

Efecto de los defectos de películas delgadas del polímero electro-óptico en la conductividad

Oscar Flores Ramírez y Nikolai Korneev

Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica

A.P. 51 y 216. Puebla, Pue. C.P. 72000, Mex.

(Recibido: 26 de octubre de 2004; Aceptado: 22 de febrero de 2005)

En este artículo, investigamos los efectos producidos por los defectos de las películas delgadas del polímero electro-óptico después de su preparación. Observamos que la conductividad y la fotoconductividad son fuertemente afectadas por estos defectos existentes en las películas. Con electrodos de cinta de carbón, el voltaje de ruptura de la película se puede mejorar significativamente.

Palabras clave: Polímeros; Efecto electro-óptico; Hiperpolarizabilidad; Películas delgadas

In this paper, we investigate the effects produced by the defects of the thin film of the electro-optical polymer which are formed at the stage of film preparation. We observed that the conductivity and the photoconductivity is strongly affected by these defects. With coal ribbon electrodes, the breakdown field for the film could be improved significantly.

Keywords: Polymers; Electro-optical effects; Hiperpolarizability; Thin films

1. Introducción

Recientemente los polímeros electro-ópticos reciben mucha atención como posibles materiales para modulación y commutación de luz en dispositivos electro-ópticos, debido a su respuesta electrónica ultra rápida (ancho de banda de modulación ≥ 60 GHz.), su coeficiente electro-óptico lineal relativamente grande ($r_{33} \geq 30$ pm/v a 1300 nm, y r_{33} de 44 pm/V a 1550nm [2]), y su técnica de procesamiento simple [1]. La técnica de preparación utilizada, es la de depósito sobre el sustrato en rotación (mediante fuerzas centrífugas) la cual permite preparar las muestras del tipo de película con el espesor alrededor de un micrómetro [2, 3].

Los polímeros con cadenas laterales basados en cromóforos de azobenzeno son conocidos como polímeros fotosensibles debido a que ellos muestran una birrefringencia Δn inducida por luz, que es la propiedad de interés para el almacenamiento de datos ópticos [2, 3, 5, 6, 7].

En estos materiales el efecto electro-óptico es determinado por la hiperpolarizabilidad molecular en los cromóforos ópticos no lineales [1]. La respuesta electro-óptica lineal en estos materiales usualmente se logra alineando los dipolos de los cromóforos con el campo eléctrico alto [2, 3]. Para ello, el polímero es calentado sobre la temperatura de transición del vidrio y enfriado después con un campo eléctrico externo aplicado (el proceso llamado polarización) [1, 2]. La mayor dificultad en la polarización es el riesgo de la ruptura eléctrica del material causada por los defectos de las películas, así como por el incremento de la conductividad del polímero para las temperaturas arriba de la transición del vidrio [1, 3]. Además, durante la operación los materiales deben soportar los voltajes necesarios para su funcionamiento.

Por ello la conductividad de las películas es muy importante.

2. Materiales y métodos experimentales

El polímero bajo investigación es un copolímero con cadena lateral, constituido por dos unidades de monómeros diferentes [2, 3]. Las estructuras químicas de las unidades de los monómeros se muestran en la Figura 1. El contenido típico de la unidad funcional de un cromóforo de cadena lateral es de 30% mol. Después de la polimerización, el material es disuelto en tetrahidrofurano y depositado mediante fuerzas centrífugas sobre un sustrato de vidrio cubierto por un electrodo de óxido de estaño indio (ITO) o de oro. Como resultado tenemos la película del polímero que es secado en un horno a 80°C por dos horas [2, 3]. La muestra es amorfa y presenta muy buena calidad óptica. Típicamente el espesor de la muestra varía en un rango 0.5 – 1.5 μ m.

Después el segundo electrodo (una película de oro de 80 nm) es evaporado sobre el polímero. El área del electrodo es típicamente de 2 cm^2 .

En algunos casos se depositaron contactos múltiples de 2mm de ancho sobre la misma muestra. En el electrodo de ITO también se pueden definir pistas, tal que la corriente se puede medir en cada estructura vertical oro-ITO. Otra opción es usar películas de contacto de carbón como un electrodo superior. Estas películas se colocan sobre la superficie libre del polímero.

Se realizaron las mediciones de conductividad aplicando un voltaje sobre una resistencia de 20 $\text{M}\Omega$ y midiendo con un voltmetro de alta impedancia (mayor a 1 $\text{G}\Omega$). La muestra se conservó a una temperatura fija por medio de un calentador eléctrico. La excitación para los estudios de la

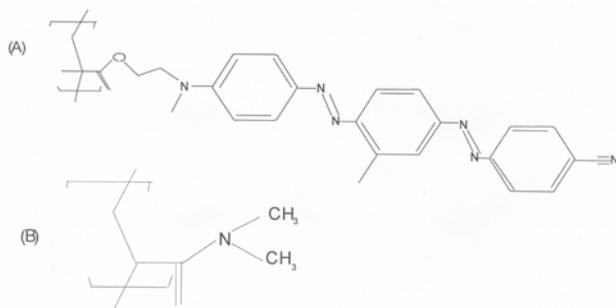


Figura 1. Estructura química del polímero investigado. (A) Monómero con cromóforo, (B) Sin cromóforo. La proporción de los monómeros (A)/(B) es 30/70 en la muestra investigada.

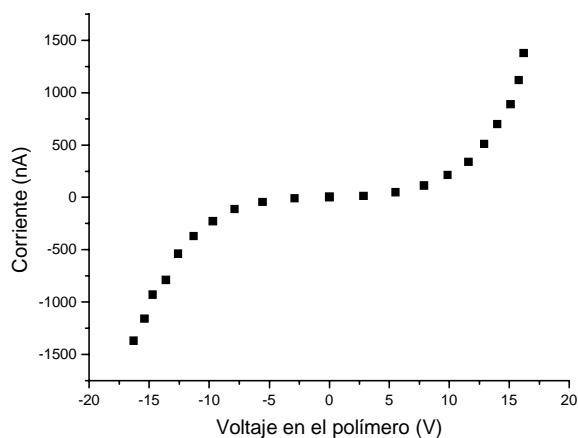


Figura 2. Relación típica voltaje contra corriente detectada en el polímero con el electrodo superior de oro.

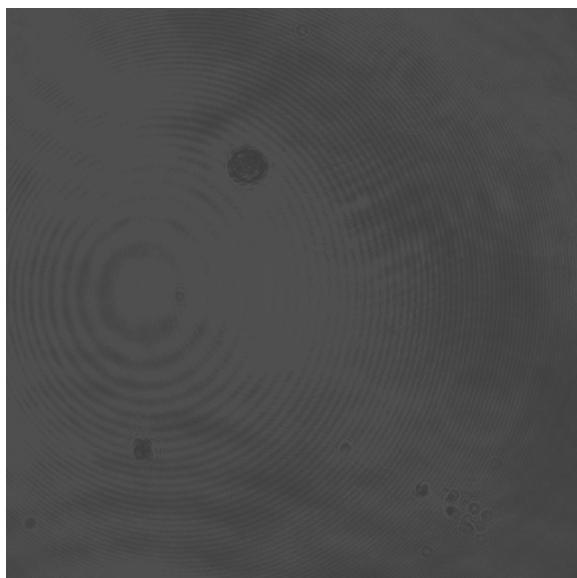


Figura 3. Fotografía de la muestra con microscopía confocal.

fotoconductividad fue realizada con un láser de estado sólido doblado en frecuencia (532 nm, potencia >100mW) [2].

Las películas se investigaron también con el microscopio confocal y el microscopio de fuerza atómica, así como iluminándolas con el haz enfocado del mismo láser, que se utilizó para los estudios de fotoconductividad.

Se investigaron varias decenas de muestras con diferentes razones de proporción de monómeros. Las curvas características de corriente-voltaje en estas películas muestran una amplia variación de una muestra a otra. Si se depositan varios electrodos de oro sobre una sola muestra, existen grandes variaciones entre el comportamiento de estos electrodos. En particular, algunos de los contactos son cortocircuitados. A continuación reportamos el comportamiento típico de un contacto que desde el inicio muestra una resistencia grande. Para los electrodos de cinta de carbón las características para diferentes muestras de la misma razón de proporción de los monómeros varían en un rango de 20%.

3. Resultados experimentales

Las muestras preparadas con el electrodo superior de oro tienen umbrales bajos de ruptura cuando se aplica el voltaje externo. El rango típico del voltaje que produce la ruptura es de 10-20V, como se observa en la Fig. 2. La curva característica voltaje-corriente muestra una respuesta similar a la de un diodo Schottky [1]. Usualmente la curva de respuesta no es completamente simétrica, el grado de asimetría varía de una muestra a otra.

El voltaje de ruptura varía de una manera aleatoria, de una película a otra, y usualmente ocurre por debajo de 20V. La película dañada puede ser curada aislando una región pequeña con el defecto.

El estudio microscópico revela los siguientes resultados:

- Existen los defectos circulares con el tamaño variando desde menos de un micrómetro hasta unos 20-30 μm , como se observa en la Fig. 3. La apariencia de estos defectos en el microscopio depende del modo de observación. En un microscopio con iluminación por transmisión, los defectos se observan como puntos brillantes sobre el fondo oscuro. Si se utilizan otros modos de iluminación, la apariencia varía.
- En un microscopio confocal se observa que el tamaño visible del defecto disminuye cuando se realiza un barrido para las capas más profundas de la muestra. En un microscopio de fuerza atómica se distinguen los defectos del tamaño de 50-100 nm de diámetro con profundidades de unos 10-30 nm, muy similares a los que se observan en otra escala con un microscopio óptico. Hay que notar, que el área investigada simultáneamente por un microscopio de fuerza atómica es de 5 μm X 5 μm , lo que dificulta encontrar los defectos más grandes, como se muestra en la Fig. 4.

La combinación de los datos de estas observaciones sugiere que existen unos defectos superficiales microscópicos circulares distribuidos con unas distancias grandes entre

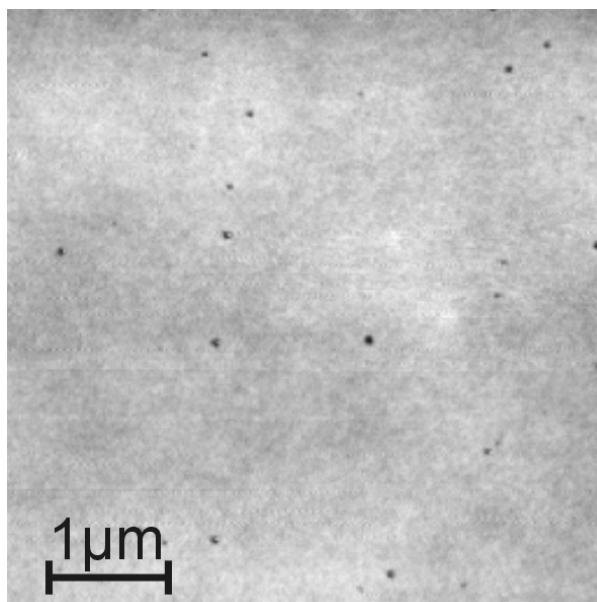


Figura 4. Imagen de la muestra con microscopía de fuerza atómica.

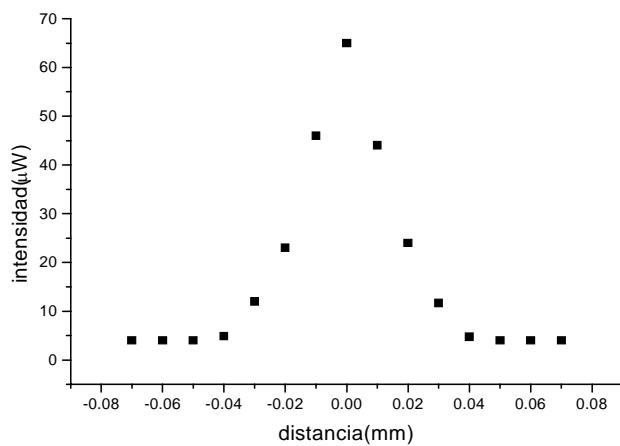


Figura 5. Barrido de un defecto circular. La estimación del diámetro promedio es de 36 μm .

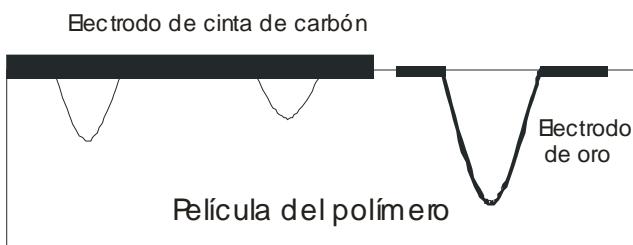


Figura 6. Esquema de la superficie del polímero con un electrodo de oro (derecha) y un electrodo de cinta de carbón (izquierda). El electrodo de oro se deposita en los defectos, el otro no, lo que produce mejor resistencia al voltaje para el electrodo de carbón.

ellos comparando con su diámetro [1].

Dichos defectos existen en diferentes escalas de tamaño desde unos 20-30 μm hasta 50 nm. Los datos de microscopía confocal y de fuerza atómica demuestran que los defectos son regiones donde el grosor de la película se reduce.

Como la apariencia de los defectos en el microscopio varía dependiendo del modo de observación e iluminación, para demostrar que los defectos grandes realmente son agujeros en la película, se barrieron los defectos grandes con un haz de láser enfocado con un objetivo microscópico y una montura con tornillo micrométrico. Para la longitud de onda del láser empleado, la transmitancia de la película con espesor normal es aproximadamente 3 %. Un barrido típico se presenta en la Fig. 5. Se aprecia que la mayor intensidad de luz pasa por el defecto, lo que confirma que es un agujero.

Para evitar la influencia de los defectos se propuso emplear otro tipo de contacto, la cinta conductora de carbón, como se observa en la Fig. 6. La cinta tiene una lámina adhesiva que produce el contacto uniforme con la superficie, por otro lado, la cinta no penetra los defectos.

Se hicieron las mediciones con electrodos de cinta de carbón en una parte de la muestra y con electrodos de oro en otra parte de la muestra. Las medidas en la misma muestra que tiene electrodos de cinta conductora y de oro, demuestran que la fotoconductividad para la cinta es 1.5-2 veces más pequeña que para el oro, para la longitud de onda de 532 nm. La conductividad oscura para el electrodo de cinta, para voltajes pequeños, es comparable a la conductividad oscura de los electrodos de oro. El uso de la cinta de carbón mejora notablemente el voltaje de ruptura [1]. El voltaje necesario para que ocurra la ruptura de la película con electrodo de oro es 10-20V. El electrodo de cinta soporta rangos de voltaje de hasta 100-150V a temperatura ambiente, así como a una temperatura próxima a la de transición del vidrio (100°C). Típicamente el electrodo de oro desarrolla una ruptura muy rápida, para los electrodos de cinta la conductividad crece lentamente durante unos minutos antes de que ocurra la ruptura [1]. La característica típica de la curva corriente-voltaje de la muestra con electrodo de cinta, a diferentes temperaturas con /sin iluminación se presenta en la Fig. 7.

4. Discusión

Los resultados experimentales demuestran que la gran variación en las mediciones y los pequeños voltajes de ruptura para las películas con electrodos de oro dependen de los defectos microscópicos en forma de agujeros que se forman en el momento de la preparación de película. Los defectos que afectan la conductividad con más fuerza son los más grandes, con el diámetro típico en el rango 10-100 micrómetros. Estos defectos pueden llegar casi al otro electrodo de la película. Como los defectos grandes son pocos (típicamente menos de 10 por película según la inspección microscópica) la variación estadística de las

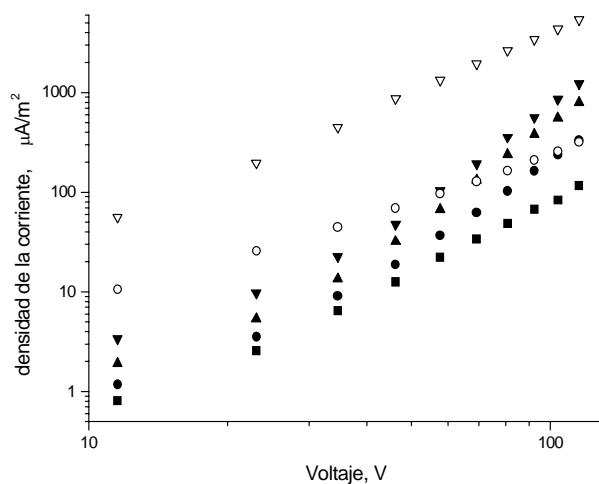


Figura 7. La conductividad de la película con 20% de contenido de cromóforos. El espesor de la película es 1,2 μm . Los símbolos llenos corresponden a la conductividad oscura, los símbolos vacíos a la fotoconductividad. Las temperaturas son 22° C, 37° C, 51° C y 60° C (graficados en orden ascendente) para la conductividad oscura y 22°C y 60°C para la fotoconductividad.

propiedades eléctricas de las películas con electrodos de oro es muy grande, así como la variación entre diferentes electrodos depositados sobre la misma película. Los electrodos de cinta de carbon mejoran el comportamiento de una manera radical. En particular, para dos diferentes electrodos de cinta sobre la misma película el comportamiento es casi idéntico.

La curva característica corriente-voltaje para un electrodo metálico depositado sobre la película es fuertemente no lineal [3]. La asimetría débil de la curva con electrodos diferentes (ITO y cinta) probablemente indica que las corrientes son limitadas por el volumen y no por el contacto.

Para la temperatura ambiente y el voltaje en el rango de 10-100 V la conductividad es razonablemente descrita con la fórmula de la conducción limitada por la carga espacial [1, 8]:

$$j = \frac{9}{8} \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \mu V^2}{L^3} \quad (1)$$

donde j es la densidad de corriente, ε_0 es la permitividad en el vacío, ε es la constante dieléctrica, μ es la movilidad del portador, V es el voltaje aplicado, y L es el espesor de la película. En este rango de voltaje, la corriente es proporcional al cuadrado del voltaje. Para voltajes por abajo de 10 V la curva corriente-voltaje es casi lineal.

De la ecuación (1) podemos estimar el valor de la movilidad del portador de carga; para $V = 90$ V tenemos una $j = 0.0034 \text{ A/m}^2$, $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$, $\varepsilon = 4$ [3, 4], $L = 1.5 \mu\text{m}$. Obteniendo una $\mu = 3.6 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{Vs}$.

La movilidad obtenida es pequeña en comparación con los datos para los polímeros conjugados, especialmente

diseñados para ser buenos conductores, en los cuales la movilidad llega hasta $10^{-5} \text{ m}^2/\text{Vs}$, pero normalmente es por debajo de $10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ [9]. Para aplicaciones electro-ópticas la conductividad debe ser pequeña, para limitar la ruptura de las muestras en condiciones de alto campo eléctrico aplicado.

Para temperaturas elevadas, desviaciones más fuertes de la ecuación (1) son observadas (Figura 7). Las muestras son fotoconductivas para ambas longitudes de onda 633 y 532 nm. La iluminación con longitud de onda de 532 nm y una intensidad de 5 mW/cm^2 da por resultado un incremento abrupto en la conductividad y un cambio de la curva corriente-voltaje. No obstante, para unos casos la dependencia es todavía descrita por la ecuación (1) aunque ésta más bien parece ser una compensación de diferentes factores adicionales. La conductividad oscura y la fotoconductividad crecen casi exponencialmente con la temperatura para el rango investigado 22-60° C. El factor exponencial de la conductividad oscura y la fotoconductividad es dependiente del voltaje aplicado. Las muestras con contenidos de cromóforos de 20 a 100% no muestran gran diferencia en la conductividad oscura. La fotoconductividad para luz verde, con fuerte absorción es también relativamente independiente del contenido de los cromóforos. La iluminación con luz roja, para la cual la absorción varía en el rango 20 % - 80 % dependiendo del contenido de cromóforos, da por resultado una fotoconductividad en correlación con la absorción que crece con el contenido de los cromóforos. La fotoconductividad es proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de la luz, en el rango de 1-15 mW/cm^2 .

5. Conclusiones

Hemos mostrado que los defectos microscópicos de un tipo especial de muestras definen la conducción de la corriente para películas de polímeros electro-ópticos preparados con el método de depósito sobre sustrato en rotación con electrodos metálicos evaporados. Probablemente los defectos se producen debido a la evaporación de gotas de solvente. Con los métodos de microscopía y de barrido con láser pudimos corroborar el tamaño de los defectos circulares y demostrar que son agujeros. Con electrodos de cinta de carbón, el comportamiento de la conductividad se aproxima a las corrientes limitadas por la carga espacial, y los voltajes de ruptura se pueden mejorar substancialmente. Los electrodos de cinta de carbón no son aptos para dispositivos reales, pero nuestros resultados muestran que una lámina tipo bufer (por ejemplo hecha con otro plástico) que cubre los defectos y los aísla eléctricamente debe mejorar el comportamiento de las películas en el proceso de polarización y durante el funcionamiento del dispositivo. Los resultados obtenidos muestran que los electrodos adecuados pueden mejorar sustancialmente el comportamiento de los dispositivos, incrementando 10 veces el voltaje de ruptura eléctrica.

Agradecimientos

Oscar Flores Ramírez agradece al CONACYT por el apoyo económico a través de la beca crédito 136575.

Referencias

- [1] Robert Blum, Martín Sprave, Jurgen Sablotny, and Manfred Eich J. Opt. Soc. Am. B. **15**, 318 (1998).
- [2] Ralph P. Bertram, Elisabeth Soergel, Holger Blank, Nils Benter, and Karsten Buse. Rainer Hagen and Serguei G. Kostromine J. Appl. Phys. **94**, **9**, 6208 (2003).
- [3] N. Korneev and O. Flores Ramírez, R. P. Bertram, N. Benter, E. Soergel and K. Buse, R. Hagen and S. G. Kostromine, J. Appl. Phys. **92**, **4**, 1 (2002).
- [4] H. G. Elias, Makromoleküle (Hutig & Wepf, Basel, 1981).
- [5] T. Todorov, L. Nikolova, and N. Tomova, Appl. Opt. **23**, 4309 (1984).
- [6] S. Zilker, T. Bieringer, D. Haarer, R. Stein, J. Van Egmond, and S. Kostromine, Adv. Mater. **10**, 855 (1998).
- [7] R. Hagen and T. Bieringer, Adv. Mater. **13**, 1805 (2001).
- [8] K. Singer, M. Kuzyk, W. Holland, J. Sohn, S. Lalama, R. Comizzoli, H. Katz, and M. Schilling, Appl. Phys. Lett. **53**, 1800 (1988).
- [9] M.D.Austin, S.Y.Chou, Appl.Phys.Lett., **81**, 4431(2002).