

主客体掺杂型非线性光学聚合物驻极体 DR1/PMMA 膜中空间和偶极 电荷的相互作用特性^{*}

陈钢进 夏钟福 张治文

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

(1998 年 10 月 5 日收到)

运用热刺激放电、表面电位衰减和电光效应的检测等手段, 对主客体掺杂型非线性光学聚合物驻极体 DR1/PMMA 膜中空间和偶极电荷的相互作用特性进行了研究. 结果表明, 在极化后的样品中, 被样品表面或体内的各类陷阱捕获的大部分空间电荷所处的陷阱能级高于极性生色团分子的定向排列产生的偶极电荷的束缚能级, 空间电荷对偶极电荷有强烈的束缚作用. 空间电荷衰减将导致材料内的电场分布发生变化, 并引起极性生色团分子的松弛. 空间电荷稳定性决定着偶极电荷的寿命.

PACC: 4270; 7730; 7220J

1 引 言

具有非线性光学活性的极化聚合物作为一类新型的功能电介质材料已引起材料科学和工程界的广泛注意, 成为驻极体及功能电介质近年来研究的热点^[1,2]. 这类材料的非线性光学活性来自于极性生色团分子的定向排列, 因此它们是分子偶极驻极体. 在研究极性生色团分子的取向弛豫问题中, 人们已经发现决定弛豫时间的主要参数之一是整个体系的玻璃态转变温度 T_g , 另外热历史、极性生色团分子的尺寸、特殊的聚合物弛豫机制以及主客体的相互作用等对极性生色团分子的取向弛豫都有重要影响, 但仍不明白极性生色团分子的取向弛豫主要原因是由于热运动引起的还是由于极化后捕获在聚合物中的空间电荷受激励后的迁移和衰减所导致的内电场分布变化而造成的这一根本问题^[3]. 众所周知, 极化后的薄膜中通常存在着两类电荷: 一是由外界注入的被材料表面或体内的各类陷阱捕获的空间电荷; 另一类是材料内本征极性生色团分子定向排列所产生的偶极电荷. 尽管表面电位可以完全消除 (非屏蔽系统), 但材料内部可能仍然是荷电的 (例如同时存在空间电荷和偶极电荷). 因此研究极化期间和储存周期内材料内部两类电荷的相互作用, 以致电场分布变化规律, 对建立起一个适合于各类极化聚合物体系的极化取向弛豫理论, 开发新材料是至关重要的. 本文从掺杂浓度、存储环境和材料中两类电荷相互作用的动态

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 69508003) 资助的课题.

特性等角度,运用热刺激放电、表面电位衰减和电光效应的检测等手段,对主客体掺杂型非线性光学(NLO)聚合物驻极体 DR1/PMMA 膜中空间和偶极电荷的相互作用特性进行了讨论.

2 样品的制备和实验方法

样品采用旋涂法(Spin coating system, CONVAC, 1001, Germany)制备. 分别将经 CHCl_3 重结晶后的 DR1(SIGMA Chemical Co. USA)和 PMMA(上海珊瑚化工厂)溶解于 CHCl_3 中,然后将所得溶液按所需的 DR1/PMMA 重量比混合,过滤后将混合液用旋涂法成膜在 ITO(Indium-tin-oxide)玻片上,通过控制混合液的粘度和旋涂转速以控制薄膜的厚度. 样品再经 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 老化一定时间后备用.

样品用栅控恒压电晕充电(Coronatral, Monroe, 152A, USA)法在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时极化 30 min. 极化时针压 10 kV, 栅压 500 V. 极化时 ITO 电极用一铝丝引出,以避免玻璃层的电荷积累. 样品的电光系数采用 Teng 和 Man 建议的偏振反射技术测定^[4]. 用波长为 633 nm 的 He-Ne 激光二极管作光源,作用在样品上的调制偏压由一低频信号发生器提供,输出频率 330 Hz. 用光电探测器记录出射光光强,再经锁相放大器(ND-201 型 南京大学微弱信号检测中心)记录激光束对调制的响应. 开路热刺激放电(TSD)电流谱和等温表面电位衰减测量分别在 Heraeus TK5E(Germany)和 Isoprobe, Electrostatic Voltmeter 244 型(USA)仪器上进行. 为避免极化不均匀带来的误差,电光系数和等温表面电位衰减测量在样品的固定位置上进行.

3 结果和讨论

3.1 空间电荷和偶极电荷的动态特性

掺杂浓度为 10% 的样品经 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 栅控恒压负电晕极化,经常温储存后呈现不同表面电位时的 TSD 电流谱列于图 1. 前已指出极化后的样品中存在着两类电荷:空间电荷和偶极电荷. 因此 TSD 谱中至少有两个峰:空间电荷脱阱产生的正峰和偶极电荷的松弛产生的负峰^[5]. 但极化后立即测得的 TSD 电流谱中只有一个正峰(曲线 1),这是由于测定前样品中含有较多的负空间电荷(表面电位达 -400 V),由于部分被捕获的空间电荷所处的陷阱能级和松弛的极性生色团分子的束缚能级相近, TSD 过程中,偶极电荷释放所产生的反向电流被更高强度的空间电荷释放所产生的电流中和之故. 由于空间电荷脱阱产生的电流明显大于偶极电荷,因此在开路 TSD 谱中的表现仅仅是变宽的、空间电荷释放所产生的正电流峰,看不到偶极电荷的松弛产生的反向峰. 当样品经 10 天左右的储存后,表面电位衰减至零时, TSD 谱中出现了极性相反的两个峰(图 1 中曲线 2),正的空间电荷的峰温高于负的偶极电荷峰,说明空间电荷是被捕获在比偶极电荷的束缚能级更高的能阱中.

为了研究空间和偶极电荷之间的关系,采用驻极体研究中常用的热清洗法^[6]测定的

空间电荷衰减至样品的表面电位为零时的 TSD 电流谱列于图 2. 测定过程为, 先测 $RT \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 TSD 电流谱(图中曲线 1), 冷却至室温(RT)后立即再测定 $RT \sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 TSD 电流谱(图中曲线 2). 图中曲线 1 的终点处 TSD 电流已由负值回到零, 可以认为偶极电荷已完全松弛. 这时测得其表面电位为 -73 V . 显然, 这时的外电场是热清洗前存在于样品中的作为取向极性生色团分子的补偿电荷的空间电荷所产生. 第二次测的 TSD 电流谱中(图 2 中曲线 2)未见负峰也说明偶极电荷

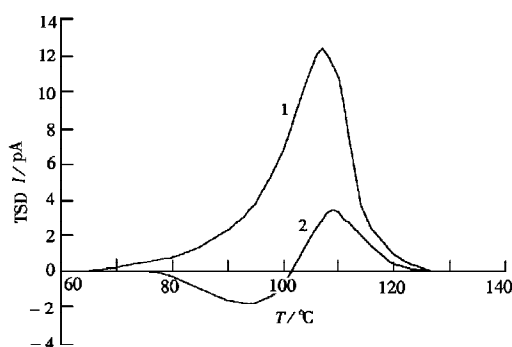


图 1 负电晕极化膜经常温储存后呈现不同表面电位时的 TSD 电流谱 1 为极化后立即测定; 2 为极化后 10 天测定

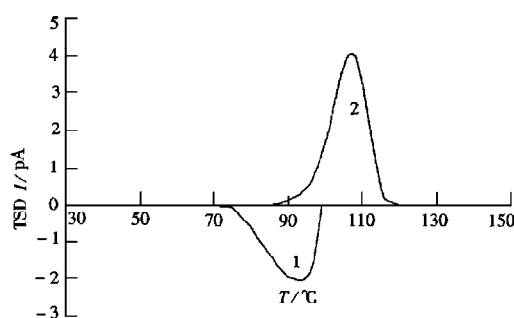


图 2 负电晕极化膜热清洗 TSD 电流谱

已完全松弛(其松弛温区在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下). 与图 1 中的曲线 2 相比, 空间电荷的峰温和峰形未有明显改变, 这说明由于热激发导致偶极电荷完全松弛后, 空间电荷的大部分仍被禁锢在较深的能阱内, 证实了处于更高能阱的空间电荷对处于较低能态的偶极电荷有强烈的束缚作用. 因此如能在材料内保持足够稳定性的空间电荷层, 将有助于改善极性生色团分子的有序取向稳定性.

3.2 聚合物膜中空间电荷的输运特性

被捕获在电介质材料内不同能值陷阱中的空间电荷, 由于外激发(热、光、离子辐照等)作用, 部分电荷在常温下储存时或材料被制成器件后的使用过程中可能受激脱阱, 尤其是那些被束缚在较浅能阱中的电荷. 脱阱电荷在驻极体自身场作用下向背电极迁移过程中的输运特性由载流子的“平均自由程”(Schubweg, 电荷从脱阱位置在自身电场作用下迁移至背电极处和镜像电荷复合时, 或迁移至再次被陷阱所捕获的位置所移动的距离)表征^[7]. 如果多数载流子的 Schubweg 大于样品厚度, 则脱阱电荷在驻极体的自身场作用下可“长趋直入”地到达背电极, 并与镜像电荷复合. 这类在输运中, 电荷的大多数不能被输运途中的能阱再度捕获现象称缓慢的再捕获效应(the slow retrapping effect), 反之则属快速再捕获效应(the fast retrapping effect).

掺杂浓度为 10% 的样品经 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 栅控恒压电晕极化后, 再在不同温度下老化 10 min 后的 TSD 电流谱列于图 3. 和未老化样品的 TSD 电流谱的峰温(约 $106\text{ }^{\circ}\text{C}$)相比较, 在同样条件下极化的样品经 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 老化后其峰温温位漂移至较高的温区($113\text{ }^{\circ}\text{C}$). 这意味着由于老化过程中的热激发导致从较浅能阱中脱阱的电荷的大部分在驻极体电荷自身场的作用下, 向背电极输运过程中被途中的较深能阱再度捕获, 增加捕获电荷在较深能阱中的比

例.显然,这种情况下的脱阱电荷在体内的输运受快速再捕获效应控制.图 3 中阴影区就是经 80 ℃ 老化的样品,由于再捕获效应导致较深能阱中沉积电荷在 TSD 过程中释放的电荷量.再捕获效应的存在将减缓空间电荷的衰减,提高其稳定性.

然而当老化温度进一步升高(如 90 ℃ 老化 10 min),由于这时的热活化能足够的高,使得从深阱内激发出的电荷不能被这类能阱再度捕获,导致储存电荷的明显衰减(图 3 中曲线 3).显然,这时的脱阱电荷输运规律已从快速再捕获效应逐步转变成缓慢的再捕获效应.

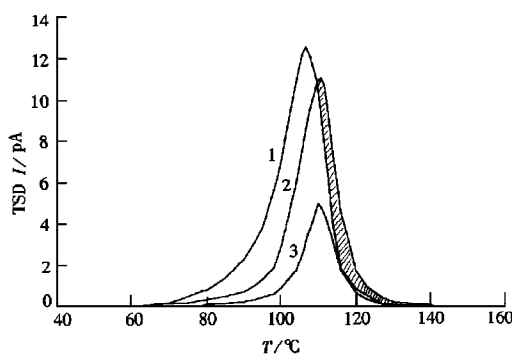


图 3 老化前后样品的开路 TSD 电流谱 1 为未老化;2 为 80 ℃ 老化 10 min;3 为 90 ℃ 老化 10 min

3.3 掺杂浓度对空间和偶极电荷稳定性的影响

不同掺杂浓度的样品膜经负电晕极化后,在常温下储存至表面电位衰减到零时的开路 TSD 电流谱列于图 4.结果显示,峰温随着掺杂浓度增加而降低.以 10% 的 DR1 掺杂

时的偶极和空间电荷峰峰温分别为 93 ℃ 和 106 ℃,15% 掺杂时则为 84 ℃ 和 97 ℃,然而 20% 掺杂时其峰温已降至 78 ℃ 和 89 ℃.这与样品因掺杂浓度的改变而导致的玻璃态转变温度 T_g 的变化规律相一致(采用 DTA 方法测定,10%,15%,20% 掺杂时的 T_g 分别为 94 ℃,87 ℃,82 ℃).在 T_g 以下当聚合物处于玻璃态时,体系粘度很大,链段运动受到限制.而在 T_g 以上,聚合物转变成橡胶态,较大的自由体积空间^[8]使链段能比较自由地运动.

极性生色团分子的掺入对主体聚合物的

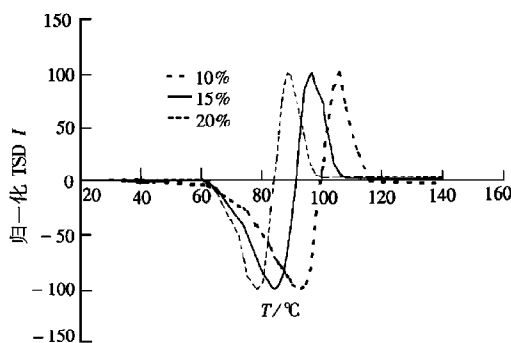


图 4 不同掺杂浓度的样品膜表面电位为零时的开路 TSD 电流谱

增塑作用,使得聚合物的玻璃态转变温度 T_g 随着掺杂浓度的增加而降低^[9],导致被捕获在表面或体内的各类陷阱中的空间电荷和极性生色团分子的取向稳定性都变差.由图 4 还可看出,空间和偶极电荷峰的峰温同时随掺杂浓度的递增而降低,降低的幅度相同,也说明空间和偶极电荷间以相互束缚的形式存在.

3.4 环境湿度对空间和偶极电荷稳定性的影响

由图 5 可见,在相同温度下,储存在低湿条件下($RH=30\%$)的 DR1/PMMA 薄膜驻极体的电光系数稳定性明显优于储存在通常湿度条件下.如果偶极电荷的衰减仅受热激发的影响,则在相同储存温度时、不同湿度条件下电光系数(反映了材料中偶极子的取向

度^[10])衰减速度应相同.上述差别是由于空间电荷的衰减受湿度的影响所致.在高湿环境中,由驻极体外电场吸附在这类极性驻极体材料中的大量水分子可充当脱阱电荷的载体,并以较高的迁移率,在驻极体内自身场的作用下,将电荷从脱阱位置输运至背电极,并与感应电荷复合^[11]而衰减.空间电荷的在高湿环境中较高的衰减率降低了对取向极性生色团分子的束缚作用,引起偶极电荷衰减.

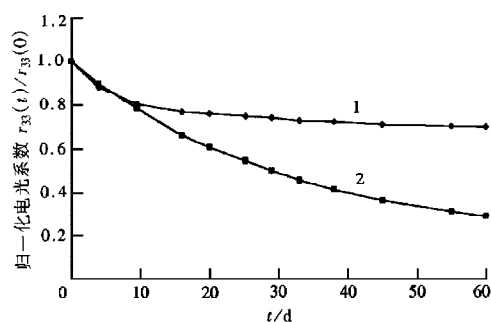


图5 不同储存环境下膜的电光系数衰减 1为储存在干燥器中;2为储存在大气气氛中

4 结 论

1. 通过控制极化工艺可使主客体掺杂型 NLO 聚合物驻极体中同时存在空间和偶极两类电荷.当样品的表面电位衰减至零时,样品内的空间和偶极电荷以相互补偿的形式存在,空间电荷所处的陷阱能级高于偶极电荷的束缚能级.空间电荷的脱阱特征峰温和偶极电荷的松弛峰温温位随主客体掺杂浓度的增加同步地减少.

2. 80 ℃ 以下,脱阱电荷在体内的输运受快速再捕获效应控制.当温度升高至 90 ℃ 时,逐步转变成受缓慢的再捕获效应控制.

3. 环境湿度增加将加速空间电荷的衰减,从而降低对取向极性生色团分子的束缚作用,使偶极电荷的衰减加剧.

因此,可以认为由于极化后被捕获在聚合物中的空间电荷衰减将导致材料内的电场分布发生变化,引起极性生色团分子的松弛.空间电荷稳定性和空间电荷对偶极电荷的束缚作用决定着偶极电荷的寿命.如能在这类聚合物中保持足够稳定的空间电荷层,将有助于稳定极性生色团分子的有序化.

[1] J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics, Material Physics, Devices*(Academic Press Inc., San Diego, 1994).

[2] S. Bauer-Gogonea, R. Gerhard-Multhaupt, *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.*, **3**(1996), 677.

[3] M. Burland, R. D. Miller, C. A. Walsh, *Chem. Rev.*, **94**(1994), 31.

[4] C. C. Teng, H. T. Man, *Appl. Phys. Lett.*, **56**(1990), 1734.

[5] Zhang Hongyin, Xia Zhongfu, Shiming Zhou *et al.*, *Proc. ISE*, **9**(1996), 462.

[6] R. A Creswell, M. M. Perlman, *J. Appl. Phys.*, **41**(1970), 2365.

[7] Sessler G. M., (Ed), "Electret"(Springer, Berlin, New York, 1987),

- [8] D. Broemme, R. Gerhand-Multhouat, G. M. Sessler, *Proc. CEIDP*, (1981), 129.
- [9] Du Lei, J. Runt, A. Safari, R. E. Newnham, *Macromolecules*, **20**(1987), 1797.
- [10] J. S. Schildkraut, *Appl. Opt.*, **29**(1990), 2839.
- [11] P. Guenther, Xia Zhongfu, *J. Appl. Phys.*, **74**(1993), 7269.

THE INTERACTION CHARACTERISTICS BETWEEN SPACE CHARGE AND DIPOLE IN THE HOST-GUEST NLO POLYMER ELECTRET DR1/PMMA FILMS *

CHEN GANG-JIN XIA ZHONG-FU ZHANG YE-WEN

(Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092)

(Received 5 October 1998)

ABSTRACT

In this paper the interaction characteristics between space charge and dipole in the host-guest nonlinear optical polymer electret DR1/PMMA films are studied by means of the open-circuit thermal stimulate discharge(TSD) technique and measurements of the isothermal surface potential decay and the electro-optical effect. The results indicate that there are two kinds of charges: space and dipole in the poled material, the energy level for most of the space charge trapped by the traps of sample is higher than the bound level of dipole charge originating from the dipole alignment after suitable heat treatment, and there is a strong interaction between space charge and dipole. The decay of space charge will cause the change of charge distribution in the materials, which subsequently leads to relaxation of the dipoles. The stability of space charge trapped in the material significantly affects the life of dipole alignment for the material.

PACC: 4270; 7730; 7220J

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69508003).