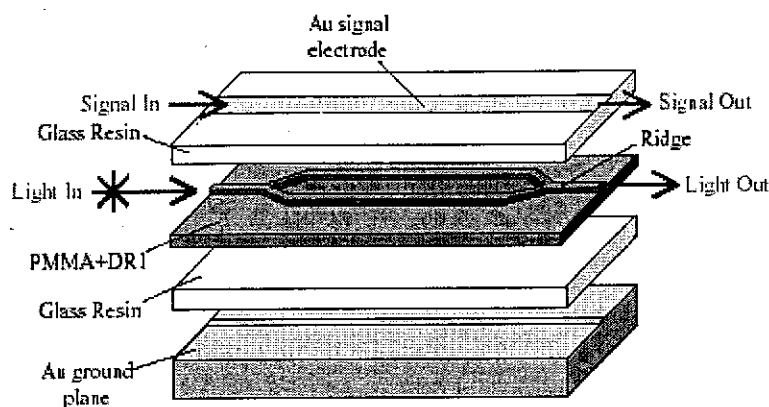


图 1-22 调制器结构示意图

1.4.2 ATR 电光调制器

另一种电光调制器是衰减全反射型 (Attenuated-Total-Internal-Reflection, ATR) 电光调制器。和广泛研究的 M-Z 电光调制器相比, 其 ATR 电光调制器由于制备工艺相对简单、成本低廉、不存在传播损耗以及可实现多路信号的同时传输等优点, 近年来越来越受到人们的重视^[154-157]。关于 ATR 电光调制器的结构、工作原理、制备和调制等将在第四章详细介绍。

1.4.3 电光调制器应用简介^[147]

聚合物电光调制器目前实际应用的还不常见, 一些大公司开发了原型器件并进行了初步的演示, 涉及的范围很广, 例如有线电视和卫星传输系统, 光学陀螺, 相控阵雷达, 地雷探测等。这里简单介绍一下在相控阵雷达中的应用。传统的雷达对目标信号的探测需要机械转动雷达天线, 而相控阵雷达则不然。相控阵, 就是由许多辐射单元排成阵列形式构成的走向天线, 各单元之间的辐射能量和相位关系是可以控制的。相控阵雷达具有能对付多目标、机动性强、反应时间短、抗干扰能力强和可靠性高等特点。

利用电光调制器,可以很方便地实现相位控制。与铌酸锂调制器相比,有机聚合物电光调制器具有高带宽等优势,适用于更大的数据量;同时半波电压可以做得更低,射频信号转换也取得更大的增益。可以预见,在将来的相控阵雷达中我们会更多地看到有机聚合物电光调制器的身影。

1.5 本论文选题依据和目的

综上所述,有机聚合物非线性光学材料及其电光调制器的研制已经取得了重大进展。但是,这一领域的研究仍存在一些亟待解决的问题。除了彻底解决稳定性问题以外,其实用化的关键是如何在同一种材料上实现综合性能的全面优化。此外,这一领域的许多内容还远非有定论。因此,这是一类受到高度重视极富潜力而又存在广泛争议的材料。也正因为这个原因,有机聚合物非线性光学材料被当今学术界公认为最具挑战意义的一类新型材料。美国、欧洲和日本等国的大公司都已有相当大的投入,进行用于波导电光器件的极化聚合物的研究,并已研制出极化聚合物电光波导调制器商品化器件。可以预料,极化聚合物电光波导调制器的实用化指日可待。

我国已将非线性光学材料及器件研究列入863高技术项目。经过十多年的发展,非线性光学极化聚合物的制备和实用化取得了重大进展。

正是在这种国际和国内研究的大背景下,在本研究室多年从事该领域研究的基础上,我们确定了本论文的课题:制备综合性能优秀的有机聚合物NLO材料并应用于器件的研制。希望通过我们的工作,能够寻找到一条提高聚合物电光效应的有效途径,并设法解决极化聚合物的稳定性问题,从而实现材料综合性能的优化,为器件的实用化奠定良好的基础。同时,希望通过聚合物电光芯层薄膜制备工艺的研究实现材料的器件化,为国内有机聚合物电光调制器的研制作出贡献。

参考文献

- [1] 丁孟贤, 何天白等, 聚酰亚胺新型材料, 科学出版社, 北京, 1998。
- [2] 马建标, 李晨曦等, 功能高分子材料, 化学工业出版社, 北京, 2000。
- [3] P.N. Prasad, D.J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. John Wiley & Sons: New York, 1991.
- [4] S.R. Marder, G.D. Stucky, J.E. Sohn, *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspective*, ACS Symposium Series 455, America Chemical Society, Washington, DC, 1991.
- [5] P.N. Prasad, D.R. Ulrich, *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers*, Plenum Press, New York, 1988.
- [6] S.R. Marder, L. T. Cheng, B. G. Tiemann, A. C. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. W. Perry and J. Skindhoy, *Science* 1994, 263, 511.
- [7] D.M. Burland, R.D. Miller, C.A. Walsh, *Chem. Rev.* 1994, 94, 31.
- [8] W.E. Moerner, S.M. Silence, *Chem. Rev.* 1994, 94, 127.
- [9] L.R. Dalton, W.H. Steier, B.H. Robinson, C. Zhang, A. Ren, S. Garner, A.T. Chen, T. Londergan, L. Irwin, B. Carlson, L. Fifield, G. Phelan, C. Kincaid, J. Amend, A. K.-Y. Jen, *J. Mater. Chem.* 1999, 9, 1905.
- [10] 干福熹等, 信息材料, 天津大学出版社, 天津, 2000。
- [11] L.R. Dalton, *Adv. Polym. Sci.* 2002, 158, 1.
- [12] Y.Q. Shi, C. Zhang, H. Zhang, J.H. Bechtel, L.R. Dalton, B.H. Robinson, *Science* 2000, 288, 119.
- [13] H. Ma, S. Liu, J.D. Luo, S. Suresh, L. Liu, S.H. Kang, M. Haller, T. Sassa, L.R. Dalton, A.K.-Y. Jen, *Adv. Funct. Mater.* 2002, 12, 565.
- [14] 叶佩弦, 非线性光学, 中国科学技术出版社, 北京, 1999。
- [15] 叶成, J. Zyss, 分子非线性光学的理论与实践, 化学工业出版社, 北京, 1996。
- [16] K.Y. Sandhya, K.S. Chennakattu, T. Naoto, *Prog. Polym. Sci.* 2004, 29, 45.
- [17] P. A. Franken, C. W. Hill, et al., *Phys. Rev. Lett.* 1961, 7, 118.
- [18] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*, Benjamin Inc, New York, 1965.
- [19] 赵榆霞, 博士学位论文, 中国科学院理化技术研究所, 北京, 2001。
- [20] B.L. Davydov, L.D. Derkacheva, V.V. Duna, et al, *Sov. Phys. JEPT Lett.* 1970, 12, 16.
- [21] J.L.Oudar, D.S. Chemla, *J. Chem. Phys.* 1977, 66, 2664.
- [22] D.S. Chem la, J.L.Oudar, J. Jrphagnon, *Phys. Rev.* 1975, B12, 4543.
- [23] S.R. Marder, D.N. Beratan, L.T. Cheng, *Science* 1991, 252, 103.
- [24] B. Peierce, J. Zyss, M. Joffre, *SPIE Proc.* 1993, 2025, 2.
- [25] G. R. Meredith, J. G. VanDusen, D. J. Williams, *Macromolecules* 1982, 15,

- 1385.
- [26] L.T. Cheng, W. Tam, S.R. Marder, A.E. Steigman, G. Rikken, C.W. Spangler, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10643.
- [27] D.L. Wise, G.E. Wnek, D.J. Trantolo, T.M. Cooper, J.D. Gresser, eds., *Photonic Polymer Systems, Fundamentals, Methods, and Applications*. Marcel Dekkar, Inc., New York (1998) and the references therein.
- [28] D.J. William, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 690.
- [29] H.E. Katz, K.D. Singer, J.E. Sohn, C.W. Dirk, L.A. King, H.M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6561.
- [30] V.P. Rao, Y.M. Cai, A.K.-Y. Jen, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1994**, 1689.
- [31] (a)C.R. Moylan, R.J. Tweig, V.Y. Lee, S.A. Swanson, K.M. Betterton, R.D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12599. (b)M. Bösch, C. Fischer, C. Cai, I. Liakatas, Ch. Bosshard, P. Günter, *Synth. Met.* **2001**, *124*, 241.
- [32] M. Ahlheim, M. Barzoukas, P.V. Bedworth, M. Blanchard-Desce, A. Fort, Z. Hu, S.R. Marder, J.W. Perry, C. Ruser, M. Stachelin, B. Zysset, *Science* **1996**, *271*, 335.
- [33] L.T. Cheng, W. Tam, S.R. Marder, A.E. Steigman, G. Rikken, C.W. Spangler, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10631.
- [34] S.S.H. Mao, Y. Ra, L. Guo, C. Zhang, L.R. Dalton, A.T. Chen, S. Garner, W.H. Steier, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 146.
- [35] A. K.-Y. Jen, K.Y. Wong, V.P. Rao, K. Drost, Y.M. Cai, *J. Elect. Mater.* **1994**, *23*, 653.
- [36] K.D. Singer, J.E.Sohn, L.A. King, H.M. Gordon, H.E. Katz, C.W. Dirk, *J. Opt. Soc. Am. B* **1989**, *6*, 1339.
- [37] C. Zhang, *Ph.D. Thesis*, University of Southern California, Los Angeles, **1999**.
- [38] F. Wang, *Ph.D. Thesis*, University of Southern California, Los Angeles, **1998**.
- [39] P. Boldt, G. Bourhill, C. Brauchle, Y. Jim, R. Kammler, C. Muller, J. Rase, J. Wichen, *J. Chem. Soc. Chem. Common.* **1996**, 793.
- [40] X. Wu, J. Wu, A.K.-Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 472.
- [41] C. Zhang, H.R. Fetterman, W.H. Sterier, J. Michael, *Patent*, WO 01/79750, **2001**.
- [42] S. R. Marder, J. W. Perry, *Science* **1994**, *263*, 1706.
- [43] C. B. Gorman, S. R. Marder, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1993**, *90*, 11297.
- [44] F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Pierce, J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10703.
- [45] P. R. Varanasi, A. K.-Y. Jen, J. Chandrasekhar, I. N. N. Namboothiri, A. Rathna, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12443.
- [46] V. P. Rao, A. K. Y. Jen, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc. Chem. Commum* **1993**, 1118.

- [47] A. K. Y. Jen, V. P. Rao, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 90.
- [48] F. Effenberger, F. Wuerthner, F. Steybe, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2082.
- [49] F. Steybe, F. Effenberger, S. Beckman, P. Kramer, C. Glania, R. Wortmann, *Chem. Phys.* **1997**, *219*, 317.
- [50] L.R. Dalton, A. Harper, A. Ren, F. Wang, G. Todorova, J. Chen, C. Zhang, M. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 8.
- [51] G. Mignani, F. Leising, R. Meyrueix, M. Samson, *Tetra. Lett.* **1990**, *31*, 4743.
- [52] F. Effenberger, F. Wuerthner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 742.
- [53] A.K.-Y. Jen, V.P. Rao, K.J. Drost, K.Y. Wong, M.P. Cava, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2057.
- [54] M.G. Hutchins, I. Ferguson, D.J. McGeein, J.O. Morley, J. Ziss, I.J. Ledoux, *Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 171.
- [55] P.V. Bedworth, Y.M. Cai, A.K.-Y. Jen, S.R. Marder, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2242.
- [56] K. Eckert, A. Schroder, H. Hartmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1327.
- [57] M.Q. He, T.M. Leslie, J.A. Sinicropi, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4662.
- [58] M.R. Jean, B. Philippe, G.-P. Nuria, M. Nicolas, L.R. Isabell, H. Rolland, R. Jean, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 205.
- [59] M.E. van der Boom, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3363.
- [60] W. Frank, Y. Sheng, D. Tony, W. Rüdiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9431.
- [61] M.Q. He, T.M. Leslie, J.A. Sinicropi, S.M. Garner, L.D. Reed, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4669.
- [62] M. Manuela, M. Raposo, G. Kirsch, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 4891.
- [63] S. Liu, M.A. Haller, H. Ma, L.R. Dalton, S.-H. Jang, A.K.-Y. Jen, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 603.
- [64] M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, D. Josse, J. M. Lehn and J. Zyss, *Chem. Phys.* **1989**, *33*, 23.
- [65] Y. Zhang, A.K.-Y. Jen, T. Chen, Y. Liu, X. Zhang, J.T. Kenney, *SPIE Proc.* **1996**, *3006*, 372.
- [66] V.P. Rao, A.K.-Y. Jen, Y.M. Cai, *Chem. Commun.* **1996**, 1237.
- [67] C. Zhang, L.R. Dalton, M.-C. Oh, H. Zhang, W.H. Steier, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3043.
- [68] C.F. Shu, Y.C. Shu, Z.H. Gong, S.M. Peng, G.H. Lee, A.K.-Y. Jen, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3284.
- [69] Y.C. Shu, Z.H. Gong, C.F. Shu, E.M. Breitung, R.J. McMahon, G.H. Lee, A.K.-Y. Jen, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1628.
- [70] A. K.-Y. Jen, Y.Q. Liu, L.X. Zheng, S. Liu, K.J. Drost, Y. Zhang, L.R. Dalton, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 452.

- [71] S. Liu, *Ph.D. Thesis*, University of Washington, USA, 2003.
- [72] M.Q. He, T.M. Leslie, J.A. Sinicropi, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2393.
- [73] L. R. Dalton, A. W. Harper, B. H. Robinson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **1997**, *94*, 4842.
- [74] W. Harper, S. Sun, L.R. Dalton, S.M. Garner, A. Chen, S. Kalluri, W.H. Steier, B.H. Robinson, *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, *15*, 329.
- [75] B. H. Robinson, L.R. Dalton, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4785.
- [76] C. Zhang, C.G. Wang, J.L. Yang, L.R. Dalton, G.L. Sun, H. Zhang, W.H. Steier, *Macromolecules* **2001**, *34*, 235.
- [77] C. Zhang, C. G. Wang, L. R. Dalton, G. Sun, H. Zhang, W. H. Steier, *Polym. Prepr.* **1999**, 51.
- [78] F. Wang, A. S. Ren, M. Q. He, M. S. Lee, A. W. Harper, L. R. Dalton, et al., *Polym. Prepr.* **1998**, ACS Meeting Boston, 1065.
- [79] J. Luo, H. Ma, M. Haller, A.K.-Y. Jen, R.R. Barto, *Chem. Commun.* **2002**, 888.
- [80] J. Luo, S. Liu, M. Haller, L. Liu, H. Ma, A.K.-Y. Jen, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1763.
- [81] G. Mignani, G. Kramer, G. Puccetti, I. Lwdoux, G. Soula, J. Zyss, R. Meyrueix, *Organometallics* **1990**, *9*, 2640.
- [82] J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optic: Materials, Physics, and Devices*, Academic Press, Inc., **1994**.
- [83] V. Alain, S. Redoglia, M. Blandchard-Desce, S. Lebus, K. Lukaszuk, R. Wortmann, U. Gubler, C. Bosshard, P. Gunter, *Chem. Phys.* **1999**, *245*, 51.
- [84] P. Wang, P.-W. Zhu, W. Wu, H. Kang, C. Ye, *Prog. Nat. Sci.* **2000**, *10*, 1.
- [85] J. Zyss, I. Ledoux, S. Volkov, V. Chernyak, S. Mukamel, G.P. Bartholomew, C.C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11956.
- [86] J.D. Luo, J.L. Hua, J.G. Qin, J.Q. Cheng, Y.C. Shen, Z.H. Lu, P. Wang, C. Ye, *Chem. Common.* **2001**, 171.
- [87] 朱道本, 王佛松, 等, *有机固体*, 上海科学出版社, 上海, **1999**.
- [88] B. Zhao, W. Lu, Z. Zhou, Y. Wu, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1513.
- [89] J. Garin, J. Orduna, J.I. Ruperez, R. Alcala, B. Villacampa, C. Sanchez, N. Martin, J.L. Segura, M. Gonzalez, *Tetra. Lett.* **1998**, *39*, 3577.
- [90] M. Gonzalez, N. Martin, C. Seoane, J. Grain, J. Orduna, R. Alcala, C. Sanchez, B. Villacampa, *Tetra. Lett.* **1999**, *40*, 8599.
- [91] J.L. Hua, W. Zhang, Z. Li, J.G. Qin, Y.C. Sheng, Y. Zhang, Z.H. Lu, *Chem. Lett.* **2002**, *2*, 223.
- [92] C.R. Moylan, S. Ermer, S.M. Lovejoy, I.H. McComb, D.S. Leung, R. Wortmann, P. Krdmer, R. J. Twieg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12950.
- [93] M. Matsui, M. Tsuge, K. Funabiki, K. Shibata, H. Muramatsu, K. Hirota, M. Hosoda, K. Tai, *J. Fluorine Chem.* **1999**, *97*, 207.

- [94] P. Wang, P. Zhu, W. Wu, H. Kang, C. Ye, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3519.
- [95] B. Cho, S. Lee, K. Son, Y. Kim, J. Doo, G. Lee, T. Kang, S. Jeon, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1438.
- [96] 秦金贵, 有机化学, **2001**, *21*, 1081.
- [97] S. Yitzchaik, G. Berkovic, V. Krongauz, *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 3949.
- [98] M. Stahelin, C. Walsh, D. Burland, R. Miller, R. Twieg, W. Volksen, *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 8471.
- [99] M. Mortazavi, A. Knoesen, S. Kowel, B. Higgins, A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am. B* **1989**, *6*, 733.
- [100] H. Hampsch, J. Torkelson, S. Bethke, S. Grubb, *J. Appl. Phys.* **1990**, *67*, 1037.
- [101] A. Knoesen, N. Molau, D. Yankelevich, M. Mortazavi, A. Dienes, *Int. J. Nonlinear. Opt. Phys.* **1992**, *1*, 73.
- [102] Z. Sekkat, M. Dumont, *Appl. Phys. B* **1992**, *54*, 486.
- [103] F. Charra, F. Kajzar, J. M. Nunzi, et al. *Opt. Lett.* **1993**, *18*, 941.
- [104] G. Boyd, C. Francis, J. Trend, D. Ender, *J. Opt. Soc. Am. B* **1991**, *8*, 887.
- [105] M. Stahelin, C. Walsh, D. Burland, R. Miller, R. Twieg, W. Volksen, *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 8471.
- [106] J. Wu, J. Valley, S. Ermer, E. Binkley, J. Denney, R. Lytel, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *59*, 2213.
- [107] S. Ermer, J. Valley, R. Lytel, G. Lipscomb, T. Van Eck, D. Girton, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 2272.
- [108] M. C. Oh, H. Zhang, A. Szep, V. Chuyanov, W. H. Steier, et al., *Applied Physics Letters* **2000**, *76(24)*, 3525.
- [109] S. Ermer, S.M. Lovejoy, P.V. Bedworth, D.S. Leung, H.B. Warren, J.A. Epstein, D.G. Girton, L.S. Dries, R.E. Taylor, R.R. Barto, Jr., W.Eades, T.E. Van Eck, A.S. Moss, W.W. Anderson, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 605.
- [110] A. Chen, V. Chuyanov, S. Garner, H. Zhang, W. Steier, et al., *Opt. Lett.* **1998**, *23*, 478.
- [111] H. Ma, S.Wong, J.D. Luo, S.H. Kang, A.K.-Y. Jen, R. Barto, C.W. Frank, *Polym. Prepr.* **2002**, *43*, 493.
- [112] K. D. Singer, M. Kuzyk, W. Holland, J. Sohn, S. Lalama, R. Comizzoli, H. Katz, M. Schilling, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *53*, 1800.
- [113] D. Briers, I. Picard, T. Verbiest, A. Persoons, C. Samyn, *Polymer* **2004**, *45*, 19.
- [114] D. Yu, A. Gharavi, L. Yu., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11680.
- [115] H. Ma, A. K.-Y. Jen, J. Wu, X. Wu, S. Liu, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2218.
- [116] J. Luo, S. Liu, M. Haller, L. Liu, H. Ma, A.K.-Y. Jen, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1763.
- [117] J. Luo, H. Ma, A.K.-Y. Jen, *C. R. Chim.* **2003**, *6*, 895.

- [118] J. Luo, M. Haller, H. Li, H. Tang, A.K.-Y. Jen, *Macromolecules* **2004**, *37*, 248.
- [119] D. Martin, W. Christoph, A. Oscar, N. Peter, W.S. Ulrich, F. Stephane, B. Christian, G. Peter, *Macromolecules* **1998**, *31*, 7676.
- [120] H.W. Woo, H.K. Shim, K.S. Lee, *Synth. Met.* **1999**, *101*, 136.
- [121] H.Y. Woo, H.K. Shim, K.S. Lee, M.Y. Jeong, T.K. Lim, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 218.
- [122] T. Verbiest, D.M. Burland, M.C. Jurich, V.Y. Lee, R.D. Miller, W. Volksen, *Science* **1995**, *268*, 1604.
- [123] J. Hongwei, A.K. Kakkar, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4170.
- [124] C.G. Wang, C. Zhang, M.S. Lee, L.R. Dalton, H. Zhang, W.H. Steier, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2359.
- [125] G. H. Hsiue, J. K. Kuo, R. J. Jeng, J. I. Chen, X. L. Jiang, S. Marturunkakul, J. Kumar, S. K. Tripathy, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 884.
- [126] L. Yu, W. Chen, Z. Bao, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5609.
- [127] M. Chen, Larry R. Daiton, Luping Yu, Y. Q. Shi, William H. Steier, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4032.
- [128] C. Zhang, C.G. Wang, L.R. Dalton, H. Zhang, W.H. Steier, *Macromolecules* **2001**, *34*, 253.
- [129] B.H. Robinson, L.R. Dalton, A.W. Harper, A. Ren, F. Wang, C. Zhang, G. Todorova, M. Lee, R. Aniszfeld, S. Garner, A. Chen, W.H. Steier, S. Houbrecht, A. Persoons, I Ledoux, J. Zyss, A.K.-Y. Jen, *Chem. Phys.* **1999**, *245*, 35.
- [130] A.W. Harper, S.S. H. Mao, Y. Ra, C. Zhang, J. Zhu, L.R. Dalton, S. Garner, A. Chen, W.H. Steier, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2886.
- [131] C. Zhang, C.G. Wang, L.R. Dalton, H. Zhang, W.H. Steier, *Macromolecules* **2001**, *34*, 253.
- [132] C. Zhang, C.G. Wang, J.L. Yang, L.R. Daiton, G.L. Sun, H. Zhang, W.H. Steier, *Macromolecules* **2001**, *34*, 235.
- [133] M. Haller, J. Luo, H. Li, T.D. Kim, Y. Liao, B.H. Robinson, L.R. Dalton, A.K.-Y. Jen, *Macromolecules* **2004**, *37*, 688.
- [134] S. Marturukakul, et al., *Report* **1995**, 22.
- [135] L. Li, et al., *Report* **1995**, No. AD-A293019(21-03665)
- [136] 黄旭东, 过俊石, 谢洪泉, *功能高分子学报*, **1996**, *9*, 71.
- [137] H.Q. Xie, X.D. Huang, J.S. Guo, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *60*, 537.
- [138] H. Ma, B.Q. Chen, T. Sassa, L.R. Dalton, A.K.-Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 986.
- [139] H. Ma, A.K.-Y. Jen, L.R. Dalton, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1339.
- [140] E.J.H. Put, K. Clays, A. Persoons, H.A.M. Biemans, C.P.M. Lijkx, E.M. Meijer, *Chem. Phys. Letter.* **1996**, *260*, 136.
- [141] (a) S. Yokoyama, T. Nakabana, A. Otoma, et al., *Chem. Lett.* **1997**, 1137. (b) S.