

Teflon AF/ 非线性光学聚合物驻极体 双层膜的极化稳定性*

陈钢进 夏钟福 张冶文 张红焰

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

(1998 年 12 月 8 日收到)

提出制备 Teflon AF/ 非线性光学聚合物驻极体双层膜系统来提高主客体掺杂型非线性光学聚合物驻极体中偶极分子的有序取向稳定性的设想. 样品用恒压电晕充电法极化, 通过测量电光效应的等温衰减监测偶极子有序取向稳定性, 用开路热刺激放电、等温表面电位衰减测量等手段分析了材料的电荷动态特性. 结果表明双层膜系统中偶极分子有序取向稳定性明显优于单层非线性光学聚合物驻极体, 其松弛规律可用 KWW 扩展指数函数来描述.

PACC: 4270; 7730; 7220J

1 引 言

非线性光学聚合物驻极体是 80 年代发展起来的非线性光学材料研究中具有诱人前景的一个方向^[1,2]. 材料能否得到实际应用的一个关键是提高偶极分子的有序取向稳定性. 人们已发展了多种方法来改善取向偶极分子的稳定性, 如将偶极分子链接到聚合物骨架中形成主链、侧链型结构, 或通过交联等方式^[3]. 但这些方法给材料的制备带来了各种各样的问题, 如极化困难、聚合物的溶解性能和光学性能下降、器件加工困难等, 使其应用受到了限制. 另外非线性光学材料必须经强电场下的极化处理才能显示出二阶非线性光学响应, 而且是在强激光作用下工作, 因此解决材料在强电场和强激光作用下的光降解及电极化形成的微畴结构所造成的聚合物薄膜光学质量下降等问题也十分重要. 为解决以上问题, 本文在前期工作的基础上^[4], 提出了制备 Teflon AF/ 非线性光学聚合物驻极体双层膜系统的设想.

Teflon AF 是美国杜邦公司在 1989 年开发成功的完全非晶态的氟聚合物^[5]. 它具有许多独特的优点^[6], 如聚合物家族中最低的介电常数(1.89—1.93)和低介电损耗(7.3×10^{-5} — 3.5×10^{-4})、极低的折射率(1.29—1.31)、从深紫外到近红外呈现极好的透光度(厚度在 190 nm 内完全透明)、有限的溶解性和极好的成膜性(通过旋涂或溅射可制成微米、亚微米级高纯、均匀、无针孔膜)等. 尤其重要的是它具有较高的玻璃化转变温度 T_g (本试验所用的 Teflon AF 1600 的 T_g 为 160 °C, Teflon AF 2400 的 T_g 为 240 °C) 和优异

* 国家自然科学基金(批准号: 69508003)资助的课题.

的电荷储存稳定性^[7]、突出的化学惰性及极好的宽温区性能(在 300 °C 以下力学和物性不变, 在 350 °C 时维持其尺寸稳定性)。因此在已制备的非线性光学聚合物驻极体表面上再涂一层 Teflon AF 形成双层膜, 既可利用 Teflon AF 层上的空间电荷抑制偶极分子的松弛, 延长聚合物驻极体的寿命, 又可减少强激光和强电场对材料的损害。本文用电光效应和表面电位衰减测量、热刺激放电等手段研究了恒压电晕充电法极化的样品中偶极分子的取向稳定性和电荷动力学特性, 并采用 KWW (Kohlrausch-Williams-Watts) 唯象方程拟合了实验结果。

2 样品的制备和实验方法

在涂有 ITO 的玻璃基片上, 先制备一层主客体掺杂型 DR1/PMMA (分散红 1/聚甲基丙烯酸甲酯) 膜^[8] (掺杂浓度为 15%, 厚度为 2.5 μm, 简称非线性膜)。样品经 80 °C 老化一定时间后再旋涂上厚度为 1.5 μm 的 Teflon AF 1600 膜(杜邦公司产品, 5% 溶液, 其溶剂不溶解 DR1 和 PMMA), 并在 80 °C 下老化一定时间。样品用恒压正电晕充电法在 90 °C 下极化 1 h (针压 10 kV, 栅压 800 V), 极化场强约为 150 MV/m。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^[9, 10]。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, 再经锁相放大器记录激光束对调制的响应。开路热刺激放电 (thermally stimulated discharge, 简称 TSD) 电流谱和等温表面电位衰减测量分别在 Heraeus TK5E 和 Isoprobe 244 型仪器上进行。

3 结果及讨论

3.1 Teflon AF 驻极体层的引入对线性电光效应稳定性的改善

分子偶极聚合物驻极体的电光效应是由于外加电场对取向偶极子的作用改变了偶极子的极化程度引起的。材料的电光效应的强弱反映了材料中偶极子的取向度。极化后的样品在室温下储存时, 其线性电光系数的衰减情况如图 1 所示。由图 1 可见, 双层膜系统的电光效应的稳定性明显优于单层膜, 在 60 d 内双层膜系统的电光系数 r_{33} 除极化后前 10 d 有一些衰减外基本保持不变, 而单层膜的 r_{33} 随时间逐渐衰减, 60 d 后仅为初始值的 20%。

样品在较高温度下的 r_{33} 等温衰减情况如图 2 所示。与单层 DR1/PMMA 膜的等温衰减结果(虚线)相比, 双层膜系统的电光效应稳定性在 50 °C 时已优势明显。在 70 °C 时单层膜经 30 min 的等温储存, r_{33} 已衰减至初始值的 10%, 而双层膜经同样时间储存, r_{33} 仍保持 85%, 即使在 200 min 后 r_{33} 仍有初始值的 50%。在 80 °C 时无论是单层膜还是双层膜 r_{33} 衰减都很快, 这可能与温度已接近 DR1/PMMA 膜的玻璃化转变温度 T_g (85 °C, 差热分析法测定) 有关^[4, 11]。因此选择具有较高 T_g 的聚合物基体材料, 对提高高温条件下偶极分子取向稳定性非常重要。

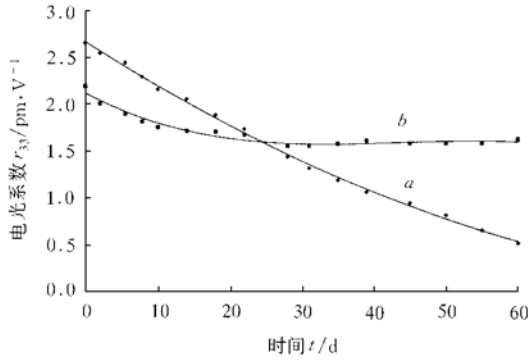


图1 电光系数在室温下的衰减 曲线 *a* 为单层膜; 曲线 *b* 为双层膜

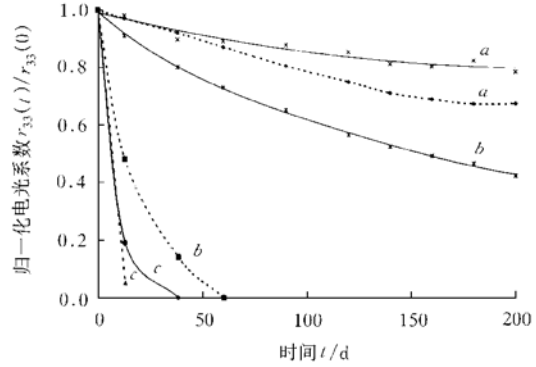


图2 电光系数在较高温度下的等温衰减 实线为双层膜, 虚线为单层膜. 曲线 *a* 为 50 °C; 曲线 *b* 为 70 °C; 曲线 *c* 为 80 °C

3.2 电光效应稳定性的唯象解释

对分子偶极聚合物驻极体而言, 偶极分子有序取向的松弛一般用 KWW 扩展指数函数来描述^[3,41],

$$r_{33}(t) = \exp(-t/\tau)^\beta,$$

式中 $r_{33}(t)$ 为时间 t 的归一化电光系数, β 为分布宽度, τ 为弛豫时间, 它们都是温度的函数.

采用 KWW 方程, 拟合图 2 中的衰减曲线, 结果列于表 1 中.

表 1 电光系数等温衰减的松弛时间 τ 和分布宽度 β

温度/ °C	双层膜		单层 DR1/PMMA 膜	
	$\tau/10^3\text{s}$	β	$\tau/10^3\text{s}$	β
50	11.11	0.282	6.52	0.226
70	4.54	0.300	0.20	0.245
80	0.18	0.502	—	—

表 1 中的结果与文献[12, 13]报道的规律相一致, 随着温度的升高, 松弛时间 τ 减少, 分布宽度 β 增加. 单层膜的结果与 Singer 和 King^[14]根据 10% 掺杂浓度的 DR1/PMMA 材料的二次谐波产生系数的衰减结果拟合值相比, β 值完全一致, 松弛时间 τ 略大. 由表 1 中的结果可看出, 双层膜的 β 值大于单层膜, 这可能与双层膜中 Teflon AF 层中的空间电荷作用有关. 双层膜的松弛时间 τ 明显大于单层膜, 50 °C 时几乎大一倍, 70 °C 时差别更大, 说明双层膜的稳定性优于单层膜, 随着温度的升高稳定性的差别更加明显.

3.3 双层膜系统中 r_{33} 稳定性的改善源于空间电荷和偶极电荷的相互作用

当双层膜系统在线性膜的近玻璃化转变温度附近进行恒压正电晕极化时, 引起注入的空间正电荷在 Teflon AF 层沉积, 部分电荷穿越 Teflon AF 层到达 Teflon AF 层与非线性膜间的界面区并被陷阱俘获. 在沉积空间电荷层自身场的作用下, 非线性膜内偶极分

子逐渐取向. 在经 1 h 的极化取向后在维持电晕充电极化场的情况下冷却至室温, 使有序取向的偶极分子被冻结. 极化后用补偿法测得的双层膜驻极体的表面电位是源于存储的空间电荷及取向偶极电荷的共同贡献. 正电晕极化后在室温下储存时, 单层非线性膜表面电位在 10 d 左右已衰减至接近零; 双层膜样品经 10 d 左右的衰减后, 则维持在一恒定值 (约为初始值的 30%). 双层膜样品在较高温度下的等温表面电位衰减结果见图 3. 50 °C 时在 200 min 内保持不变, 70 °C 时衰减明显, 80 °C 时衰减加剧. 表面电位的衰减主要来自 Teflon AF 层及双层膜界面的部分浅阱电荷, 尤其是 DR1/PMMA 层内大量空间电荷热激发脱阱后迁移至背电极, 与感应电荷复合的结果 (DR1/PMMA 膜的电导率比 Teflon AF 高 4—5 个数量级). $V(t)$ 衰减规律与电光系数的衰减规律相一致 (图 2). 比较图 2 和图 3 可得出, 双层膜

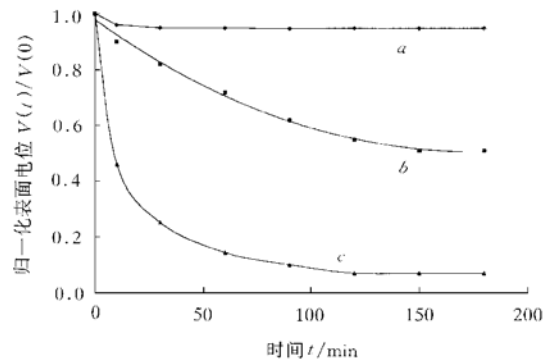


图 3 双层膜表面电位在较高温度下的等温衰减
曲线 a 为 50 °C; 曲线 b 为 70 °C; 曲线 c 为 80 °C

系统中由 Teflon AF 层中的空间电荷形成的稳定电场对 DR1/PMMA 层中的有序化偶极电荷的明显约束作用, 是衰减速度降低的基本原因, 因为 Teflon AF 及其界面上的空间电荷层形成的自身场明显地影响着 DR1/PMMA 层中取向偶极电荷的取向.

3.4 开路热刺激放电 (TSD) 电流谱的分析

在正电晕充电驻极体膜的开路 TSD 电流谱中, 无论是 Teflon AF 层还是非线性膜中的由热激发而脱阱的空间电荷都表现为负峰, 而偶极电荷的松弛则为正峰^[8]. 因此双层膜样品的 TSD 电流谱中有三个峰, 而偶极峰的峰位应在材料的玻璃态转变温度附近. 与偶极峰相比, 对大多数驻极体, 空间电荷峰则通常位于较高温度下. 从图 4 和图 5 可见: 无论是单层膜还是双层膜驻极体, TSD 电流谱中由于热激发形成的偶极子松弛反向电流峰都位于相近的温位 (约 100 °C), 并呈现出峰温较窄的波形. 这意味着两类薄膜系统中的偶极峰均由 DR1/PMMA 内具有相近的松弛频率的取向偶极子的松弛电流的贡献, 所有的偶极子具有相近的束缚能. 在图 4 和图 5 中, 极化后立即测得的谱线中偶极峰的消失, 可能是极化后初始阶段沉积高浓度的部分空间电荷所处的陷阱能级和非线性膜中的偶极子的束缚能级相近, TSD 过程中相同温区的偶极电荷松弛所产生的电流被空间电荷释放所产生的较大反向电流中和之故^[15]. 值得注意的是, 与图 5 中单层膜 TSD 电流谱相比, 图 4 中在 110—190 °C 的高温区内出现了一个空间电荷峰 (峰温约 130 °C). 这是由于 Teflon AF 层及其界面处存在的具有宽能谱分布的深阱俘获电荷脱阱的贡献. 由于它们需要高温热激发才能脱阱, 说明了这部分俘获电荷的长寿命. 由于双层膜系统和单层非线性光学聚合物驻极体膜中偶极子的束缚能级十分接近, r_{33} 稳定性的改善不可能是由于两类薄膜系统中偶极子束缚能级差异引起的. 因此电光系数稳定性的明显差别显然是与 130 °C 附近的 Teflon AF 层中的空间电荷峰储存的长寿命有关, Teflon AF 层及双层膜界面间的空

间电荷层形成的自身场对非线性层中的偶极电荷有序化的箝制作用, 延长了偶极子松弛寿命, 导致稳定性的明显改善.

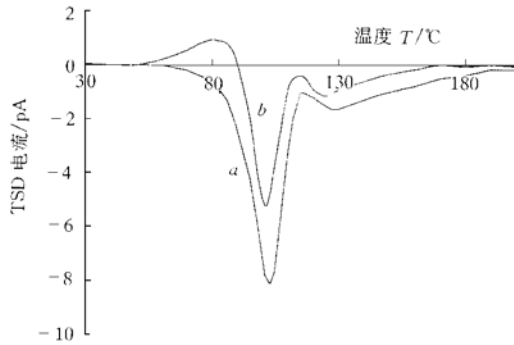


图4 双层膜正电晕极化时的开路 TSD 电流 曲线 *a* 为极化后立即测得; 曲线 *b* 为极化后 100 d 测得

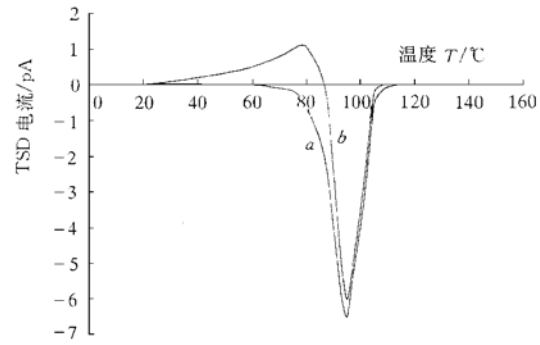


图5 单层 DR1/PMMA 膜正电晕极化时的开路 TSD 电流谱 曲线 *a* 为极化后立即测得; 曲线 *b* 为极化后 10 d 测得

4 结 论

双层膜系统中偶极子的有序取向稳定性明显优于单层非线性光学聚合物驻极体膜, 原因在于 Teflon AF 层具有极好的空间电荷储存稳定性. Teflon AF 层中的空间电荷与非线性层中的偶极电荷间的相互作用有效地抑制了偶极分子有序取向的松弛. 偶极子有序取向的松弛规律可用 KWW 扩展指数函数来描述.

- [1] J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics* (Academic Press Inc., San Diego, 1994).
- [2] L. A. Hornak, *Polymer for Lightwave and Integrated Optics* (Marcel Dekker, New York, 1992), pp. 321–395.
- [3] M. Burland, R. D. Miller, C. A. Walsh, *Chem. Rev.*, **94**(1994), 31.
- [4] 陈钢进, 夏钟福, 张治文, *物理学报*, **48**(1999), 1066 [Chen Gang jin, Xia Zhong-fu, Zhang Ye-wen, *Acta Physica Sinica*, **48**(1999), 1066(in Chinese)].
- [5] E. I. Du Pont de Nemours & Company, Amorphous copolymer of perfluoro-2, 2-dimethyl-1, 3-dioxole, U. S. Patent 4754009(1988).
- [6] 夏钟福, 林华茂, *功能材料*, **25**(1994), 285 [Xia Zhong-fu, Lin hua-mao, *J. Functional Material*, **25**(1994), 285 (in Chinese)].
- [7] Ting-ji Lu, *Proc. ISE 9*, 1996, pp. 66–71.
- [8] Zhang Hong-yan, Xia Zhong-fu, Zhou Shi-ming *et al.*, *Proc. ISE9*, (1996), p. 462.
- [9] C. C. Teng, H. T. Man, *Appl. Phys. Lett.*, **56**(1990), 1734.
- [10] J. S. Schildkraut, *Appl. Opt.*, **29**(1990), 2839.
- [11] W. Kohler, D. R. Robello, P. T. Dao *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **93**(1990), 9157.
- [12] K. M. White, E. M. Cross, *J. Appl. Phys.*, **77**(1995), 833.
- [13] F. Michelotti, E. Toussaere, R. Levenson *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **80**(1996), 1773.
- [14] K. D. Singer, L. A. King, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 3251.
- [15] G. M. Sessler, *Electrets*, 2nd ed. (Springer-Verlag, 1987), pp. 106–118.

THE POLING STABILITY OF TEFLON AF/ NON-LINEAR OPTICAL POLYMER ELECTRET DOUBLE-LAYER FILM*

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

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

(Received 8 December 1998)

ABSTRACT

The Teflon AF/ NLO polymer electret double-layer system was presented in order to improve the stability of preferential dipole orientation in the NLO polymer electret layer. The polarization stability of the samples poled by constant voltage corona charging was investigated by means of measuring the open-circuit thermally stimulated discharge current-temperature spectrum, the electro-optical coefficient and the isothermal surface potential decay. The results indicated that the stability of preferential dipole orientation of the NLO polymer layer could be improved in the double-layer film system, and the orientational relaxation rule could be described by the Kohlrausch-Williams-Watts stretched exponential function.

PACC: 4270; 7730; 7220J

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