

文章编号: 0253-2239(2008)12-2379-04

掺杂型聚合物的电晕极化特性及其机理研究

恽斌峰 胡国华 吕昌贵 周 昊 崔一平*

(东南大学电子科学与工程学院, 江苏 南京 210096)

摘要 实验研究了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)掺杂生色团分散红 DR19 的电光聚合物的电晕极化特性。结合吸收光谱法和显微镜形貌分析了极化电压、极化温度以及极化时间对极化效果的影响。理论和实验分析得出极化电压增大可以增大聚合物内部极化电场,但电压过大会引起薄膜击穿而降低极化效果;而极化温度升高可以增大分子取向力,但在聚合物玻璃化温度以上会导致相分离;极化时生色团分子的取向随时间增大并逐渐达到动态平衡。实验结果表明:表征极化效果的序参数随极化电压的增大而先增大后减小,随极化温度的升高而先增大后减小,随极化时间的增长先增大后趋于稳定。

关键词 薄膜光学;极化聚合物;电光特性;电晕极化

中图分类号 TN256 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20082812.2379

Characteristics and Mechanisms of Corona Poling of Chromophore-Doped Polymers

Yun Binfeng Hu Guohua Lü Changgui Zhou Hao Cui Yiping

(School of Electronic Science and Engineering, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210096, China)

Abstract The corona poling characteristics of the electro-optic polymer (chromophore DR19-doped PMMA) have been studied experimentally. The poling effects by poling parameters (voltage, temperature and time) on corona poling process have been analyzed by UV-Vis absorption spectroscopy and microscope. The electric fields inside the films increase with poling voltage, but the electric breakdown may occur with too high poling voltage. The chromophore orientation energy increases with poling temperature, but the phase separation may occur when the temperature higher than the vitrification temperature of polymer. The chromophore orientation increases with increasing poling time and reaches the dynamic balance at last. With increasing poling voltage, the order parameter which represents the poling effects increases to a maximum and then drops. Also the same trend of the order parameter has been obtained with increasing poling temperature. While the order parameter increases and reaches saturation with increasing poling time.

Key words thin film optics; poled polymer; electro-optic characteristics; corona poling

1 引 言

极化聚合物材料由于其介电系数小、非线性系数大、调制带宽大、易于加工、折射率可调、与微电子集成工艺兼容以及成本低廉等优点在集成电光调制器和光开关领域成为研究热点^[1~5]。极化聚合物通常可以通过在聚合物中掺杂生色团偶极分子或直接生色团偶极分子以化学键与高分子聚合物连接得到。其中掺杂型极化聚合物由于其加工工艺简单、成本低得到了广泛的研究。最近 Edward M.

McKenna 等^[6]报道了掺杂 AJ404L 发色团的掺杂型极化聚合物,其电光系数在通信波长 1550 nm 处达到了 150 pm/V,大大高于无机晶体铌酸锂的 30 pm/V。掺杂型聚合物材料是中心对称的,为了使其具有电光特性,必须打破这种中心对称特性,即使偶极分子取向排列。通常可以通过接触电场极化和电晕极化的方法来实现材料的极化。相对于接触电场极化,电晕极化工艺简单,极化效率高,而且样品某点击穿后不会导致整个样品的击穿失效^[7]。极

收稿日期: 2008-04-23; 收到修改稿日期: 2008-06-04

作者简介: 恽斌峰(1979—),男,副研究员,主要从事聚合物波导方面的研究。E-mail: ybf@seu.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: cyp@seu.edu.cn

化聚合物的电光性能除了与材料本身非线性有关,还与极化的工艺及效果密切相关。近年来,极化聚合物的电晕极化已经得到了一定的研究^[8~12],文献中一般都采用特定的极化电压、温度和时间,而研究这些电晕极化参数对极化效果影响的报道几乎没有。发色团偶极分子的取向序参数 ϕ 可以表征极化聚合物的非线性和电光特性,即序参数越大,极化的效率越高^[13,14]。本文研究了极化电压、温度以及时间对取向序参数的影响,并定性分析了产生这些影响的物理机理,为提高掺杂型极化聚合物的电光性能打下了基础。

2 实 验

采用平均摩尔质量为 120000 的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为高聚物,玻璃化温度 T_g 为 108 °C,采用的生色团为分散红 DR19。选择环戊酮作为溶剂配制含质量分数为 4%DR19 的掺杂 DR19/PMMA 溶液,并用 0.2 μm 的过滤器过滤、密封静止。将溶液旋涂到镀有 ITO(Indium-tin-oxide, 氧化铟锡)电极的石英玻璃基片上形成薄膜,旋涂速度为 1000 r/m,

时间为 30 s,将旋涂后的样品放入真空烘箱在 80 °C 的温度下干燥 24 h 以去处残留的溶剂,最后通过台阶仪测得样品的厚度为 2.25 μm ,实验中所有的样品的掺杂比例质量分数都是 4%,厚度在 2.25 \pm 0.05 μm 以内,玻璃化温度在 90 °C 左右。

采用电晕极化技术对样品进行极化实验,极化装置如图 1(a)所示,为了增大极化面积,对钨丝阵列构成的放电层加高压产生电晕放电,铝网层可以提高极化的均匀性^[12],样品放在程控加热台上加热。放电层与铝网层之间的距离以及铝网层和样品之间的距离分别为 1.4 cm 和 0.5 cm。如图 1(b)所示,电晕极化过程中,先把样品加热到指定温度 T_p ,施加极化电压 V_p 并保持一段极化时间 T_{poling} ,然后保持极化电压不变经过 T_{relax} 时间自然降温至常温后再撤去极化电压。

采用岛津 UV-3600 型光谱仪测量样品极化前后的吸收谱,通过吸收峰值的变化可以得到发色团分子的取向序参数 ϕ ^[11]:

$$\phi = 1 - A_{\perp} / A_0, \quad (1)$$

其中 A_0 和 A_{\perp} 分别代表极化前后的吸收峰值。

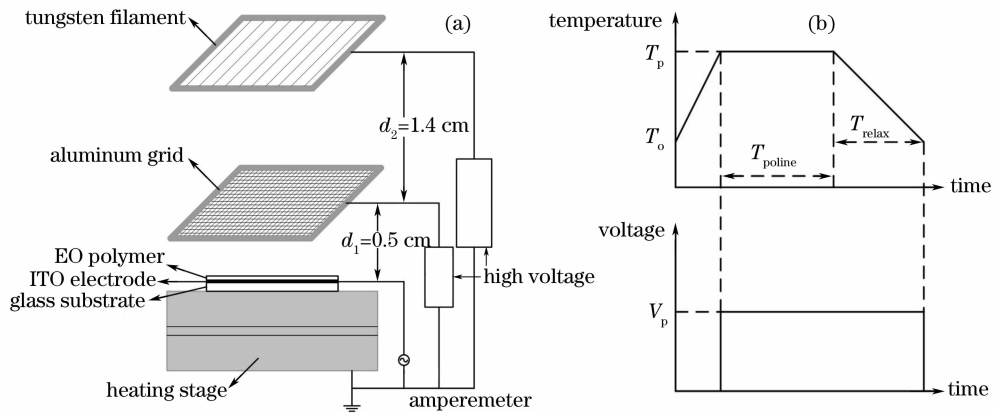


图 1 (a)电晕极化装置结构图, (b)电晕极化过程图

Fig.1 (a) Structure of corona poling setup, (b) schematic diagram of corona poling process

3 结果与分析

3.1 极化电压对取向序参数的影响

一般样品在其玻璃化温度 T_g 附近的极化效率最高^[6],把温度升高到 90 °C 对样品进行电晕极化,极化时间为 20 min。对薄膜参数相同的六个样品采用不同的极化电压极化,得到的极化电压与发色团偶极取向序参数的关系如图 2(a)所示。从图 2(a)可以看出,取向序参数先随极化电压的增大而增大,在 6100 V 达到最大值,然后随极化电压的增大而减小。显然存在一个最优的极化电压,即 6100 V。产

生这样效果的原因是虽然随着电晕极化电压的增大,样品表面收集到的电荷也就越多,即对发色团偶极取向的薄膜内电场越强,但是电晕放电产生的电荷到达样品表面的速率也会随极化电压的增大而增大,而聚合物的硬度有限,当极化电压太大时,大动能的电荷穿透样品的几率增大,对样品形成微小区域性击穿,如图 2(b)所示,5800 V 时无击穿,而 6300 V 时候产生了几十微米大小的击穿孔。从而降低了聚合物表面的电荷,降低了薄膜内建电场,导致了发色团偶极取向效应的减弱。

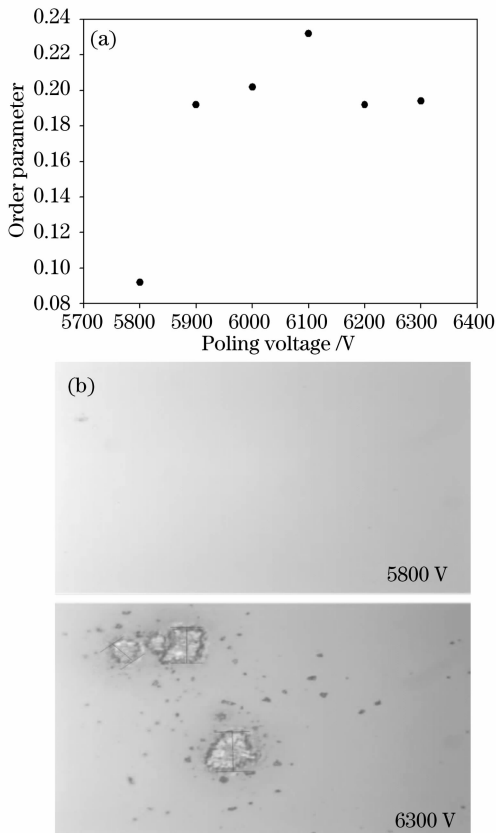


图 2 (a)极化电压与偶极取向序参数的关系图,(b) 5800 V 和 6300 V 时薄膜表面形貌

Fig.2 (a) Relation between the dipolar orientation order parameter and poling voltage, (b) film surface topography with poling voltage of 5800 V and 6300 V

3.2 极化温度对取向序参数的影响

在极化电压为 6100 V,极化时间为 20 min 的条件下,采用不同极化温度对五个样品进行了电晕极化,得到了极化温度与发色团偶极取向序参数的关系,如图 3(a)所示。从图 3(a)可以看出,序参数先随极化温度的升高而增大,在样品玻璃化温度附近 90 °C 达到最大值,然后又随极化温度的增大而降低。原因是虽然增大极化温度可以增大发色团分子的旋转自由度,使其在极化电场的作用下取向更佳,但是当温度高于样品的玻璃化温度时,一方面发色团分子的旋转增强导致了它们之间偶极-偶极相互作用增强,进而产生聚集效应降低极化效率^[15];并且由于黏度的增大从而导致相分离效应^[16]而降低极化效率,110 °C 极化后薄膜表面显微图和极化前后的吸收光谱图分别如图 3(b)、图 3(c)所示,从图 3(b)、图 3(c)可以看出,已经产生了显著的相分离效应;另一方面,当分子热动能大于电场取向能时,导致了本来已取向的发色团分子又重新回到无序状态降低极化效率。

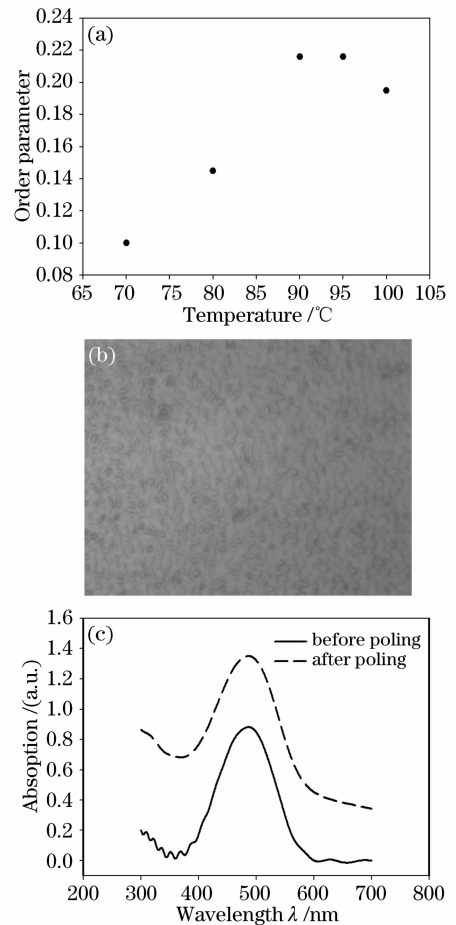


图 3 (a)极化温度与偶极取向序参数的关系图,(b) 110 °C 时产生的聚合物相分离效应,(c) 极化前和 110 °C 极化后的吸收光谱图

Fig.3 (a) Relation between dipolar orientation order and poling temperature, (b) polymer phase separation effect with poling temperature of 110 °C, (c) absorption spectra of film before poling and after poling at 110 °C

3.3 极化时间对取向序参数的影响

在极化电压为 6100 V,极化温度为 90 °C 时,采用不同极化时间对样品进行了极化研究,得到了极化时间与发色团偶极取向序参数的关系,如图 4 所示。从图中可以看出,在不产生击穿和聚集效应的前提下,序参数先随极化时间增长而迅速增大,在 15 min 后趋于稳定。这是因为发色团在高聚物中的分布具有分散性,即转动取向所需的时间具有分散性,有些容易转动取向,有些则较难取向。容易取向的发色团很快转动取向到电场方向,而难于取向的那部分发色团则需要较长的时间,最后达到动态平衡,即序参数稳定。需要注意的是不同的极化聚合物由于化学体系的不同,趋于稳定的时间也不同。

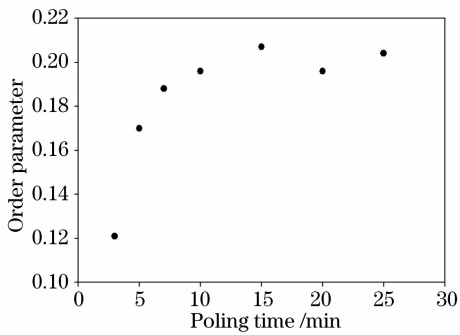


图 4 极化时间与偶极取向序参数的关系图

Fig. 4 Relation between the dipolar orientation and the poling time

值得注意的是,这里针对本文的电晕极化装置结构和极化聚合物薄膜参数,得到了最优的极化条件:极化电压为 6100 V,极化温度 90 °C,极化时间 20 min。虽然由于电晕极化装置结构的不同(主要是距离样品表面的距离)和样品参数(如膜厚及掺杂比例不同),会造成样品表面电荷的聚集程度、内建电场以及样品玻璃化温度的不同,即得到不同的最优极化条件。但是不管这些条件怎么变,极化效果随极化电压、温度以及时间的变化趋势都满足本文得到的结论,因此具有很高的应用指导价值。

4 结 论

通过理论结合实验的方法研究了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)掺杂生色团分散红 DR19 的电光聚合物的电晕极化特性。结果表明:表征极化效果的序参数随极化电压的增大而先增大后减小,随极化温度的增大而先增大后减小,随极化时间的增大先增长后趋于稳定。

参 考 文 献

- 1 Mark Lee, Howard E. Katz, Christoph Erben *et al.*. Broadband modulation of light by using an electro-optic polymer [J]. *Science*, 2002, **298**(5597): 1401~1403
 - 2 Wu Yonghong, Hu Guohua, Cui Yiping. Coupling-based electro-optic polymer variable optical attenuator using three waveguides [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(9): 1397~1399
- 吴永红,胡国华,崔一平. 基于三波导耦合的聚合物电光可调光衰减器 [J]. *光学学报*, 2006, **26**(9): 1397~1399

- 3 Yang Jianyi, Jiang Xiaoqing, Wang Minghua. Study of polymer-based electrooptic modulators using contact poling [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(4): 422~425
- 4 扬建义,江晓清,王明华. 采用接触式极化法研制有机聚合物电光光波导调制器[J]. *光学学报*, 2003, **23**(4): 422~425
- 5 Wang Zhi, Zhang Jinlei, Meng Qingwen. Effect of the electrodes in electro-optic polymer modulator on waveguide characteristics [J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **34**(3): 379~382
- 6 王智,张金磊,孟庆文. 光纤聚合物电光调制器电极对波导特性的影响[J]. *中国激光*, 2007, **34**(3): 379~382
- 7 Hongxiang Song, Chengxun Wu. Effects of chromophore concentration and film thickness on thermo-optic properties of electro-optic fluorinated polyimide films [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(12): 712~714
- 8 Edward M. McKenna, Andy S. Lin, Alan R. Mickelson *et al.*. Comparison of γ_{33} values for AJ404 films prepared with parallel plate and corona poling [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2007, **24**(11): 2888~2892
- 9 R. A. Hill, A. Knoesen, M. A. Mortazavi. Corona poling of nonlinear polymer thin films for electro-optic modulators [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(14): 1733~1735
- 10 W. Shi, Y. J. Ding, C. Fang *et al.*. Investigation of charge effects on poling and stability for corona-poled polymer films [J]. *Appl. Phys. A*, 2003, **77**(3~4): 567~570
- 11 Liu Hong-fei, Hou A-lin, Liu Yun-tao *et al.*. Poled silica/DR1 films with thermally stability and large electro-optic coefficient applying in external probe tip [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2006, **23**(6): 1486~1489
- 12 Abdelkarim Mohamed Abo El Wafa, Shuji Okada, Hachiro Nakanishi. Poling and its relaxation studies of polycarbonate and poly (styrene-co-acrylonitrile) doped by a nonlinear optical chromophore [J]. *Dyes and Pigments*, 2006, **69**(3): 239~244
- 13 Qiwei Pan, Changshui Fang, Zhihui Qin *et al.*. Nonlinear optical properties and thermal stability of the poled polymer NTAB/PEK-c [J]. *Materials Letters*, 2003, **57**(16~17): 2612~2615
- 14 Hong Jianxun, Chen Jianping, Li Xinwan *et al.*. Effects of bias-controlled grid on performance of corona poling system for electro-optic polymers [J]. *High Technology Letters*, 2004, **14**(10): 7~10
- 15 洪建勋,陈建平,李新碗等. 栅极偏压对电光聚合物电晕极化的影响 [J]. *高技术通讯*, 2004, **14**(10): 7~10
- 16 Alfredo Franco, Guadalupe Valverde-Aguilar, Jorge Garcia-Macedo. Orientational dynamics of DR1 molecules in sol-gel films [J]. *Optical Materials*, 2007, **29**(7): 814~820
- 17 Likun Han, Yadong Jiang, Wei Li *et al.*. Fabrication and nonlinear optical properties of polymeric thin films doped with a novel tricyanofuran chromophore [J]. *Materials Letters*, 2008, **62**(10~11): 1495~1498
- 18 I. Rau, P. Armatys, P.-A. Chollet *et al.*. Aggregation: A new mechanism of relaxation of polar order in electro-optic polymers [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **442**(4~6): 329~333
- 19 Jiang Xiuli, Zhang Hongdong, Zhang Zhenli *et al.*. Studies on viscosity effects on phase separation dynamics of polymer mixtures [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2003, **24**(3): 532~536
- 20 蒋秀丽,张红东,张振利等. 黏度对聚合物共混物相分离动力学的影响研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2003, **24**(3): 532~536