

Caracterización de los polímeros fotorrefractivos basados en poly(N-vinylcarbazole) mediante técnicas de las rejillas dinámicas

V. Camacho Pernas*, R. Ramos García, S. Stepanov, S. Mansurova
Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica. A.P. 51 y 216, Puebla México.
 R. Bittner, K. Meerholz
Chemistry Department, University of Munich Butenandtstr. 11, Munich, 81369, Germany
 *Becario CONACyT

Se presentan los resultados de caracterización de los polímeros fotorrefractivos (FR) basados en PVK (poly(N-vinylcarbazole)) por medio de las técnicas de las rejillas dinámicas. Las técnicas aplicadas fueron la mezcla de dos ondas (TWM por sus siglas en inglés) modulada en fase y la detección de corrientes alternas basadas en el efecto de fuerza foto-electromotriz (P-EMF por sus siglas en inglés) de estado no estacionario. En ambas técnicas el material fue iluminado por una rejilla dinámica de luz, i.e. por un patrón de interferencia oscilante. La técnica de TWM detecta la intensidad del haz difractado de la rejilla del índice de refracción formada en el material y permite evaluar amplitud y la fase de la rejilla del campo de carga espacial. La técnica de P-EMF utiliza la detección de corriente alterna que se forma debido a la interacción de la rejilla de fotoconductividad y la rejilla del campo de carga espacial. Esta técnica permite determinar el tiempo de vida de portadores mayoritarios y el tiempo de relajación dieléctrica.

Keywords: Efecto fotorrefractivo; Polímero fotorrefractivo; Fuerza foto-electromotriz

1. Introducción

En los últimos años el grabado holográfico en polímeros fotorrefractivos ha sido estudiado intensivamente [1]. Eficiencias de difracción $\eta \sim 100\%$, ganancias $\Gamma \sim 200 \text{ cm}^{-1}$, y tiempo de grabado característico de $\tau_{sc} \sim 100 \text{ mseg.}$, son comunes ahora para polímeros fotorrefractivos [2]. Se sabe que el efecto fotorrefractivo involucra tres pasos básicos: generación y transporte de carga, formación de la rejilla de campo espacial, formación de la rejilla del índice de refracción debido al efecto electroóptico. Los modelos físicos desarrollados para cristales FR [3] han sido utilizados, generalmente, para la descripción del efecto FR en polímeros, la cual es una muy buena aproximación. No obstante, la física del campo de carga espacial (E_{sc}) para polímeros difiere del cristal por un amplio conjunto de características importantes. Primero, debido a la inherente ausencia del centro de inversión, la aplicación de un alto campo externo dc (E_0), es requerida para romper la simetría del mismo [2]. Segundo, la fuerte dependencia de E_0 aplicado del mecanismo de atrapamiento y de conducción en polímeros FR y prácticamente todos los parámetros relacionados tales como: razón de generación de portadores de carga g , la movilidad μ , el coeficiente de difusión D y probablemente la razón D/μ . En el presente reporte se utilizaron simultáneamente dos técnicas experimentales: TWM y P-EMF de estado no estacionario en la configuración de reflexión, para la caracterización de la formación de la rejilla de campo de carga espacial (E_{sc}) en polímeros FR basado en PVK. La configuración experimental propuesta puede ser usada para investigación de las componentes desplazadas y no desplazadas de la rejilla de carga espacial FR.

2.1 descripción de la técnica twm

La caracterización experimental TWM es esquematizada en la Fig. 1. Un par de haces (S y R) interfieren en la muestra creando una rejilla de fase fotorrefractiva. Uno

de los haces es modulado en fase a la frecuencia $\tilde{\Omega}$ Como resultado de la interferencia periódica entre el haz transmitido y el haz difractado en el detector es posible detectar una señal [4] en el armónico fundamental (a la frecuencia $\tilde{\Omega}$) y otra en el segundo armónico (a la frecuencia $2\tilde{\Omega}$)

Las amplitudes de las señales están relacionadas con las componentes no desplazadas (tipo deriva y amplitud $\Delta n'$) y desplazadas (tipo difusión y amplitud $\Delta n''$) de la rejilla fotorrefractiva de fase, respectivamente, por medio de la ecuación 1:

$$\begin{aligned} U_d^\Omega / U^0 &\approx \left(\frac{2\pi\Delta n' d}{\lambda} \right) J_0(\Delta) J_1(\Delta), \\ U_d^{2\Omega} / U^0 &\approx \left(\frac{2\pi\Delta n'' d}{\lambda} \right) J_0(\Delta) J_2(\Delta) \end{aligned} \quad (1)$$

Donde λ es la longitud de onda, d es el grosor de la muestra, Δ es la amplitud de modulación de fase y J_i es la función de Bessel del orden $i = 0, 1, 2$. Note que estas ecuaciones son válidas para bajas eficiencias de difracción $\eta \ll 1$ y alta frecuencia de modulación $\tilde{\Omega} \gg \tau_{di}^{-1}$, donde τ_{di} es el tiempo de formación de la rejilla. En nuestros experimentos las intensidades de los haces S y R en la fig. 2 son iguales. Con estos experimentos los valores absolutos de las señales de las componentes no desplazadas y desplazadas en la rejilla de fase, pueden ser determinadas directamente. Note que $\Delta n' = (n^3/2) E_{sc}'$ y $\Delta n'' = (n^3/2) E_{sc}''$ donde n es el índice de refracción promedio de la película polimérica FR y r es el coeficiente electro-óptico lineal efectivo.

2.2 descripción de la técnica p-emf

El efecto de P-EMF consiste en la generación de una corriente periódica no estacionaria que aparece como un resultado de la interacción de una rejilla relativamente estable del campo eléctrico $E_{sc}(x)$ y de un patrón oscilante de fotoconductividad $\sigma(x,t)$ [3]. Cuando la

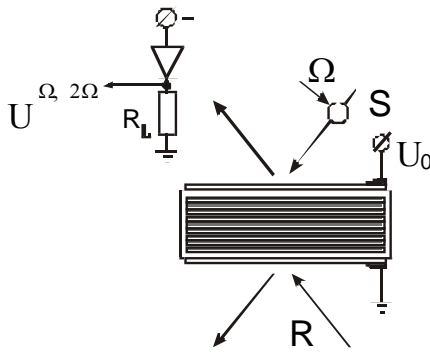


Figura 1. Configuración experimental por la observación de TWM de modulación de fase periódica del haz.

muestra se ilumina con luz espacialmente inhomogénea, por ejemplo un patrón de interferencia producido por ondas planas, en las zonas brillantes se produce un exceso de portadores de carga en las franjas brillantes (por lo tanto una variación espacial en la fotoconductividad $\sigma(x,t)$). Los portadores fotoexcitados se mueven a las franjas oscuras por difusión o drift bajo un campo eléctrico, donde estas se recombinan con impurezas. Esta redistribución de cargas resulta en la variación espacial del campo de carga $E_{sc}(x)$. Si el transporte de carga es dominado por difusión, el campo de carga espacial y el patrón de fotoconductividad estarán desfasados $\pi/2$ y por lo tanto no circula corriente a través de la muestra en estado estacionario. Si ahora el patrón de fotoconductividad se desplaza hacia la izquierda o a la derecha por $\pi/2$ en una escala de tiempo mucho menor que el tiempo de formación de la rejilla, entonces es posible la aparición de una corriente. Sin embargo, conforme el tiempo pasa el campo de carga espacial se desfaza $\pi/2$ otra vez y la corriente caerá a cero otra vez. Así, es posible generar una corriente alterna (AC) a la misma frecuencia de modulación.

El sistema experimental para la observación del efecto P-EMF (Fig.2). Cuando se aplica un campo eléctrico a la muestra, es posible también generar una señal de P-EMF que oscila al segundo armónico de modulación.

Las densidades de corriente del fundamental y del segundo armónico en presencia de un campo eléctrico y para $\Omega \gg \tau_{di}^{-1}$ para un fotoconductor monopolares son [5]:

$$j^\Omega \approx \sigma_0 E_0 \left\{ \frac{\frac{E_{sc}''}{E_0} (1 + K^2 L_D^2) - \frac{E_{sc}'}{E_0} K L_0}{(1 + K^2 L_D^2)^2 + K^2 L_0^2} \right\} J_0(\Delta) J_1(\Delta), \quad (2)$$

$$j^{2\Omega} \approx \sigma_0 E_0 \left\{ \frac{\frac{E_{sc}'}{E_0} (1 + K^2 L_D^2) + \frac{E_{sc}''}{E_0} K L_0}{(1 + K^2 L_D^2)^2 + K^2 L_0^2} \right\} J_0(\Delta) J_2(\Delta)$$

donde $K = 2\pi/\Lambda$ es la frecuencia espacial (Λ es el periodo espacial) $L_D = \sqrt{D\tau}$ longitud de difusión de los portadores fotogenerados, $L_0 = \mu\tau E_0$ longitud de deriva, E_0 es el campo externo dc aplicado, E_{sc}' campo de carga

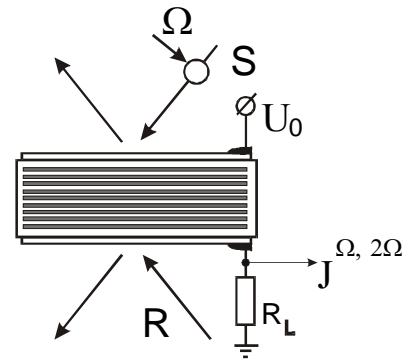


Figura 2. Configuración experimental por la observación del efecto P-EMF (RL es la resistencia de carga y $U_0 = E_0 d$ es el voltaje externo de aplicado).

espacial de la rejilla no desplazada y E_{sc}'' campo de carga espacial de la rejilla desplazada.

3. Procedimientos experimentales y resultados

En calidad de fuente de luz se utilizó un láser He-Ne ($\lambda=633\text{nm}$) con polarización-p de 20 mW de potencia. Un espejo montado en una bocina proporciona la modulación de fase. En nuestras investigaciones utilizamos el polímero DMNPAA:PVK:ECZ:TNF (5:44:50:1)% wt. La película polimérica se colocó entre dos placas de vidrio cuyas caras internas se recubrieron con electrodos semitransparentes de ITO. El grosor de las películas poliméricas fue de 100nm . Un campo eléctrico fue aplicado a la muestra.

3.1 Mediciones en configuración de TWM

La dependencia del campo de carga espacial en función del campo externo E_0 para la rejilla no desplazada (Ω y desplazada (U^Ω se muestran en la Fig. 3a y 3b, respectivamente. Las señales están normalizadas al campo eléctrico aplicado para eliminar la dependencia del campo del coeficiente electro-óptico. Ambas figuras demuestran que no hay saturación de trampas incluso para $E_0 = 50\text{ V}/\mu\text{m}$. La componente desplazada de la rejilla de E_{sc} no depende de la orientación de E_0 , además se observó que E_{sc} crece rápidamente con E_0 de la forma $E_{sc}' \propto U^{2\Omega}/E^0 \propto |E_0|$. Note que este comportamiento es muy inusual para cristales FR. En cristales tal dependencia E_{sc} , es primero dominado por el campo de difusión, pero conforme el campo aplicado crece de manera cuadrática ($\propto E_0^2$) hasta que eventualmente se llega al campo de saturación E_q . El campo aplicado en nuestros experimentos siempre fue considerablemente mayor que el campo de difusión máximo ($E_D \propto$ igual $0.08\text{ V}/\text{mm}$) para un espaciado $\Lambda = 0.2\text{ mm}$. Por esta razón la dependencia de E_{sc} se esperaba cuadrática desde campos pequeños seguido de saturación cuando la densidad efectiva (N_{eff}) de impurezas es constante. Tal dependencia ha sido atribuida a la dependencia del campo de N_{eff} [6]. La rejilla desplazada se esperaba que fuese muy pequeña comparada con la parte no desplazada dado que el campo de difusión es pequeño, sin embargo encontramos que ambas son de la misma magnitud, lo que indica la presencia de algún mecanismo

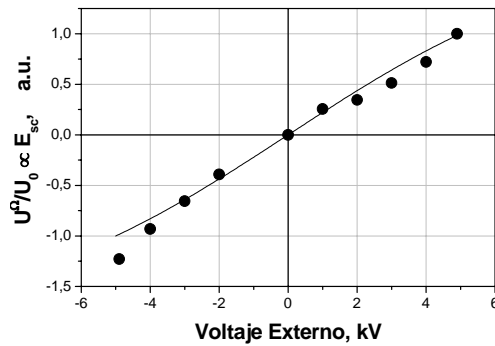


Figura 3a

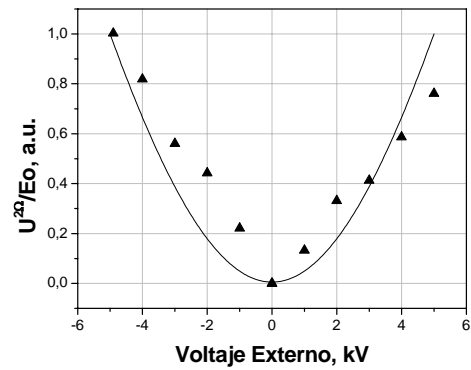


Figura 3b

Figura 3. Dependencia experimental de la señal TWM. Componente FR normalizada a E_0 , la línea sólida representa la aproximación lineal, a) armónico fundamental b) segundo armónico.

de realce del proceso de difusión dependiente del campo. La amplitud de la rejilla no desplazada (U^0) se escala linealmente con el campo tal como lo predice la teoría.

3.2 Mediciones en configuración de P-EMF.

La señal de P-EMF para dos diferentes intensidades en función de la frecuencia de modulación de fase se muestra en la Fig.4. Dos frecuencias características de corte se pueden observar. La primera ($\Omega'/2\pi = 0.06\text{Hz}$ a 12 mW/cm^2 y $\Omega'/2\pi = 0.3\text{Hz}$ a 36mW/cm^2) esta asociada con el tiempo de relajación dielectrica o tiempo de formación de la rejilla (0.1 mseg., 0.17 mseg, respectivamente). La segunda ($\Omega''/2\pi = 20 \text{ Hz}$) es independiente de la intensidad de iluminación y esta asociada con el tiempo de relajación de la fotoconductividad o tiempo de recombinacion de los portadores en el polímero ($\tau=10\text{ms}$). Se puede observar que la amplitud máxima de la señal de P-EMF se escala linealmente con la intensidad. Este tipo de dependencias es característica para un fotoconductor monopolar con el tiempo de vida finito de los portadores.

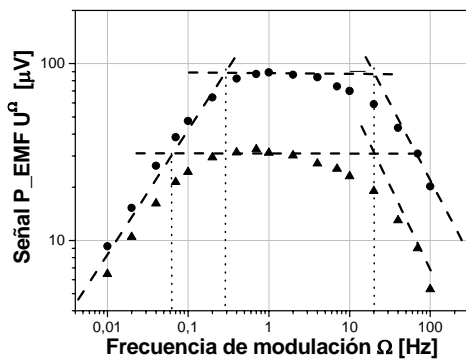


Figura 4. Medidas de la señal P-EMF en función de la frecuencia de modulación para dos intensidades (●) 36 mW/mm^2 y (▲) 12 mW/mm^2 . Las líneas son guías para observar solamente.

3.3 Mediciones de fotoconductividad

La figura 5 muestra la dependencia de fotoconductividad en función del campo aplicado. Se puede ver que esta depende del campo para $E_0 \leq 1\text{V}/\mu\text{m}$, tal como sucede en la mayoría de los materiales inorgánicos, mientras que para $E_0 > 1\text{V}/\mu\text{m}$, la fotoconductividad se incrementa cuadráticamente, en concordancia con la teoría de Onsager para disociación iónica aplicada a polímeros fotoconductores [9].

5. Conclusiones

Las técnicas de las rejillas dinámicas se aplicaron a los polímeros fotorrefractivos basados en PVK. Se utilizaron dos técnicas experimentales, TWM modulada en fase en configuración de autodifracción y P-EMF. Los datos experimentales muestran que la rejilla no desplazada (del tipo de deriva) de campo espacial crece linealmente con E_0 indicando que las trampas fotorrefractivas no han sido saturadas. En contraste, la rejilla desplazada (del tipo de difusión) de campo espacial no cambia de signo al invertir el signo del campo aplicado y también se escala linealmente con el campo, posiblemente como resultado

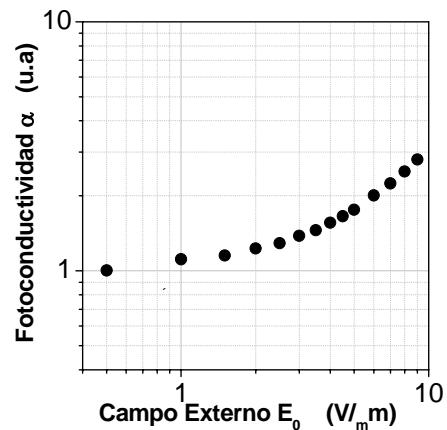


Figura 5. La fotocorriente es medida como un voltaje a través de la resistencia de carga $RL = 10 \text{ M}$, $P=36 \text{ W/mm}^2$ a $\lambda = 633\text{nm}$.

de la difusión anómala de portadores asistida por el campo externo.

De las mediciones de p-EMF el tiempo de relajación dieléctrica y el tiempo de vida de los portadores fueron estimados.

Referencias

- [1] I. S. Ducharme, J.C.Scott, R.J.Tweig, and W.E. Moerner, *Phys.Rev.Lett.* **66**, 1846, (1991).
- [2] B.Kippelin, K.Meerholz, and N.Peyghambarian, in *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, ed. by H.S.Nalwa and S.Miyata 465-513 (CRC Press, Boca Raton, 1997).
- [3] M.P.Petrov, S.I.Stepanov, and A.V.Khomenko *Photorefractive Crystals in Coherent Optics* (Springer, Berlin, 1991).
- [4] M.Gehrtz, J.Pinsl, and C.Braushle *Appl.Phys.B* **43**, 61, (1987).
- [5] G.S.Trofimov, S.I.Stepanov *Sov.Phys.Solid State*, **28**, 1559, (1986).
- [6] N.Kukhtarev, H.J. Cualfield, and T.Kukhtareva *Proc. SPIE* **2795**, 283, (1995).
- [7] D.P. West, M.D. Rahn, C. Im, and H. Bassler, *Chem.Phys. Lett.*, **326**, 407, (2000)
- [8] R.Richert, L.Pautmeier, and H.Bassler *Phys.Rev.Lett.* **63**, 547, (1989).
- [9] Onsager L. *Phys. Rev.*, **54**,554, (1938).