

УДК 541.64.537.2

## СВЯЗЬ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ И ГЕНЕРАЦИЕЙ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В ДОПИРОВАННОМ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТЕ<sup>1</sup>

© 1997 г. А. В. Ваников\*, С. Klason\*\*, Е. И. Мальцев\*, R. W. Rychwalski\*\*, В. В. Савельев\*

\*Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук  
117071 Москва, Ленинский пр., 31

\*\*Chalmers University of Technology, Department of Polymeric Materials  
S-41296 Gothenburg, Sweden

Поступила в редакцию 28.08.96 г.  
Принята в печать 20.12.96 г.

Исследована интенсивность второй гармоники, генерированной при прохождении лазерного пучка через поляризованную коронным разрядом пленку поливинилацетата, допированного 4-(диметиламино)-4'-нитростильбеном, в зависимости от температуры, времени, степени релаксации свободного объема и поверхностного потенциала. Установлено, что кинетика спада интенсивности второй гармоники контролируется уменьшением поверхностного потенциала во времени. В свою очередь, релаксация свободного объема полимера влияет на кинетические параметры изменения поверхностного потенциала и, следовательно, интенсивности второй гармоники.

Генерация второй гармоники полимерными пленками с нелинейными оптическими свойствами вызывает в последние годы все возрастающий интерес по двум основным причинам. Первая заключается в том, что нелинейные оптические характеристики второго порядка для полимерных пленок сравнимы с характеристиками неорганических нелинейных кристаллов. При этом они более удобны для использования в оптических схемах (для управления световыми пучками с помощью электрического поля), дешевые и технологичнее в процессах изготовления оптических устройств. Кроме того, они могут быть легко интегрированы в полупроводниковые электронные схемы и волоконно-оптические линии. В результате весьма перспективно их использование в оптоэлектронных приборах, в телекоммуникации, для обработки оптических сигналов, для записи и хранения оптической информации, в информационных технологиях [1, 2].

Вторая причина связана с тем, что исходные пленки являются неупорядоченными центросимметричными системами. Для получения нелинейных оптических характеристик необходимо создать преимущественную ориентацию хромофоров – полярных молекул (если используется система гость–хозяин) или полярных групп (если они включены в полимерную цепь или являются боковыми заместителями), обладающих нелинейными оптическими свойствами. Это достигается приложением к полимерной пленке сильного электрического поля при температуре выше (или равной)  $T_c$  и охлаждением пленки в поле до

комнатной температуры. Как правило электрическое поле создается нанесением на свободную поверхность пленки поверхностного заряда с помощью коронного разряда. При температуре значительно ниже  $T_c$  происходит постепенное уменьшение интенсивности второй гармоники  $I(t)$  со временем.

Считается, что разупорядочение полярных молекул и соответственно уменьшение  $I(t)$  и нелинейных оптических коэффициентов во времени связаны с различными типами молекулярных движений. Таким образом, измерение генерации второй гармоники является информативным инструментом для изучения подвижности макромолекул различного строения, в частности динамики процессов физического старения полимеров [3, 4]. Однако не учитывается, что на поверхности пленки сохраняется заряд, который может значительно влиять на величину и кинетические характеристики  $I(t)$ . При этом исчезновение поверхностного заряда может определяться причинами, не связанными с разупорядочением полярных молекул или групп. В некоторых работах делались попытки удалить поверхностный заряд выдерживанием полимерной пленки во влажной атмосфере, приведением ее в контакт с заземленной металлической пластиной и т.д. Но величина оставшегося заряда при этом не контролировалась. Использование электродов вместо коронного разряда для генерации электрического поля в пленке имеет свои ограничения: во-первых, трудно получить значительные электрические поля, во-вторых, инъекция зарядов из металлических электродов при больших разностях потенциалов также приводит к появлению зарядов на поверхности пленки [5].

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-34315).

Задача состоит в том, чтобы выделить компоненты спада  $I(t)$ , связанные с уменьшением поверхностного заряда и собственно с подвижностью макромолекул. Цель настоящей работы — найти связь между процессами релаксации свободного объема полимера (физическое старение) и кинетическими характеристиками генерации второй гармоники в ПВА. Этот полимер является удобным для экспериментов объектом, так как из-за близости  $T_c$  к комнатной температуре релаксационные процессы в нем протекают достаточно быстро.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки толщиной 1–10 мкм получали методом центрифугирования на стеклянных подложках с проводящим покрытием ИТО из раствора ПВА (Mowilith 50, Hoechst AG) с  $M_w = 2.6 \times 10^5$  и хромофора 4-(диметиламино)-4'-нитrostильбен (DO-3, Aldrich) в ацетоне. Концентрация хромофора в пленке составляла 2–10 мас.%. После полива пленки выдерживали 24 ч на воздухе, затем в вакууме  $10^{-4}$  мм рт. ст. 1.5 ч при  $43^\circ\text{C}$  и 12 ч при комнатной температуре.  $T_c$  определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DCM-3A при скорости нагревания 16 град/мин.  $T_c$  для чистого ПВА и содержащего максимальную концентрацию DO-3 равна 44 и  $41.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ . Схема установки для измерения второй гармоники показана на рис. 1. Использовали одиночные импульсы основной частоты Nd:YAG-лазера ( $\lambda = 1064$  нм, 200–300 мДж, длительность 10 нс, площадь пучка  $0.1 \text{ см}^2$ ). Пленку в алюминиевом держателе под углом Брюстера помещали на пути лазерного пучка, часть которого отводили на независимый оптический канал для контроля энергии в импульсе. После прохождения лазерного пучка через пленку вторую гармонику ( $\lambda = 532$  нм) выделяли интерференционным фильтром. Необходимую температуру создавали воздушным потоком и поддерживали с точностью  $0.2^\circ\text{C}$ . Как правило перед каждым измерением пленки прогревали в течение 5 мин при температуре стеклования, чтобы получить образцы с одинаковой “термической историей”. Поляризацию пленки осуществляли зарядением свободной поверхности пленки коронным разрядом. В качестве коронирующего электрода использовали стальную иглу на расстоянии 1 см от пленки, на которую подавали отрицательный потенциал 4 кВ.

Принципиальное отличие установки от описанных в литературе состоит в том, что параллельно с регистрацией второй гармоники измерялся поверхностный потенциал пленки  $V$ , связанный с плотностью поверхностного заряда пленки с соотношением  $\sigma = \epsilon \epsilon_0 V/d$  ( $d$  — толщина пленки,  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная пленки,

$\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума). Использовали медный кольцевой электрод. Измерительную схему калибровали с помощью металлической пластины, имеющей размеры образца, на которую подавали известный потенциал. Потенциал регистрировали электрометром и записывали на самописце.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Большинство измерений было проведено при  $35^\circ\text{C}$ , поскольку при этой температуре, как показано в работе [6], после быстрого охлаждения от 40 до  $35^\circ\text{C}$  релаксация свободного объема заканчивается в течение 4 ч с установлением равновесного состояния. Такой промежуток времени удобен тем, что значительно превышает время измерения кинетической кривой спада интенсивности второй гармоники и в то же время достаточно не-

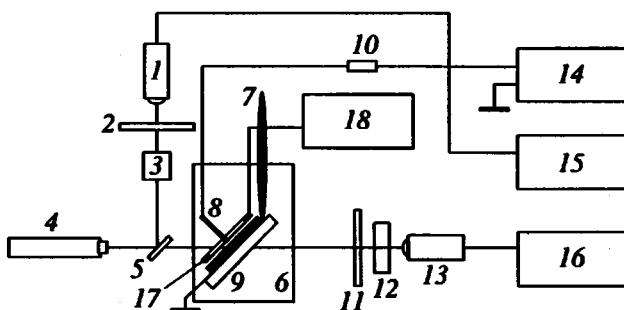


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1, 13 — фотоумножители, 2, 11 — нейтральные фильтры, 3 — кристалл KDP, 4 — Nd:YAG-лазер, 5 — светоделитель, 6 — термостатируемая камера, 7 — измеритель температуры, 8 — коронирующий электрод, 9 — образец, 10 — резистор 5 МОм, 12 — интерференционный фильтр, 14 — источник высокого напряжения, 15, 16 — импульсные вольтметры, 17 — медный кольцевой электрод для измерения поверхностного потенциала, 18 — электрометр.

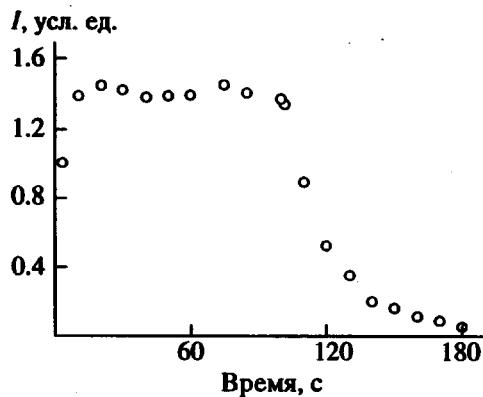


Рис. 2. Изменение интенсивности второй гармоники в зависимости от времени  $t = 0$ , корона включена;  $t = 100$  с, корона выключена.

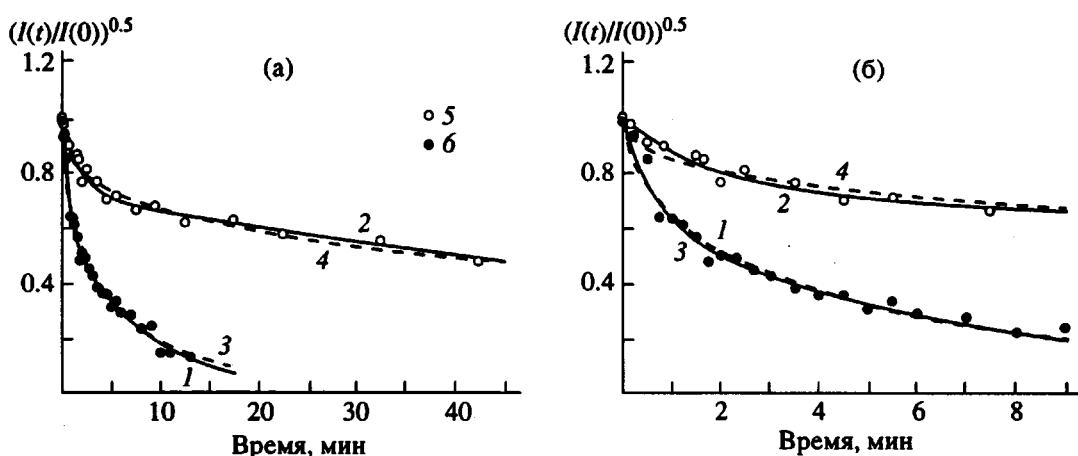


Рис. 3. Спад интенсивности второй гармоники во времени в пленке ПВА + 2 мас.% DO-3 (а) и начальные участки кривых рис. 3а (б). 1 – уравнение (4),  $\phi = 0.39$ ,  $\tau_1 = 0.7$  мин,  $\tau_2 = 8.0$  мин; 2 – уравнение (4),  $\phi = 0.28$ ,  $\tau_1 = 1.9$  мин,  $\tau_2 = 110$  мин; 3 – уравнение (3),  $\tau = 4.1$  мин,  $\gamma = 0.6$ ; 4 – уравнение (3),  $\tau = 94$  мин,  $\gamma = 0.4$ ; 5 – 2 мин корона при  $35^\circ\text{C}$ , измерения при  $35^\circ\text{C}$ ; 6 – 2 мин корона при  $23^\circ\text{C}$ , измерения при  $23^\circ\text{C}$ .

продолжителен, что позволяет поддерживать постоянными параметры окружающей среды. Было обнаружено, что в первую очередь следы растворителя в пленке влияют на измеряемые величины. Поэтому измерения проводили на образцах, приготовленных в одинаковых условиях.

На рис. 2 представлена зависимость интенсивности второй гармоники от времени после включения ( $t = 0$ ) и выключения ( $t = 100$  с) короны при  $43^\circ\text{C}$ . Как видно, время установления стационарного значения  $I(t)$  составляет  $\sim 10$  с и, по-видимому, соответствует образованию максимальной плотности поверхностного заряда. Это характеристическое время не изменяется при  $35$ ,  $32.5$  и  $23^\circ\text{C}$ . При  $T_c$  спад  $I(t)$  после выключения короны, как следует из рис. 2, заканчивается в пределах 80 с. При понижении температуры эксперимента вплоть до комнатной при зарядении короной наблюдается генерация второй гармоники, причем примерно одинаковой интенсивности сразу после зарядения короной, однако кинетика спада второй гармоники замедляется при понижении температуры. Это следует из рис. 3а, на котором представлено изменение относительной величины восприимчивости второго порядка (уравнение (1)) со временем для пленки ПВА, содержащей 2 мас. % DO-3, прогретой при  $43^\circ\text{C}$  в течение 5 мин, затем охлажденной ( $-7.5^\circ$  град/мин) до  $35^\circ\text{C}$  и выдержанной при этой температуре в коронном разряде (темные точки), а также для этой же пленки, облученной коронным разрядом при  $23^\circ\text{C}$  в течение 2 мин (светлые точки). Измерения проводили соответственно при  $35$  и  $23^\circ\text{C}$ . На этом и последующих рисунках время  $t = 0$  соответствует выключению короны. На рис. 3б даны начальные участки зависимостей, представленных на рис. 3а.

На рис. 4 приведены результаты измерений при  $35^\circ\text{C}$  для пленки ПВА, содержащей 5 мас. % DO-3. Темные точки нижней кривой соответствуют пленке, выдержанной 4 мин при  $43^\circ\text{C}$ , облученной короной 2 мин при  $43^\circ\text{C}$  и затем без перерыва 2 мин при  $35^\circ\text{C}$ , светлые точки – пленке, выдержанной 5 мин при  $43^\circ\text{C}$ , охлажденной до  $35^\circ\text{C}$  и облученной короной при этой температуре 2 мин. Как следует из рис. 3 и 4, температурный режим зарядения и концентрация хромофора существенно не сказываются на кинетике спада. Измерения, проведенные сразу после охлаждения образца от  $T_c$  до  $35^\circ\text{C}$  ( $-7.5^\circ$  град/мин), предполагают, что образец находится в нерелаксированном состоянии после выдерживания вблизи  $T_c$ . После выдерживания образца в изотермических условиях при  $35^\circ\text{C}$  в течение 4 ч и зарядения при этой температуре в течение 2 мин кинетика спада интенсивности второй гармоники резко замедляется (рис. 4, точки 5).

Генерация второй гармоники при зарядении пленок короной при температурах ниже  $T_c$  предполагает, что поверхностный заряд (внешнее электрическое поле) определяет их нелинейные оптические характеристики в стеклообразном состоянии, в том числе при комнатной температуре. Действительно, параллельное измерение спада интенсивности и поверхностного потенциала показало (рис. 5), что они изменяются симбатично. В данном случае образец после выдерживания в течение 5 мин при  $43^\circ\text{C}$  охлаждался до  $23^\circ\text{C}$ , затем облучался в течение 2 мин короной, и интенсивность второй гармоники измерялась при этой температуре. Чтобы установить непосредственную связь между  $I(t)$  и  $\sigma$  был использован новый способ эффективного удаления поверхностного заряда. Предварительные измерения показали,

что описанные в литературе способы удаления поверхностного заряда (приведение пленки полимера в контакт с заземленной металлической или ITO поверхностью, выдерживание во влажной атмосфере и т.д.) оставляют значительный заряд на поверхности. В настоящей работе в пределах 15 с поверхность пленки протиралась насыщенным раствором NaCl в воде и затем чистой водой (указано на рис. 5 стрелкой). При этом заряд удалялся полностью. Одновременно полностью прекращалась генерация второй гармоники.

Интенсивность  $I(t)$  связана с восприимчивостью второго порядка  $\chi^{(2)}$  соотношением

$$\chi^{(2)} \sim I(t)^{0.5} \quad (1)$$

В свою очередь  $\chi^{(2)}$  в свободно газовом приближении и при  $E\mu < kT$  ( $E$  – электрическое поле,  $E = V/d$ ,  $\mu$  – постоянный дипольный момент хромофора) для случая, когда ось Z хромофора параллельна его дипольному моменту, и при наличии доминирующей компоненты  $\beta_{zz}$ -тензора молекуллярной гиперполяризуемости, имеет вид

$$\chi^{(2)} \sim NF\beta_{zz}\mu E/kT \quad (2)$$

Здесь  $N$  – концентрация хромофоров,  $F$  – безразмерный фактор локального поля, характеризующий отличие внешнего поля  $E$  от электрического поля, действующего на молекулу.

Для описания экспериментального спада  $\chi^{(2)}$  обычно используют две функции: замедленная экспонента

$$(I(t)/I(0))^{0.5} = \chi^{(2)}(t)/\chi^{(2)}(0) = \exp(-(t/\tau)^\gamma) \quad (3)$$

и биэкспоненциальная функция

$$(I(t)/I(0))^{0.5} = \chi^{(2)}(t)/\chi^{(2)}(0) = \\ = \phi \exp(-t/\tau_1) + (1 - \phi) \exp(-t/\tau_2) \quad (4)$$

Значения  $\gamma$  и  $\phi$  лежат между 0 и 1,  $I(0)$  и  $\chi^{(2)}(0)$  – начальные непосредственно после поляризации значения  $I(t)$  и  $\chi^{(2)}(t)$ . Как видно из рис. 3а, обе функции довольно хорошо описывают общий ход кинетических зависимостей, однако начальные участки лучше аппроксимируются биэкспоненциальной функцией (рис. 3б), что согласуется с рядом опубликованных данных [7, 8]. Для различных образцов удается получить достаточно хорошо воспроизводимые результаты. Так, при 35°C кинетика спада второй гармоники нерелаксированной пленки для серии из пяти образцов описывается уравнением (4) с  $\phi = 0.35 \pm 0.05$ ,  $\tau_1 = 0.6 \pm 0.1$  мин,  $\tau_2 = 8 \pm 0.5$  мин, а для 23°C  $\phi = 0.3 \pm 0.05$ ,  $\tau_1 = 2.1 \pm 0.3$  мин,  $\tau_2 = 110 \pm 5$  мин. Для релаксированной пленки при 35°C  $\phi = 0.35 \pm 0.05$ ,  $\tau_1 = 2.0 \pm 0.3$  мин,  $\tau_2 = 28 \pm 2$  мин. Интересно отметить, что вклад быстрой и медленной составляющих остается неизменным для релаксированной и нерелаксированной пленок.

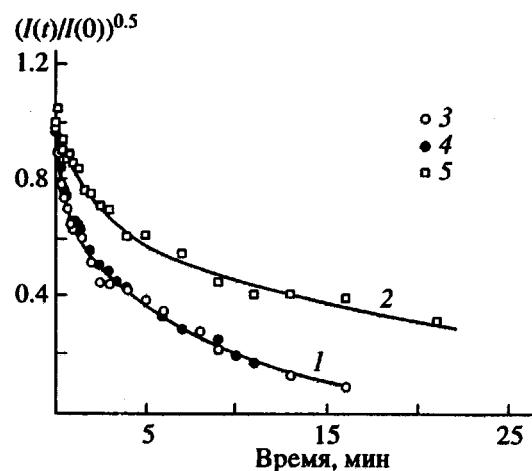


Рис. 4. Спад интенсивности второй гармоники во времени в пленке ПВА + 5 мас.% DO-3. 1 – уравнение (4),  $\phi = 0.33$ ,  $\tau_1 = 0.52$  мин,  $\tau_2 = 8.3$  мин; 2 – уравнение (4),  $\phi = 0.35$ ,  $\tau_1 = 2.1$  мин,  $\tau_2 = 28$  мин; 3 – 5 мин при 43°C, затем 2 мин корона при 35°C, измерения при 35°C; 4 – 5 мин при 43°C, затем 2 мин корона при 43°C, затем 2 мин корона при 35°C; 5 – 5 мин при 43°C, затем 4 ч при 35°C, затем 2 мин корона, измерения при 35°C.

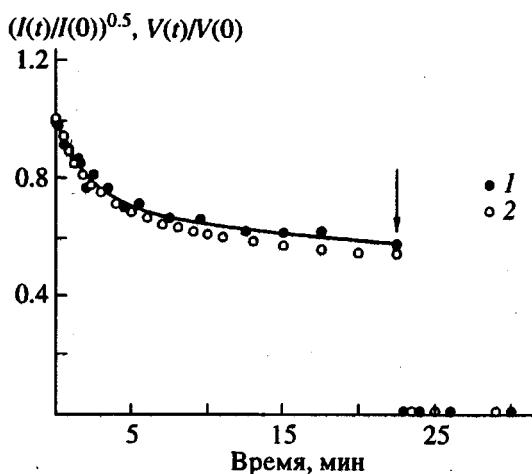


Рис. 5. Спад интенсивности второй гармоники и поверхности потенциала во времени в пленке ПВА + 2 мас.% DO-3. Пленка выдерживалась 5 мин при 43°C, затем 2 мин корона при 23°C. 1 – интенсивность второй гармоники, 2 – поверхность потенциала, кривая проведена по уравнению (4),  $\phi = 0.3$ ,  $\tau_1 = 2.3$  мин,  $\tau_2 = 115$  мин.

Биэкспоненциальный спад поверхности заряда в полимерных пленках хорошо известен и наблюдался в большом числе полимеров, заряженных положительной или отрицательной короной (см. работу [9] и литературные ссылки в ней). Возможное объяснение состоит в том, что начальный быстрый участок определяется автолокализацией носителей заряда в полярном полимерном диэлектрике, а медленный связан с дрейфом носителей заряда через объем пленки,

причем оба процесса описываются экспоненциальными зависимостями. Весь спад в этой простой модели определяется диэлектрической проницаемостью пленки и зависящей от электрического поля подвижностью носителей заряда. При этом медленная составляющая связана с  $T_c$ ; чем выше  $T_c$ , тем медленнее спад, и определяется подвижностью зарядов в пленке. Существенное различие нерелаксированного и релаксированного образцов (рис. 4), по-видимому, объясняется тем, что из-за "рыхлой" структуры нерелаксированной пленки и большей подвижности макромолекул происходит более быстрая локализация зарядов с образованием поляризационной ямы (быстрая составляющая), и более быстрый дрейф через пленку (медленная составляющая) по сравнению с релаксированным, выдержаным в течение 4 ч при 35°C, образцом. Ранее в работах [10, 11] отмечалось, что старение полимера с нелинейными оптическими свойствами сопровождается замедлением спада второй гармоники.

Наиболее интересным полученным результатом является полная корреляция изменения  $I(t)$  и  $\sigma$ . В литературе отмечалась возможность влияния захваченных зарядов на стабилизацию упорядоченного состояния в полимерах (например, работа [12]), однако прямой связи между величиной  $\sigma$  (или  $V$ ) и  $\chi^{(2)}$  не наблюдалось. При обработке поверхности пленки раствором электролита, вероятно, происходит полная компенсация захваченных в пленке зарядов ионами противоположного знака и уменьшение электрического поля до нуля. Полученные результаты показывают, что, изменяя внешнее поле, можно управлять интенсивностью генерации второй гармоники. Как следует из работы [13], возможность динамического управления нелинейными оптическими характеристиками полимерного материала электрическим полем может явиться основой для разработки нелинейных оптических устройств нового типа.

Авторы выражают благодарность Королевской Шведской академии наук за финансовую поддержку.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dagani R.* // Chem. Eng. News. 1996. P. 22.
2. *Jacobson S., Landi P., Findakly T., Stamatoff J., Yoon H.* // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 53. P. 649.
3. *Lindsay G.A.* // Trends Polym. Sci. 1993. V. 1. № 5. P. 138.
4. *Klason C., Rychwalski R.W., Vannikov A.V., Andersson S.I., Ponomarenko A.T.* // Annual Transaction of the Nordic Rheology Society. 1996. V. 4. P. 99.
5. *Schussler S., Richert R., Bässler H.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 15. P. 4318.
6. *Rychwalski R.W., Hutchinson J.M., Delin M., Kubat J., Klason C., Vannikov A.V.* // XIIth Intern. Congr. on Rheology. Quebec City, Canada, 1996.
7. *Lindsay G.A., Henry R.A., Hoover J.M., Knoesen A., Mortazavi M.A.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 19. P. 4888.
8. *Firestone M.A., Ratner M.A., Marks T.J.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 18. P. 6296.
9. *Das-Gupta D.K.* // IEEE Transactions on Electrical Insulation. 1990. V. 25. № 3. P. 503.
10. *Hampsch H.L., Vang J., Wong G.K., Torkelson J.M.* // Macromolecules. 1988. V. 21. № 3. P. 526.
11. *Hampsch H.L., Torkelson J.M., Bethke S.J., Grubb S.G.* // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. № 3. P. 1037.
12. *Guang H.W., Pauley M.A., Brett T., Wang C.H.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 11. P. 2615.
13. *Sugihara T., Haga H., Yamamoto S.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. № 2. P. 144.

## Relationship between the Surface Potential and Second-Harmonic Generation in Doped Polyvinylacetate

A. V. Vannikov\*, C. Klason\*\*, E. I. Mal'tsev\*, R. W. Rychwalski\*\*, and V. V. Savel'ev\*

\* Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 31, Moscow, 117071 Russia

\*\* Department of Polymeric Materials, Chalmers University of Technology, S-41296 Gothenburg, Sweden

**Abstract**—The intensity of the second-harmonic emission, generated by a laser beam passing through a corona-discharge-polarized film of polyvinylacetate doped with 4-(dimethylamino)-4'-nitrostilbene, was studied as a function of the temperature, time, degree of the free volume relaxation, and surface potential. It is established that the second harmonic intensity decay kinetics is controlled by a decrease in the surface potential with time. Relaxation of the free volume of the polymer modifies the kinetics of the surface potential, thus also affecting the second-harmonic emission intensity.