강유전성 고분자의 제2차 비선형 광학 특성

The Second-Order Nonlinear Optical Properties of Ferroelectric Polymers

임종선, 우정원, 박광서*
이화여자대학교 물리학과, *서강대학교 물리학과
jslim@sogang.ac.kr

극화된 고분자는 비선형 광학에서 최근에 중요하게 다루어지고 있다. 비선형 광학 특성이 좋은 고분자 물질은 광전자 기술(광통신, 광메모리 등)에서 그 응용성이 상당한 잠재력을 갖고 있는 것으로 알려지고 있다. 그 기술에서 많이 응용되고 있는 제2차 비선형 광학 특성은 물질이 비중심대칭(noncentrosymmetry)을 가져야 한다. 자연 상태에서 중심대칭 구조를 가지고 있는 고분자는 전기장을 가하여 극화시켜 비중심대칭을 갖도록 한다. 극화과정으로 인하여 정렬된 고분자 내의 쌍극자들은 인가한 전기장을 제거하면 시간적, 열적인 불안정성 때문에 쌍극자 분포가 완화(relaxation)되어 제2차 비선형성이 감소하는 현상이 발생한다. 그러므로 최근에 고분자의 시간적, 열적인 안정성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 논문에서는 강유전성 고분자의 제2차 비선형 광학 특성을 제2고조파 발생 및 전기광학 실험으로 연구하였다. 또한 고분자 내 분극의 완화현상을 알아보았고 이를 통해 고분자의 미시적 쌍극자 동역학 특성을 이해하여 안정성을 향상시키는 방법을 제안하였다.

제2차 비선형 광학 특성을 고찰하기 위해 이용된 강유전성 고분자로 압전 및 초전 특성이 가장 우수한 것으로 알려진 poly(vinylidene fluoride) [PVDF]라는 결정성 고분자에 poly(methyl methacrylate) [PMMA]를 혼합한 혼합체 [PVDF/PMMA blend]와 최근에 개발되어 연구가 활발히 진행되고 있는 vinylidene fluoride [VDF]와 trifluoroethylene [TrFE]를 공중합한 고분자 공중합체 [P(VDF-TrFE)]를 이용하였다. 이 PVDF/PMMA 혼합체는 연신 과정이 없이 melt-quenching 과정만으로 강유전상인 β-상이 나타남을 알 수 있었고 PMMA의 첨가비율이 20~30 wt%일 때, 강유전성 결정상인 β-상이 다른 첨가비율보다 상대적으로 증가함을 알 수 있었다. 또한 상전이가 있는 P(VDF-TrFE) 공중합체는 β-상만 나타났고 72 mol%의 TrFE가 첨가된 공중합체가 50 mol% 첨가된 공중합체보다 β-상의 결정화도가 더 큼을 알 수 있었다.

이 강유전성 고분자들의 제2차 비선형 계수와 전기광학 계수는 Maker 무늬를 이용한 제2고조파 발생 실험과 단순 반사 방법에 의한 전기광학 실험을 통해 각각 측정하였다. 이 고분자들의 완화현상을 이 실험들을 통해 알아본 결과, PVDF/PMMA 혼합체는 강유전성 결정상인 β-상이 더 큰 20~30 wt%의 PMMA가 혼합된 혼합체가 다른 혼합비율의 혼합체보다 더 안정성이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 뿐만 아니라 극화 전기장을 인가하면서 알아본 혼합체의 온도에 대한 제2고조파 세기의 변화를 통해, 각 혼합체들은 제2고조파 세기가 가장 큰 정점이 생겨 그 온도에서 극화한 혼합체는 더욱 시간적으로 안정적임을 알 수 있었다. 또한 P(VDF-TrFE) 공중합체는 어느 온도에서 극화시켜도 시간적 안정성은

PVDF/PMMA 혼합체보다 우수하였고 온도에 의존하는 완화시간 τ를 Arrhenius 형태로 분석하여 50 mol%의 TrFE를 가진 공중합체가 72 mol%의 TrFE를 가진 공중합체보다 활성화 에너지가 더 큼을 알 수 있었다. 이를 통해 50 mol%의 TrFE를 가진 공중합체가 더 안정적임을 알 수 있었다.

이 강유전성 고분자에 대한 제2차 비선형 광학 특성 실험을 통해 쌍극자의 시간적, 열적 안정성을 향상시켜 강유전성 고분자의 압전특성 및 초전특성을 개선시킬 수 있어 보다 우수한 압전 및 초전소자를 개발하는데 도움을 줄 수 있다. 뿐만 아니라 극화에 따른 분극의 완화현상을 고찰하여 미시적 쌍극자의 동역학을 이해하여 비선형 광학 특성이 우수한 다른 고분자의 시간적, 열적 안정성을 개선하는데 도움을 주어 광전자 기술(광통신, 광메모리, 광모듈, 광자기 디스크 등)에 많은 응용이 기대된다.

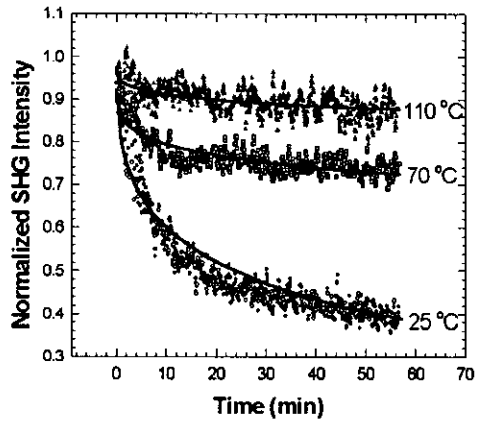

그림 1 여러 극화 온도에서 극화시킨 80/20 wt% PVDF/PMMA 혼합체의 완화 현상

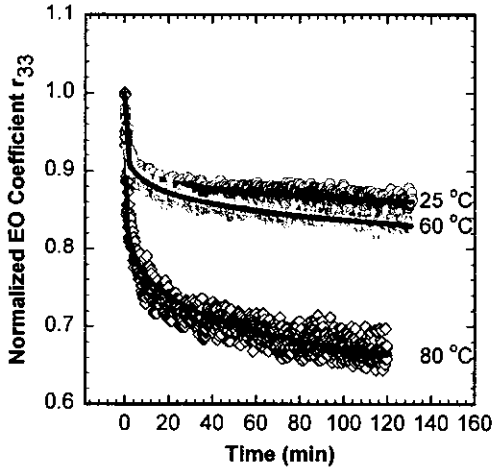

그림 2 50/50 mol% P(VDF-TrFE) 공중합체의 완화 현상