

有机高分子光折变材料的研究进展

许京军 张光寅 刘思敏

(南开大学物理系, 天津 300071)

吴 强 李民勤

(南开大学高分子化学研究所, 天津 300071)

基于有机高分子材料独特的化学和物理性质, 阐明了发展有机高分子光折变材料的重要意义。通过对有机高分子材料的光电导和电光效应的分析, 讨论了有机高分子材料成为高性能光折变材料的可能性。着重介绍了有机高分子光折变材料的化学结构和光折变性能。同时, 简单分析了有机高分子光折变材料的研究现状以及当前存在的一些问题。

关键词 光折变, 高分子聚合物, 光电导, 电光效应

Abstract

In this paper, we elucidate the significance of developing photorefractive organic polymers, based on the unique chemical and physical properties of organic polymers, and discuss the possibility of using organic polymers as high-performance photorefractive materials through studying the photoconductivity and electro-optic effect of polymers. We also introduce the chemical structure and photorefractivity of photorefractive organic polymers in particular and review the recent advance and some problems unsolved in the study of photorefractive organic polymers.

Key words Photorefractive, polymer, photoconductivity, electro-optic effect

自从光折变效应于1966年被发现至今的20多年的时间里, 光折变非线性光学以意想不到的速度发展成为当今非线性光学中的一个重要的分支, 并作为实时光学信息处理的基本手段, 广泛应用于光放大、光学记忆、图象复原、空间光调制器、光学逻辑器、光学运算器、光偏转器等^[1]领域以及多种激光器件中。现在通常使用的光折变材料为无机材料^[2] (BaTiO_3 , LiNbO_3 , Fe:KNbO_3 , SBN , KNSBN , BSO , GaAs 等)。这些晶体虽然具有很强的光折变效应, 但是它们难以生长、加工, 易退极化, 难以成形、成膜, 不能生长出大尺寸的高质量的单晶, 响应时间长, 工作条件苛刻, 很难在实际中应用。相反地, 有机材料的非线性系数高, 分子特性强, 共价键方

向性强, 可以进行多样化的分子结构设计, 特别是高分子聚合物易于加工成型、成膜, 可以生长出大面积的高分子膜而保持着高分子的电光特性, 并且具有很好的机械性能和高的光学破坏阻抗。另外, 光折变时间响应最低极限主要取决于光生载流子的形成时间, 它反比于材料的品质因子 Q ($Q = n^2 r / \epsilon$, 其中 ϵ 为材料的相对介电常数, n, r 分别为折射率和有效电光系数)。在半导体中, 理论上计算的光折变时间响应最低极限大约为 μs 数量级, 在铁电体中为 ms 数量级。而高分子的相对介电常数很低, 理论上的光折变时间响应可以在 ns 数量级上。同时在相同的光生载流子浓度的情况下, 在分子中能产生比在半导体和铁电体中大得多的

空间电荷场。由此可见,高分子材料完全可能成为制作各种廉价、优质及高速的光子学集成器件首选材料。目前,国际上的研究者把光折变材料的研究重点转移到高分子光折变材料的合成和研究工作上,已开始有机高分子材料中寻找高性能的光折变材料,并且得到了一些可喜的结果。

一、有机高分子中的光折变效应

光折变效应是光致折射率变化的简称,包括:(1)光生载流子的激发;(2)光生载流子的输运;(3)光生载流子的俘获,形成空间电荷场;(4)空间电荷场通过电光效应调制折射率的变化。这四个过程,主要取决于材料的光电导和电光效应两个特性。这两种效应在高分子材料中已被研究很多,发现了很多分别具有这两种效应的高分子材料,现分别介绍如下。

1. 光电导特性

光电导高分子材料主要有两种:一种是由给电子体高分子与受电子体低分子体系构成的高分子电子转移络合物,例如聚-9-乙烯基咔唑(PVK),聚乙烯等给电子体高分子与受电子体低分子2,4,7-三硝基-9-芴酮(TNF),7,7,8,8-四氰基醌基二甲烷(TCNQ),四氰基乙烯(TCNE)等形成的络合物;另一种是指在一个高分子中同时具有给电子基和受电子基的链结构,例如硝化的PVK,其中被硝化的咔唑基成为受电子基,没有取代基的咔唑基成为给电子基。

光电导是由物质吸收光能产生光生载流子发生迁移而产生的。光生载流子的产生主要有两种途径:一种是物质吸收光能产生激发子,它们在物质中移动,通过和表面、缺陷部分相互作用或激发子之间相互作用而生成自由载流子;另一种也可通过直接跃迁产生自由载流子,例如在N-异丙基基咔唑(NIPC)与三硝基氯电子转移络合物的光电导是由NIPC中的4.7 eV能量间隙引起的电子-空穴对分离产生的^[1]。关于光生载流子的输运过程的研究很

多,但是至今还未得到确切的机理,人们普遍认为光生载流子是通过高分子链中的 π 电子云重叠或通过跳跃效应而移动的[例如在聚乙烯基咔唑(PVK)中,载流子通过咔唑环中的 π 电子云重叠而运动]。多数研究者认为空穴是光电导中的主要光生载流子。

不只是在光电导高分子中,任何物质都存在极为微少的杂质。这些杂质能够成为复合中心或陷阱阻挠载流子的运动,陷阱因能级不同而有深浅,其中一部分在有机高分子光折变材料中将成为载流子的俘获中心。

高分子光电导强烈依赖外加电场^[4,5]。高分子中载流子的迁移率与外加电场的关系如下: $\mu \propto \exp\{E^{1/2}(A/T - B)\}$,其中 E 为外加电场, T 为温度, A, B 为与物质性质有关的常数;光生载流子的量子激发效率 $\varphi \propto (1 + (E/2E_c))^{-1}$,其中 $E_c = kT/er_c$, r_c 为初始时载流子与施主之间的距离。所以,要得到高分子光电导就必须将样品外加电场。

人们主要用下面三种方法来提高光电导:(1)将与高分子主链具有类似的 π 电子云结构的受电子体掺杂到具有给电子基的高分子中或接枝到具有给电子基的高分子侧链上;(2)掺杂光学增感剂(发色基团)或接枝染料到高分子侧链上。以上两种方法主要是光增感效应,通过掺杂或接枝,增加电子复合中心,在人们所需的工作波段,增加光生载流子的浓度。(3)掺杂具有传输载流子特性的低分子[如二乙胺苯甲醛(DEH)],增加光生载流子的迁移率。人们在有机高分子中,在可见光波段里,得到的光电导在 $10^{-9} - 10^{-16} \text{cm}^{-1} \Omega^{-1}$ 范围内。

2. 电光效应

高分子中的电光效应是通过分子微观电偶极矩的单一方向的排列而产生的^[6]。它主要有两类:(1)将具有亲电子基和排斥电子基的非线性(NLO)低分子或发色基团[如N-2-氨基苯基-4-硝基苯胺(MNA)、分散红I号等]掺杂到高分子[如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、环氧树脂、多肽高分子、聚乙烯吡啶等]中,形成主/客体系;(2)本身具有非对称中心的共轭高分

子[如聚二乙炔(PDA)、反式聚乙炔等]以及通过将具有亲电子基和排斥电子基的非线性低分子或发色基团接枝到高分子的侧链上形成的非对称中心的共轭高分子或形成软硬相间的非对称中心的共轭高分子主链。现在研究比较多的是利用发色基团将高分子连接成网络,形成交联结构的高分子^[7,8]。这种结构具有很强的热稳定性,而且在加工处理过程中NLO低分子不易流失。

为了得到较大的电光系数,对高分子材料具有以下的要求:(1) π 电子共轭程度越大越好;(2)非对称中心结构,具有较大的微观电偶极矩;(3)分子的微观偶极矩沿极轴方向单一排列。因此,高分子电光材料必须经过极化处理才能具有电光特性。极化处理主要有两种方法^[9]:(1)Langmuir-Blolgett堆积法:利用分子极性,按一定的取向累积在基片上,形成微观电偶极矩单一取向的高分子薄膜;(2)电晕放电穿衣法(corona spin-coating poling):在高于玻璃态相变点温度(一般 $\sim 200^{\circ}\text{C}$)的情况下,使高分子在强电场的作用下沿单一方向排列累积到基片上成膜,一般极化电场约为 $10^4\text{V}/\mu\text{m}$,这种方法是现在常用的极化方法。

在高分子材料中,已得到了高达 $10-40\text{pm}/\text{V}$ 的电光系数^[10](相当于 LiNbO_3 晶体的电光系数), $\Delta n \sim 5 \times 10^{-4}$;在低于 200°C 温度下,具有很好的热稳定性;响应时间低于 300ps ,远小于半导体、铁电体等材料($50\text{nm}-\text{ms}$);响应波段通常在 $300-2800\text{nm}$ 内;从零频到光频,具有很小的色散。同时低的相对介电常数为合成出具有高电光系数的高分子材料提供了很好的条件。

由此可见,高分子中的光电导与电光效应完全可以达到光折变效应的要求。我们可以设计一些高分子结构使之同时具有这两种效应。另外,再通过掺杂各种光增感剂就可使光折变效应出现在我们所需要的工作波段内。正是基于这一想法,国际上的研究者们开始进行高分子光折变材料的合成和研究工作^[11]。

二、高分子光折变材料的研究现状

1. 有机小分子单晶

首例有机光折变效应是由K. Sutter等人^[12]于1990年在掺杂有机电子受体[7,7,8,8-四氰基代苯醌基二甲烷(TCNQ)]的有机小分子单晶[2-环辛胺基-5-硝基吡啶(COANP)]中发现的。此种单晶的光电导 $\sim 10^{-13}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$,电光系数 $\sim 10\text{pm}/\text{V}$ 。K. Sutter进行了可擦除光折变光栅的写入实验,光栅的衍射效率高达 10^{-3} ,响应时间 $\sim 20\text{min}$ 。但是有机单晶难生长,所以人们很快把工作投入到高分子材料的研究方向上来。

2. 高分子材料

S. Ducharme等人^[13]于1991年4月发表了第一例关于高分子光折变材料的报道。他们是在给电子体高分子与发色基团形成的部分交联的电光高分子聚合物环氧树脂[双酚-A-二缩水甘油醚基-4-硝基-1,2-苯二胺甲脂(bisA-NPDA)]中,掺杂空穴传输低分子二乙胺苯甲醛(DEH)来实现光折变效应的。其中,光折变光栅的衍射效率 $\sim 10^{-8}$,响应时间 $\sim 25\text{min}$ 。同时他们还在MNDN-MAN:DEH[掺杂DEH的N,N-二环氧丙烷基-4-硝基苯胺(NNDN)与MAN的共聚物]中得到了光栅的衍射效率高达 10^{-3} 。

为了减小掺杂有机低分子在加工处理过程中的迁移和流失,K. Tamura^[14]将咪唑类分子接枝到聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的侧链上,然后将部分咪唑基三氰基乙烯化,这样在一个高分子中,既有电子给体(咪唑基),又有电子受体(三氰基乙烯),同时三氰基乙烯又是很好的发色基团。这种材料稳定性远强于主/客体系的电光高分子材料,它的光电导为 $9.8 \times 10^{-10}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$,电光系数约为 $6.1\text{pm}/\text{V}$,具有良好的光折变性质。

为了提高光折变响应时间,S. M. Silence等人^[15]在PMMA与P硝基苯胺(PNA)共聚物中掺杂DEH,得到了小于 1s 的光折变响应

时间,光栅衍射效率 $\sim 10^{-5}$ 。在这以后, Silence 等人^[16]又在 PMMA-PNA:DEH 中掺杂光增感剂碳 60(C_{60}), 响应时间降到低于 200ms, 双光耦合强度 $\Gamma \sim 0.6\text{cm}^{-1}$ 。

以上简单介绍了几种具有代表性的新型高分子光折变材料的结构和性能, 但是要得到性能更好和结构更新的高分子光折变新材料, 还有待于进一步研究开发。

3. 光折变效应的验证

为了进一步验证高分子光折变材料的光折变效应, Moerner 实验小组对 bisA-NPDA:DEH 分别进行了双光耦合和光电导的实验, 结果^[17,18]表明: (1) 在外加电场高于某一适当值时, 双光束耦合中双光束在 bisA-NPDA:DEH 材料中的干涉条纹与它们写入的光栅有 90°C 相位移, 存在双光耦合效应, 耦合系数 $\Gamma \sim 0.57\text{cm}^{-1}$, 光折变效应占主导地位; 而在低外加电场的情况下, 无相位移, 吸收光栅占主导地位。这起因于电光效应和光电导随外加电场的增加而增强。(2) 光生载流子的自由迁移长度 $\sim 10\mu\text{m}$, 完全可以有效地形成光折变光栅。这两个重要结果进一步验证了有机高分子中的光折变效应的存在。

4. 不同的光折变机理的提出

Donal D. C. Bradley^[19] 于 1991 年提出了不同的光折变机理: 在共轭高分子聚合物中, 光生载流子由光激发分子链之间的电子-空穴分离产生, 由电子-声子耦合捕获而发生迁移。其电光效应由三阶非线性效应引起, 不需要极化驻极处理, 虽然光折变效应弱, 但响应时间快。这一机理有可能为快速高分子光折变材料开辟另一条新的途径, 但是还需要进一步验证。

总之, 高分子光折变材料的研究工作刚刚

开始, 还存在一些问题(如稳定性能差、响应时间长、电光系数低、光电导机理还不太清楚等), 在理论和实验上还需要作进一步研究, 但是基于高分子材料的独特的化学和物理性质, 它必定会很快地成为光折变材料中的一支新的主力军。

- [1] P. Gunter and J. P. Huignard, Photorefractive materials and their applications II, Ed. by P. Gunter and J. P. Huignard, Springer-Verlagm Publishing Co., (1989), 275—324.
- [2] P. Gunter and J. P. Huignard, Photorefractive materials and their applications I, Ed. by P. Gunter and J. P. Huignard, Springer-Verlagm Publishing Co., (1988), 61—73.
- [3] J. H. Sharp, *J. Phys. Chem.*, **71**(1967), 2587.
- [4] L. B. Schein et al., *J. Appl. Phys.*, **60**(1986), 4287.
- [5] Allen Twarowski, *J. Appl. Phys.*, **65**(1989), 2833.
- [6] A.F.Garito et al., Nonlinear optical properties of organic and polymeric materials, Ed. by D. J. Williams, American Chemical Society, (1983), 1—26.
- [7] D.Jungbauer et al., *Appl. Phys. Lett.*, **56**(1990), 25.
- [8] Manfred Eich et al., *J. Appl. Phys.*, **66**(1989), 3241.
- [9] Koen Clays and Jay S. Schildkraut, *J. Opt. Soc. Am. B*, **9**(1992), 2274.
- [10] Z. Z. Ho et al., *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1992), 4.
- [11] Jay S.Schildkraut, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 340.
- [12] K. Sutter et al., *Solid State Communications*, **74** (1990), 867.
- [13] S. Ducharme et al., *Physical Review Letters*, **66** (1991), 1846.
- [14] K. Tamura et al., *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 1803.
- [15] S. M. Silence et al., *Opt. Lett.*, **17**(1992), 1107.
- [16] S. M. Silence et al., *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 2967.
- [17] C. A. Walsh and W. E. Moerner, *J. Opt. Soc. Am. B*, **9**(1992), 1642.
- [18] J. C. Scott et al., *J. Opt. Soc. Am. B*, **9**(1992), 2059.
- [19] Donal D.C. Bradley and Olaf M. Gelsen, *Phys Review Lett.*, **67**(1991), 2589.