

Estudio de los mecanismos de conducción eléctrica en películas delgadas de PVB

Jesús G. Puente Córdova, Edgar Reyes Melo,
Beatriz López Walle
UANL, CIIDIT, FIME
jesus.puentecr@uanl.edu.mx

RESUMEN

El polivinil butiral (PVB) es un polímero que debido a sus propiedades reológicas, ópticas y de adherencia, se utiliza como elemento clave en la fabricación de vidrio laminado. Sin embargo, sus propiedades eléctricas también lo posicionan como un candidato importante para aplicaciones en las áreas de la ingeniería eléctrica, electrónica y/o mecatrónica. El carácter covalente y macromolecular de la estructura del PVB, le confiere una movilidad restringida a sus portadores de carga eléctrica. En este trabajo, a través de mediciones experimentales de $I(t)$ a temperatura y voltaje constantes, se caracterizaron los mecanismos de conducción eléctrica presentes en una película de PVB, para lo cual se describieron y utilizaron los modelos físicos necesarios pertinentes, que describen el movimiento de los portadores de carga eléctrica en la matriz polimérica. Estos resultados, son fundamentales para la optimización de la utilización del PVB como “electret”, material dieléctrico dotado de una carga eléctrica o momento dipolar “cuasi” permanente.

PALABRAS CLAVE

Polímero, polivinil butiral, dieléctricos, conducción eléctrica.

ABSTRACT

Polyvinyl butyral (PVB) is a polymer which, due to its rheological, optical and adhesion properties, is used as a key element in the manufacture of laminated glass. However, its electrical properties also position it as an important candidate for applications in the areas of electrical, electronics and mechatronics engineering. The covalent and macromolecular character of the structure of the PVB, confers a restricted mobility to its carriers of electric charge. In this work, the electrical conduction mechanisms present in a PVB film were characterized by experimental measurements of $I(t)$ at constant temperature and voltage, for which the relevant necessary physical models were described and used, describing the motion of the electric charge carriers in the polymer matrix. These results are fundamental for the optimization of the use of PVB as “electret”, a dielectric material with a quasi-permanent electric charge.

KEYWORDS

Polymer, polyvinyl butyral, dielectrics, electrical conduction.

INTRODUCCIÓN

El polivinil butiral o PVB es un polímero sintetizado a partir de la reacción del alcohol de polivinilo con butiraldehído, y la estructura resultante de su unidad repetitiva se esquematiza en la figura 1a. La diferencia, tanto en el tamaño como en la configuración electrónica de los átomos que conforman al PVB, inducen una distribución espacial asimétrica de sus portadores de carga eléctrica, de tal manera que a cada uno de los grupos químicos de las cadenas poliméricas se les asocia un dipolo eléctrico. La movilidad de estos grupos químicos (dipolos), por efecto de un estímulo aplicado, es de gran ayuda para la caracterización de la estructura polimérica. Por ejemplo, la aplicación de una radiación infrarroja produce desplazamientos oscilatorios específicos para cada tipo de grupo químico. La figura 1b muestra el espectro de infrarrojo (FTIR) obtenido para una muestra de PVB, en los que se identifican para cada grupo químico, los diferentes modos de vibración producidos.

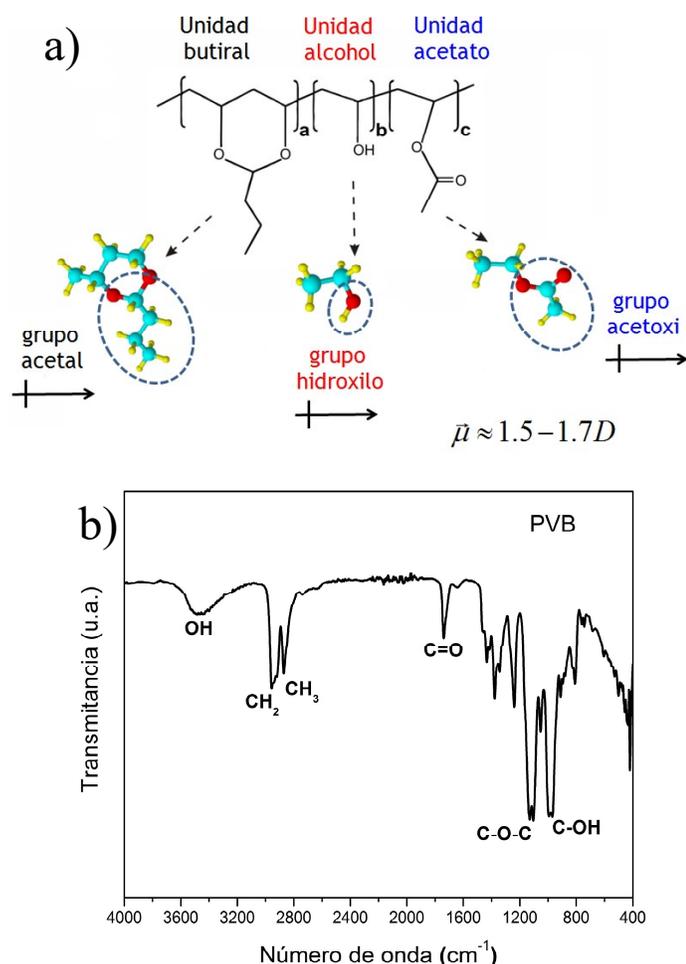


Fig. 1. a) Esquema de la unidad repetitiva del PVB y b) su espectro FTIR.

De lo anterior, es evidente que, la aplicación de un campo eléctrico constante, o variable, pero de menor frecuencia que la radiación IR, produce desplazamientos de los portadores de carga eléctrica (electrones, dipolos, cationes, aniones, huecos,

etc.), los cuales se manifiestan a través de corrientes eléctricas. En consecuencia, en una curva experimental $I(t)$, obtenida a voltaje y temperatura constantes, deben estar registradas las contribuciones individuales de cada uno de los desplazamientos de los portadores de carga eléctrica de la muestra. En este trabajo, se obtuvieron y analizaron curvas isotérmicas $I(t)$ a diferentes voltajes constantes, con la finalidad de identificar los mecanismos de conducción eléctrica que definen el comportamiento eléctrico del PVB. Se busca con este estudio, contribuir a la optimización de las películas delgadas de PVB, para su utilización como material aislante y/o como dieléctrico. Como aislante eléctrico, su función es impedir el paso de corriente eléctrica entre materiales conductores. Como dieléctrico, debe realizar la función de almacenar carga eléctrica, para lo cual es necesario caracterizar los fenómenos de polarización eléctrica y el de carga de espacio. En este sentido, los trabajos de investigación¹⁻⁵ son escasos para el PVB, quedando muchas interrogantes aún por resolver, principalmente, en lo que respecta al efecto de la carga de espacio sobre el desempeño del PVB, ya sea como aislante o como dieléctrico.

Como estrategia de estudio, en este trabajo se agruparon los mecanismos de conducción eléctrica que se pueden presentar en los polímeros, en dos grupos. El primero de ellos, corresponde a corrientes eléctricas que son función de la inyección de electrones en el polímero a través de la interfaz polímero-electrodo. El segundo grupo, corresponde a corrientes eléctricas asociadas a los movimientos de los portadores de carga eléctrica que se encuentran al interior o en el volumen de la muestra. Entre estos portadores de carga eléctrica, se encuentran principalmente los diferentes tipos de grupos químicos del PVB, representados cada uno de ellos por su momento dipolar eléctrico $\vec{\mu}$ (ver figura 1), y también se encuentran los aditivos, impurezas y posibles productos de degradación presentes en la muestra. Aunado a lo anterior, se deben tomar en cuenta también, a los electrones atrapados en la muestra, los cuales previamente debieron haber sido inyectados a través de la interfaz electrodo-polímero.

Los mecanismos de conducción controlados por el volumen pueden tener varios orígenes. En este sentido, la orientación de dipolos eléctricos (permanentes o inducidos) por efecto del campo eléctrico aplicado produce una corriente eléctrica que se puede medir experimentalmente. Paralelo a esto, cuando se dan las condiciones necesarias, la inyección de electrones también puede ser evaluada a través de una corriente eléctrica. Posterior a la inyección de electrones, estos pueden ser atrapados de dos maneras, produciéndose una acumulación de carga eléctrica en la muestra (carga de espacio). El primer tipo de atrapamiento se identifica como de tipo físico o trampas superficiales, y corresponden a cambios de los estados conformacionales del polímero, la energía asociada a este mecanismo de atrapamiento es de alrededor de 0.15 eV.^{6,7} El segundo mecanismo de atrapamiento se identifica como de tipo químico o trampas profundas, y se relaciona con la formación de radicales libres, entrecruzamiento químico, y/o ruptura de enlaces covalentes; la energía asociada a estas trampas se ha reportado como >1 eV. En la siguiente sección, se describen los modelos físicos que definen a los diferentes mecanismos de conducción posibles que puede presentar el PVB.

MECANISMOS DE CONDUCCIÓN ELÉCTRICA EN POLÍMEROS

Un polímero libre de imperfecciones e impurezas, no tiene electrones libres que puedan manifestar una corriente electrónica. Sin embargo, si puede manifestar corrientes eléctricas del orden de los pico-amperes, la cual es función de la estructura, la temperatura y del campo aplicado. De acuerdo con la teoría de bandas energéticas,^{6,8} los polímeros tienen una energía de banda prohibida (E_g) superior a los 5 eV, pero no explica el origen de las corrientes eléctricas producidas. Por lo tanto, para describir los mecanismos de conducción de los polímeros, se deben tomar en cuenta, además de la estructura atómica, también el tipo y la densidad de trampas presentes. En este sentido, varios autores han modificado la teoría de bandas energéticas para adaptarla al estudio del comportamiento eléctrico de los polímeros.⁸⁻¹⁰

La teoría de bandas energéticas, establece que para una red cristalina de material aislante o semiconductor, el campo eléctrico producido por los electrones de átomos vecinos modifica los niveles energéticos de los electrones de los átomos que constituyen sus alrededores, en acorde con el principio de exclusión de Pauli, lo que produce niveles discretos de energía muy próximos pero diferentes, dando origen a bandas de energía, y las separaciones entre dichas bandas corresponden a zonas o bandas prohibidas.⁶ Como se mencionó anteriormente, esta teoría no predice de manera satisfactoria el comportamiento eléctrico de los polímeros, entre otras razones, porque los polímeros no pueden cristalizar en un 100%, existiendo casos también en que los polímeros son amorfos. Consecuencia de este estado amorfo, las fronteras entre la banda de valencia, la banda prohibida y la banda de conducción no están perfectamente definidas (ver figura 2), y se han determinado experimentalmente “estados energéticos” que corresponden a zonas dentro de lo que se supone es una banda prohibida. Estos “estados energéticos”, que pueden estar ocupados o vacíos por portadores de carga eléctrica (electrones o huecos), se identifican como “estados localizados” porque son energéticamente distintos de sus vecinos más cercanos, y también se les conoce con el nombre de estados de Anderson, en honor a P. W. Anderson, quien fue el primero en sugerir que la “localización de electrones” es posible en un potencial no periódico o amorfo.⁹ Estos estados localizados corresponden a las “trampas” anteriormente mencionadas, y corresponden a pozos de energía potencial, que como se mencionó anteriormente pueden ser de naturaleza física o química. En la figura 2 se esquematizan estos pozos de potencial $U(x)$ para un sistema cristalino (potencial periódico) y uno amorfo (potencial no periódico), y a efecto

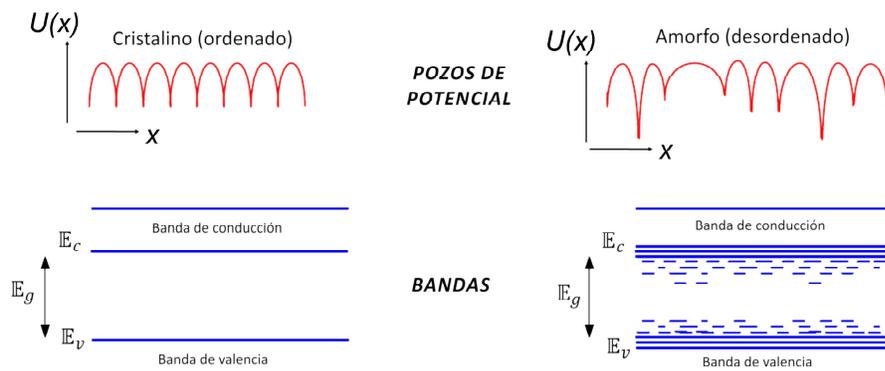


Fig. 2. Esquema de bandas energéticas en materiales poliméricos.

de comparación se muestran también las correspondientes bandas energéticas para un sistema cristalino y para un sistema amorfo, en este último se identifica una distribución de estados energéticos localizados.

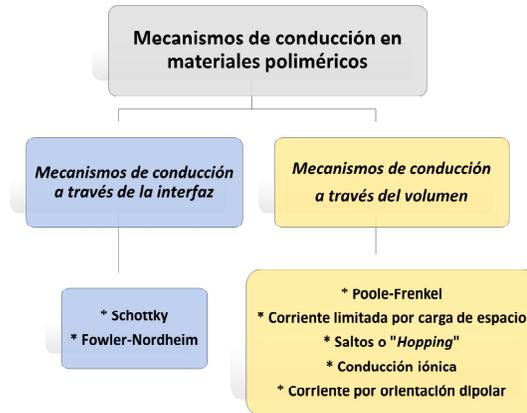


Fig. 3. Esquema de mecanismos de conducción en materiales poliméricos.

La movilidad de los portadores de carga eléctrica se restringe de manera importante cuando son atrapados, o dicho de otra manera cuando ocupan los estados energéticos localizados. La energía asociada al atrapamiento de portadores de carga eléctrica depende además de la temperatura y del campo eléctrico, también de la profundidad energética de las trampas respecto al nivel de Fermi, razón por la cual se clasifican, como “trampas superficiales” con energía de 0.1-0.5 eV y de naturaleza física o como “trampas profundas” con energía mayor a 1 eV y de naturaleza química.^{11,12} Tomando en cuenta lo anterior, en la figura 3 se muestra un esquema que enlista a los modelos físicos que son utilizados para describir los mecanismos de conducción en polímeros.

Para la utilización de estos modelos, es importante definir previamente, tanto la geometría de la muestra bajo estudio, como el protocolo utilizado para obtener las curvas experimentales de corriente. En este trabajo, la muestra de PVB utilizada tiene forma de película con un espesor x menor a 100 micrómetros, y debe estar colocada entre dos electrodos metálicos planos y paralelos. Tomando en cuenta lo anterior, la figura 4a, es un esquema que representa a las bandas energéticas del electrodo y del polímero, sin aplicación de campo eléctrico, la diferencia entre estas bandas, es una barrera de energía ϕ_0 , que a lo largo del espesor de la muestra es constante. Esta barrera ϕ_0 , es la que deben superar los portadores de carga eléctrica para ser inyectados al interior del polímero. Cuando se aplica un campo eléctrico uniforme, E , al polímero, la barrera de potencial de la figura 4a, cambia de forma a una barrera de potencial triangular, la cual está asociada a la energía potencial del electrón ($-qEx$) que todavía no es inyectado al polímero, ver la figura 4b. Una vez que un electrón es inyectado, se crea un hueco (carga eléctrica positiva) en el electrodo, y la fuerza de tipo Coulomb entre esta carga positiva y la carga negativa del electrón, produce una “fuerza imagen” que genera una diferencia de potencial, $V(x)$, ver figura 4c. De lo anterior se deduce que, la aplicación del campo eléctrico produce una reducción de la barrera de potencial, ver figura 4d, que es el resultado de la superposición de los efectos de las figuras 4b y 4c. Además de reducir la barrera de potencial, el campo eléctrico

aplicado, también orienta los dipolos permanentes de la muestra. Paralelo a esto, los portadores de carga eléctrica (electrones) que ya han sido inyectados, reducen su movilidad por efecto de las trampas superficiales y profundas de la muestra, de tal manera, que los diferentes mecanismos de conducción que se pueden presentar en la película polimérica no dependen solamente del campo eléctrico aplicado, sino también de otros factores como lo son la temperatura, la naturaleza del polímero (tipos de trampas) y del tipo de electrodo.^{10,13}

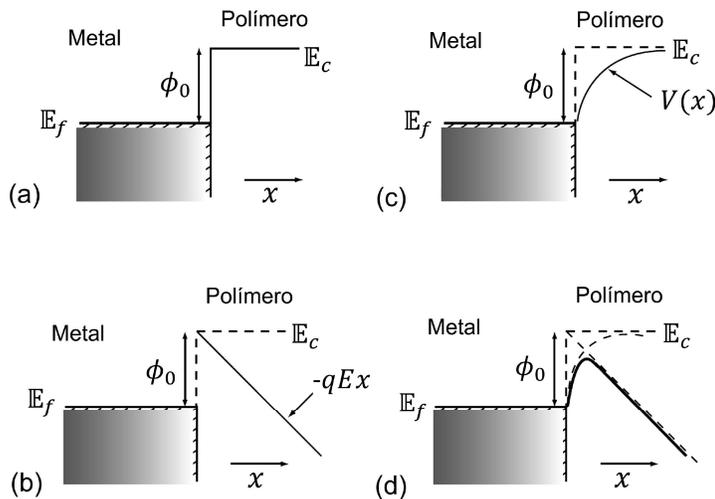


Fig. 4. Barrera de potencial de la interfaz entre electrodo (metal) y polímero.

La modificación de la barrera energética, ϕ_0 , es un elemento clave para el desarrollo de los modelos de conducción eléctrica identificados en la figura 3, y en lo que sigue se describen en mayor detalle cada uno de estos modelos.

Modelo de Schottky

En este modelo, se considera que el abatimiento de la barrera de potencial es producto del campo eléctrico aplicado, y la figura 5 es un esquema que representa la manera en como un electrón supera dicha barrera para ser inyectado al polímero.

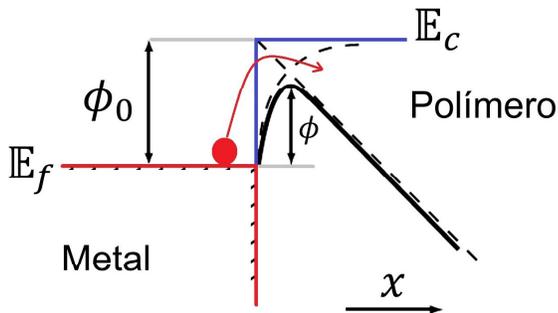


Fig. 5. Esquema del mecanismo de conducción Schottky.

A partir de las ecuaciones que definen los gráficos de las figuras 4 y 5, se deduce una expresión matemática (ecuación 1) que define la densidad de corriente J , para este mecanismo de conducción eléctrica, es importante mencionar que

se consideró como material modelo de estudio, a una película polimérica ideal, libre de trampas superficiales y profundas en su interior.

$$J = A^*T^2 \exp \left[-\frac{(\phi_0 - \beta_S E^{\frac{1}{2}})}{k_B T} \right] \quad (1)$$

Donde T es la temperatura absoluta, k_B es la constante de Boltzmann, y A^* es la constante de Richardson, que se calcula mediante la ecuación 2, donde h es la constante de Planck, y para el caso de un electrón, con carga q y masa m , A^* tiene un valor de $120 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$.¹⁴

$$A^* = \frac{4\pi q m k_B^2}{h^3} \quad (2)$$

Y β_S es la constante de Schottky dada por la ecuación 3:

$$\beta_S = \sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}} \quad (3)$$

Donde ϵ_r es la permitividad dieléctrica relativa del polímero y ϵ_0 representa la permitividad dieléctrica del vacío. La ecuación 1 muestra que la densidad de corriente depende de la temperatura y de la naturaleza del electrodo (ϕ_0 , barrera de potencial). Si a partir de los datos experimentales, se grafica el logaritmo natural de la densidad de corriente, contra la raíz cuadrada del campo eléctrico externo, y se obtiene una línea recta, puede decirse que la inyección de electrones puede ser descrita por el modelo de Schottky, la pendiente de dicha línea es igual a $\beta_S/k_B T$.

Modelo de Fowler-Nordheim

Aplicando un campo eléctrico ($\sim 10^9 \text{ V/m}$) a la muestra, aún y que la barrera de potencial disminuya, y si el electrón no puede superarla, existe la posibilidad de que debido a la dualidad onda-partícula del electrón, éste puede llegar a atravesar la barrera. Este fenómeno ondulatorio del electrón, también se conoce como “efecto túnel”.¹⁵ La figura 6 muestra un esquema cualitativo del efecto túnel.

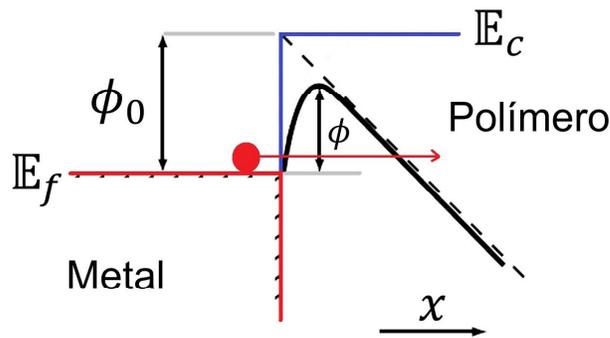


Fig. 6. Esquema del mecanismo de conducción por efecto túnel.

Tomando en cuenta el carácter cuántico del electrón, la expresión matemática que describe la densidad de corriente es independiente de la temperatura, para lo cual también fue necesario asumir una barrera de potencial triangular, definida por la energía potencial del electrón.¹⁶ La expresión matemática obtenida queda definida por la ecuación 4:

$$J = \frac{q^3 E^2}{8\pi h \phi_0} \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m} \phi_0^{\frac{3}{2}}}{3hqE}\right) \quad (4)$$

Sin embargo, para que se dé el fenómeno de tunelamiento entre dos electrodos metálicos con un material polimérico intermedio, la distancia entre ellos debe ser menor a 10 nm.¹⁷ Es simple identificar este mecanismo a partir de resultados experimentales, pues muestra una relación con el campo eléctrico aplicado, del tipo $\exp(-1/E)$. En base a lo anterior, es posible construir un gráfico $\ln(JE^2)$ vs $(1/E)$, el cual deberá ser una línea recta si el efecto túnel está presente.

Modelo de Poole-Frenkel

Este modelo, es similar al modelo de Schottky, con la variante de que se presenta en el volumen del polímero. En la figura 7, se representa un pozo de potencial o trampa, donde el efecto Poole-Frenkel es el abatimiento de la energía de atrapamiento, bajo el efecto combinado del potencial coulombiano (potencial que da origen a una fuerza electrostática clásica, pero cuya naturaleza es cuántica), y el potencial eléctrico asociado con el campo eléctrico externo.

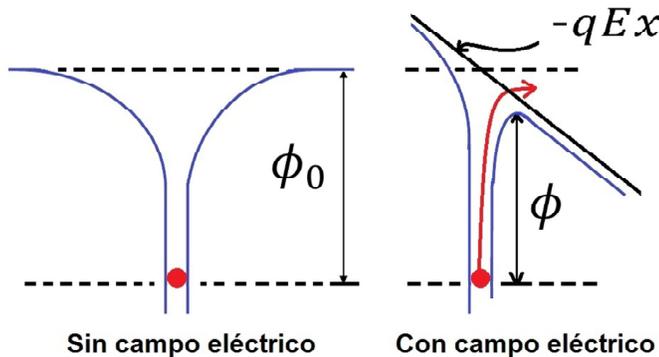


Fig. 7. Esquema del mecanismo de conducción Poole-Frenkel.

En una película polimérica delgada, los centros de atrapamiento pueden considerarse como fijos, por lo que la conducción eléctrica se puede llevar a cabo sólo por los electrones que han superado la barrera de potencial. La expresión para la densidad de corriente del tipo Poole-Frenkel se puede obtener en la forma:

$$J = J_0 \exp\left[-\frac{(\phi_0 - \beta_{PF} E^{\frac{1}{2}})}{k_B T}\right] \quad (5)$$

Con la constante de Poole-Frenkel (β_{PF}) dada por la siguiente relación:

$$\beta_{PF} = \sqrt{\frac{q^3}{\pi \epsilon_r \epsilon_0}} \quad (6)$$

Para identificar este mecanismo de conducción,¹⁸ se construye un gráfico del logaritmo natural de la densidad de corriente contra la raíz cuadrada del voltaje aplicado, y como la ecuación es igual en forma a la que describe el mecanismo de Schottky, se obtiene una línea recta, y es a través del valor de la pendiente con lo cual se puede distinguir, en primera aproximación, que mecanismo de conducción eléctrica está presente en el polímero, ya que se pueden calcular los valores teóricos de dichas pendientes ($\beta_{PF} = 2\beta_S$).

Modelo de corriente limitada por carga de espacio

En este modelo se asume que la inyección de electrones al interior de la muestra es muy probable. Se asume también, que los electrones inyectados se distribuyen espacialmente de manera uniforme dentro del material.^{19,20} Bajo este contexto, la corriente limitada por carga de espacio (SCLC, siglas del término en inglés *Space Charge Limited Current*) es una medida de la rapidez de inyección y extracción de los portadores de carga eléctrica, entre los electrodos metálicos. Dado lo anterior, la corriente limitada por carga de espacio, depende de la concentración de los portadores de carga eléctrica, del tipo de carga eléctrica, de su movilidad, de la naturaleza de los electrodos y de las características de atrapamiento de cargas eléctricas.

El análisis de la SCLC se lleva a cabo tomando en cuenta que, en primera instancia, el material polimérico está libre de trampas, y en segunda instancia, que el material posee trampas. Para un polímero libre de trampas, sin generación térmica de portadores de carga eléctrica, con contactos óhmicos que aseguran la inyección de un solo tipo de portadores de carga eléctrica (electrones), la densidad de corriente obtenida (ecuación 7) está compuesta de tres términos: corriente de deriva o conducción, corriente de difusión y corriente de desplazamiento.²¹

$$J = q n \mu E - q D_n \frac{dn}{dx} + \epsilon_0 \epsilon_r \frac{dE}{dt} \quad (7)$$

Asumiendo condiciones en estado estable ($dE/dt=0$) en la ecuación 7, y un campo eléctrico uniforme a través del espesor, es posible obtener una expresión matemática para la densidad de corriente en términos de parámetros que se puedan medir de forma experimental, como el voltaje (V) y la densidad de corriente (J), la ecuación 8 es la ecuación obtenida, la cual es conocida como la ley de Mott-Gurney.^{19,21}

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (8)$$

Donde d es el espesor de la película polimérica bajo estudio y μ la movilidad de los portadores de carga eléctrica (electrones). Por otra parte, para el caso de un polímero, donde se tome en cuenta la presencia de trampas, se obtiene una expresión similar a la ecuación 8, pero influenciada por un factor θ , que denota la proporción entre portadores de carga eléctrica libres y portadores de carga atrapados, que están presentes en el volumen de material estudiado. La figura 7 es una representación esquemática de las ecuaciones 8 y 9.

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (9)$$

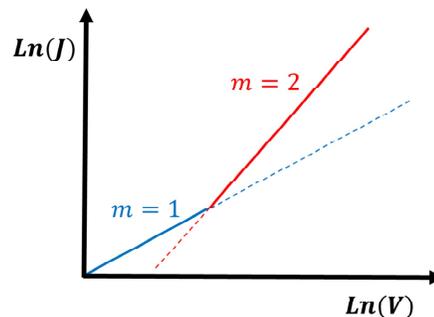


Fig. 8. Esquema del comportamiento eléctrico de polímeros para corriente limitada por carga de espacio.

A partir de la figura 8, se establecen ciertas consideraciones sobre el comportamiento de la corriente limitada por la carga de espacio. Para un nivel de voltaje bajo, se obtiene una pendiente igual a 1, lo que sugiere un comportamiento óhmico (la densidad de portadores de carga inyectados es despreciable en torno a la densidad de portadores intrínsecos). Si el material está o no libre de trampas, a partir de un cierto valor de voltaje se presentará una pendiente igual a 2, lo que sugiere la presencia de carga de espacio (las cargas inyectadas se acumulan en el material). Si el voltaje se sigue incrementando, se alcanza la ruptura eléctrica, lo cual involucra otros mecanismos, por ejemplo, ruptura intrínseca y/o ruptura térmica.

Modelo de “Hopping”

En este modelo, los defectos estructurales en las cadenas poliméricas se asumen como trampas o sitios energéticos que pueden ser ocupados por portadores de carga eléctrica. Cada sitio está asociado a una función de onda, relacionada con la probabilidad de ser ocupado por un portador de carga eléctrica (electrón). Cuando los sitios antes mencionados se encuentran muy cerca unos de otros, se produce un solapamiento significativo de las funciones de onda de los electrones, y por lo tanto una probabilidad de “saltar” de un sitio a otro (en realidad se trata de un efecto túnel asistido térmicamente). Cuanto más cerca se encuentren del nivel de Fermi, mayor será la probabilidad de que un electrón sea atrapado, y se pueden encontrar sitios donantes (ocupados) o aceptores (vacíos). Esto resulta en un proceso cuántico de movilidad de portadores de carga eléctrica, que se manifiesta en torno al nivel de Fermi. La conductividad (expresada como densidad de corriente por unidad de campo eléctrico) de este mecanismo se ha determinado experimentalmente, y se ha demostrado que sigue un comportamiento del tipo $\sigma \propto 1/T$, lo cual se muestra en la ecuación 10, inicialmente propuesta por N. Mott.²²

$$\sigma = A \exp\left[-\frac{B}{T^n}\right] \quad (10)$$

Donde A es una constante de proporcionalidad, B es un factor que depende de la estructura electrónica del material, y n toma valores entre $\frac{1}{4}$ y $\frac{1}{2}$.

Modelo de conducción iónica

En los polímeros existen iones en cantidades suficientes como para poder manifestarse en forma de una corriente eléctrica, bajo la acción de un campo eléctrico. Estos iones pueden provenir de impurezas, de los procesos de síntesis, y del uso de aditivos químicos. Aunque también se pueden generar por procesos de ionización, o de la absorción de contaminación, como moléculas de agua que pueden formar iones $-\text{OH}$ (hidroxilos). El transporte de estos iones a través del material resulta en un transporte de materia, razón por la cual la movilidad iónica es inferior en varios órdenes de magnitud a la corriente de tipo electrónico. En este caso el mecanismo de transporte se da a través de una serie de “saltos” sobre las barreras de potencial, que permiten que los iones se muevan de un sitio a otro.^{14,17,21} Una expresión para la densidad de corriente para el mecanismo de conducción iónica es la siguiente (siguiendo la hipótesis de sitios energéticos distribuidos uniformemente):

$$J = J_0 \operatorname{senh} \left[\frac{q\lambda E}{k_B T} \right] \quad (11)$$

Cuando el campo eléctrico aplicado es fuerte (del orden $\sim 10^7$ V/m), para identificar este mecanismo, se construye un gráfico de $\ln(J)$ vs E , el cual da como resultado una línea recta, con pendiente igual a $q\lambda/k_B T$, que permite calcular λ , la distancia media entre saltos.

Modelo de corriente eléctrica por orientación de dipolos eléctricos

La corriente por orientación dipolar, también conocida como corriente transitoria, se manifiesta de manera importante en materiales poliméricos dieléctricos. La figura 9 muestra la dependencia temporal de la corriente de polarización, bajo la aplicación de voltaje constante. Esta corriente disminuye en función del tiempo, y cuando el voltaje es eliminado, se registra una corriente eléctrica de despolarización cuya dirección es contraria a la corriente de polarización.

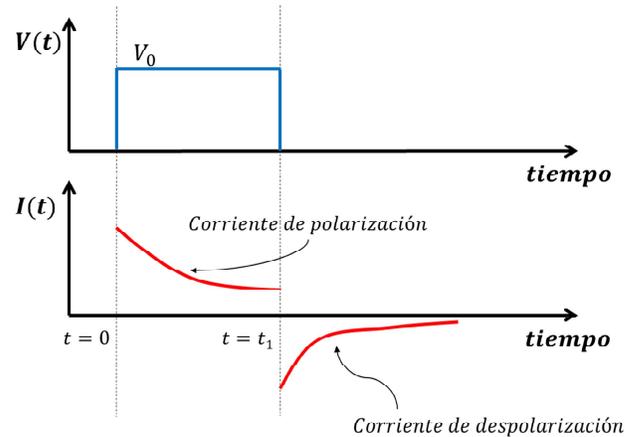


Fig. 9. Curva corriente vs tiempo, para un material polimérico.

Ambos procesos, el de polarización y el de despolarización, son el resultado de la orientación de dipolos eléctricos en la dirección del campo eléctrico aplicado, y la forma de las curvas de corriente que se muestran en la figura 9, pueden ser modeladas como una primera aproximación mediante una función exponencial^{21,23}

En los párrafos anteriores, se describieron de manera teórica los mecanismos de conducción que se pueden presentar en una película polimérica delgada, y en las secciones siguientes se presenta la parte experimental de este trabajo, cuyos resultados serán comparados con lo que describen cada uno de los modelos físicos, para con esto identificar los mecanismos de conducción que se presentan en la muestra estudiada.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se manufacturaron probetas en forma de película delgada a partir de disoluciones de PVB en tetrahidrofurano (THF) como solvente (10% en peso).

Para asegurar el proceso de disolución, la mezcla PVB-THF fue sometida a un proceso de agitación a 700 RPM durante 1 hora, a 40°C. Las disoluciones obtenidas, se sometieron a un proceso tipo “*tape casting*” sobre una superficie de teflón, para separar parcialmente el solvente mediante convección natural, a temperatura ambiente durante 24 horas. El espesor de las películas obtenidas fue medido con un micrómetro Mitutoyo, obteniéndose un valor de ~20 μm .

Las películas de PVB obtenidas, fueron sometidas a un voltaje constante, el cual produce un campo eléctrico también constante, esto con la finalidad de registrar la corriente eléctrica producida en función del tiempo, es importante mencionar que este procedimiento experimental se llevó a cabo a temperatura y presión constantes. El esquema del dispositivo experimental utilizado se muestra en la figura 10, el cual consiste en dos electrodos planos y paralelos de cobre, entre los cuales se coloca la muestra en forma de película delgada. Con la finalidad de generar entre los electrodos, un campo eléctrico uniforme y perpendicular a los planos de dichos electrodos, uno de ellos es de mayor área que el otro, dicho en otras palabras, se busca eliminar con esto el efecto de los bordes sobre las líneas imaginarias que constituyen el campo eléctrico. La interfaz electrodo-polímero juega un papel importante en la medición experimental de la corriente eléctrica, razón por la cual, el conjunto electrodos-polímero fue colocado en una cámara de vacío, se busca con esto disminuir considerablemente el efecto de la humedad sobre las mediciones de la corriente eléctrica que se produce a través del espesor de la muestra.

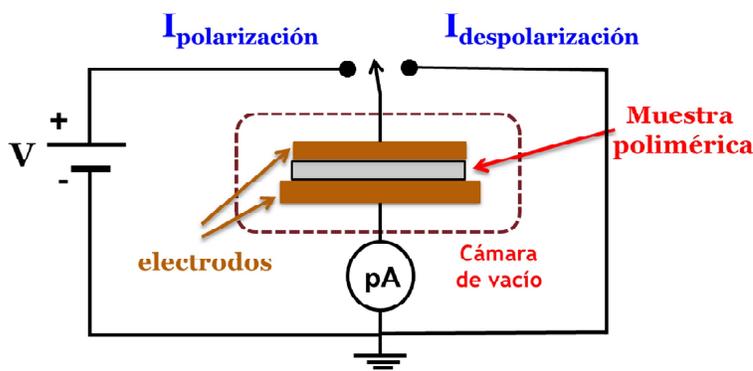


Fig. 10. Esquema de la configuración experimental empleada para medición de la corriente eléctrica en función del tiempo.

El circuito eléctrico exterior de la configuración experimental de la figura 10, fue conectado a un electrómetro Keithley 6517B, el cual tiene la capacidad de registrar corrientes eléctricas de órdenes de magnitud que van desde los femto-amperes (1 fA) a veinte micro-amperes (20 mA); y al mismo tiempo se puede proporcionar al circuito un voltaje de ± 1 kV en corriente directa. Para la adquisición de datos se utilizó una interfase GPIB mediante un programa desarrollado en LabVIEW, esto con la finalidad de registrar la corriente en función del tiempo en la computadora, para su posterior análisis y procesamiento.

Las mediciones experimentales de $I(t)$ se registraron a diferentes voltajes constantes durante un tiempo de 1000 segundos (corriente de polarización), transcurrido este tiempo, el voltaje aplicado se reduce a cero durante un tiempo

de 1000 segundos (corriente de despolarización). Posterior a esto, se repite el protocolo anterior, pero aplicando un voltaje de mayor magnitud. En total se registraron curvas $I(t)$ para voltajes de 100, 200, 300, 400 y 500 volts.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 11 muestra las curvas isotérmicas $I(t)$ obtenidas para los cinco voltajes aplicados. Las curvas experimentales describen corrientes eléctricas en un orden de magnitud de los pA, y aumentan globalmente a medida que el voltaje aplicado se incrementa, pero cada curva muestra una disminución de I cuanto transcurre el tiempo. La forma de las cinco curvas $I(t)$ no parece ser afectada de manera importante por el voltaje aplicado, este comportamiento puede ser considerado como un indicador cualitativo de que la naturaleza de los movimientos inducidos a los portadores de carga eléctrica no varía de manera importante cuando el voltaje aplicado se incrementa, sin embargo, no se puede identificar con precisión la naturaleza de las curvas $I(t)$. Considerando que los grupos químicos que conforman la estructura de las cadenas poliméricas del PVB, son “dipolos permanentes”, se establece que la orientación dipolar es un mecanismo que contribuye a la forma de las curvas $I(t)$, pero no es posible identificar si un proceso de inyección y posterior atrapamiento de los portadores de carga eléctrica (electrones), también contribuye a dichas curvas. Como una primera aproximación, las curvas $I(t)$ para varios polímeros se han modelado de manera empírica considerando una disminución exponencial.²⁴⁻²⁶ De acuerdo con este modelo experimental, y asumiendo que solamente se presenta la orientación de dipolos eléctricos permanentes o inducidos, se puede concluir que, al incrementarse el voltaje aplicado, el incremento global de las curvas $I(t)$ son consecuencia directa de que un número mayor de dipolos eléctricos se orientan cuando el campo eléctrico aumenta (principalmente a tiempos cortos de análisis, menores a 100 s).

Para tiempos mayores pero cercanos a 1000 s, en la figura 11 se observa un “plato” de corriente, lo cual puede ser asociado a que una gran parte de la población de dipolos eléctricos ya se han orientado por efecto del campo eléctrico

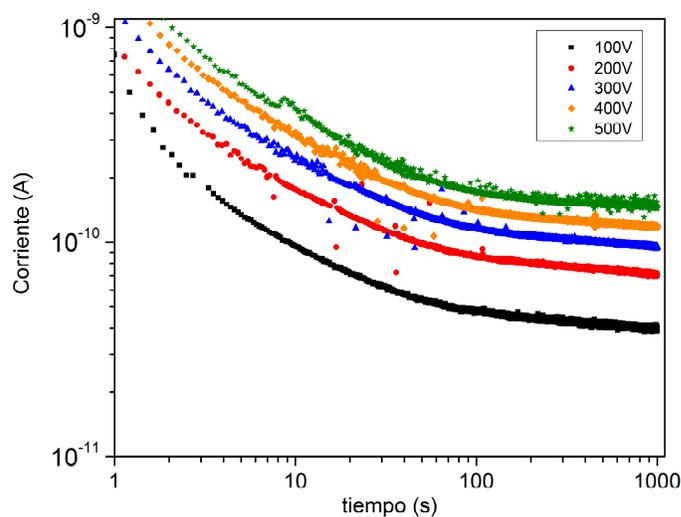


Fig. 11. Corriente vs tiempo para el PVB, a diferentes niveles de voltaje.

aplicado, lo cual parecería indicar, que se ha alcanzado un estado “estable”, el cual podría estar relacionado con portadores de carga eléctrica intrínsecos, o bien, que han sido inyectados al polímero a partir de los electrodos metálicos (portadores de carga eléctrica extrínsecos).

Producto de lo anterior, las curvas $I(t)$ de la figura 11, fueron analizadas utilizando los modelos físicos anteriormente descritos y que se resumen en la figura 3. A partir de estas curvas $I(t)$, para cada uno de los voltajes aplicados, se construyó un conjunto de datos V-I para un tiempo de 1000 segundos (en los platos de corriente), y se construyó el gráfico de la figura 12. Los datos experimentales de esta figura fueron ajustados a una línea recta (ley de Ohm), lo que permitió estimar un parámetro eléctrico importante en el diseño de aislantes eléctricos, la resistencia eléctrica de volumen del PVB, cuyo valor fue de $3.29 \times 10^{12} \Omega$. El conjunto de datos experimentales de la figura 12, fue utilizado para su evaluación con los modelos físicos pertinentes, para la identificación de los mecanismos de conducción que predominan para el PVB.

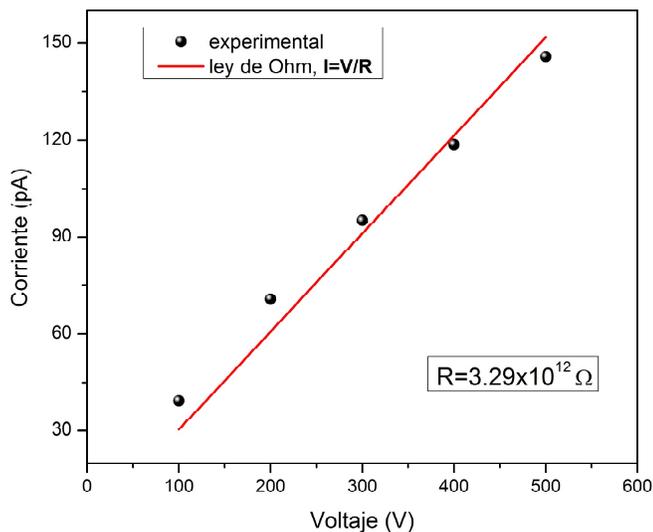


Fig. 12. Corriente vs voltaje, para el PVB.

Debido a que los modelos físicos de la figura 3, por lo general relacionan una densidad de corriente eléctrica (J) con un campo eléctrico (E), las parejas de datos V-I, fueron transformados a parejas de datos J-E. Para tal efecto, se tomó en cuenta la geometría de la muestra analizada (área A , y espesor d), y una vez calculado el conjunto de datos J-E, se construyó el gráfico de la figura 13, que representa la densidad de corriente ($J=I/A$) vs el campo eléctrico aplicado ($E=V/d$).

Los datos experimentales de la figura 13, fueron ajustados a una línea recta, que representa a la ley de Ohm “microscópica”, $J=\sigma E$, lo que permitió estimar la conductividad del PVB, $\sigma=2.7 \times 10^{-14} \text{ S/m}$, la cual es función, además, de la densidad de portadores de carga eléctrica presentes en el PVB, y de su movilidad; este valor calculado se encuentra en el orden de magnitud reportado para otros materiales poliméricos.^{3,10,25}

Para la identificación de los mecanismos de conducción presentes en la figura 13, el conjunto de datos J-E fue transformado en acorde con las ecuaciones que definen la densidad de corriente para cada uno de los modelos físicos

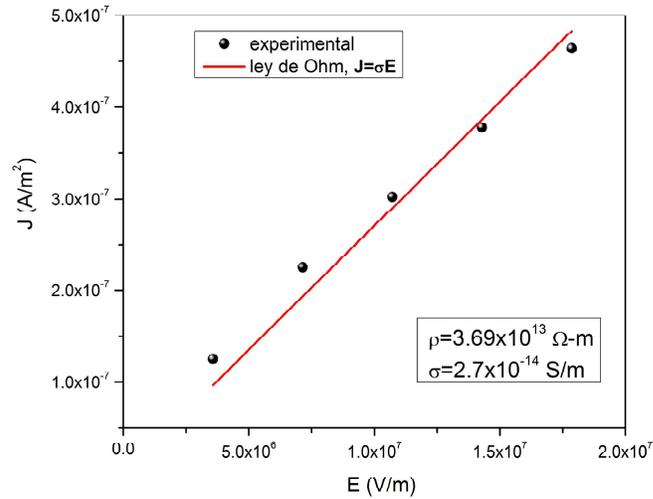


Fig. 13. Densidad de corriente vs campo eléctrico, para el PVB.

que se muestran en la figura 3. Producto de esta comparación, solamente los modelos de Schottky y el de corriente limitada por carga de espacio (SCLC), arrojaron resultados positivos, a partir de los cuales se obtuvo información de los mecanismos de conducción que rigen el comportamiento eléctrico del PVB, y por razones de espacio, solamente se presentan los resultados obtenidos para estos dos modelos.

El resultado obtenido a partir del modelo de Schottky se muestra en la figura 14. Este modelo describe un mecanismo de conducción a través de la interfaz electrodo-polímero. Los datos experimentales de la figura 14 fueron calculados a partir de los datos experimentales de la figura 13, tomando el logaritmo natural de J , $\ln(J)$, vs la raíz cuadrada de E . Este resultado sugiere que, a voltajes mayores a 100 V, existe la probabilidad de que portadores de carga, del tipo electrónico, sean inyectados al polímero a través de la interfaz.

Para el caso del modelo de SCLC, también se construyó un gráfico a partir de las figuras 12 y 13, tomando el logaritmo natural de J , $\ln(J)$ vs el logaritmo natural

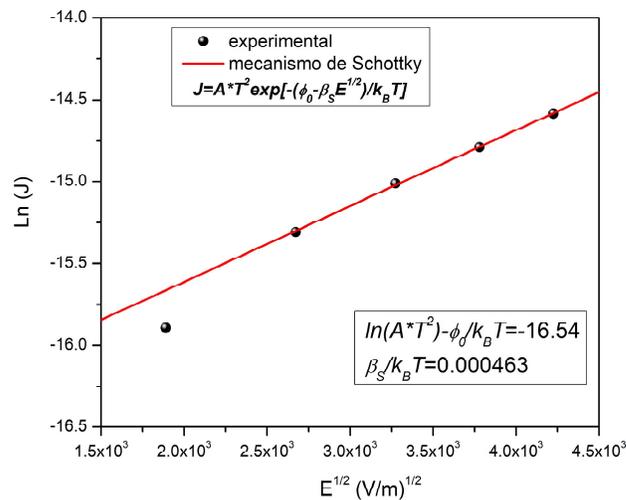


Fig. 14. Gráfico de Schottky para el PVB.

de V , $\ln(V)$. La finalidad de este gráfico (figura 15) es observar un cambio de pendiente (denotada en esta sección como “ m ”), con $m=1$ se dice que el mecanismo de conducción sigue un comportamiento óhmico, y si $m=2$, el mecanismo de conducción es asociado a la presencia de carga de espacio. En este caso, $m=0.802$, el cual es menor a la unidad, lo que sugiere una aproximación al comportamiento óhmico por parte del material (se cumple con un contacto óhmico).

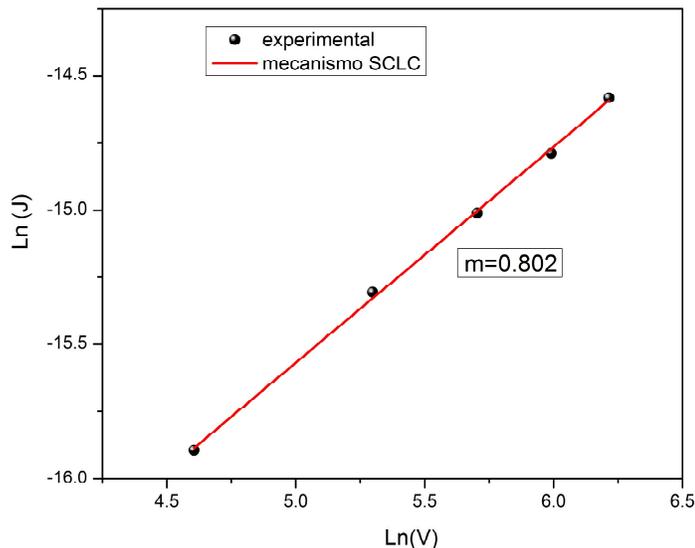


Fig. 15. Gráfico $\ln(J)$ vs $\ln(V)$, para el PVB.

A partir de los modelos de Schottky y el de SCLC, se establece que las curvas isotérmicas $I(t)$ obtenidas para el PVB, son el resultado de la contribución por inyección de electrones, y también del proceso de orientación dipolar. Por otra parte, no existe evidencia de corriente eléctrica limitada por carga de espacio, bajo las condiciones experimentales analizadas. Esto no es suficiente, para establecer que los electrones inyectados no hayan restringido su movilidad por efecto de las trampas (superficiales o profundas) en el volumen del polímero, lo que produciría una acumulación de carga eléctrica al interior de la muestra (carga de espacio). No existe evidencia de carga de espacio en el gráfico de la figura 15, esto debido a que no se suministró la energía suficiente a la muestra para liberar los electrones localizados en las trampas, y así poder manifestarse en forma de corriente eléctrica.

CONCLUSIONES

La compleja estructura macromolecular del PVB está constituida de varios tipos de portadores de carga eléctrica que participan de manera conjunta en la manifestación de la corriente eléctrica producida por efecto de un campo eléctrico aplicado. A nivel de la interfaz electrodo-polímero, la corriente eléctrica producida es consecuencia de la inyección de electrones a la muestra de PVB. A nivel del volumen de la muestra, la corriente eléctrica producida, es el resultado de la orientación de los dipolos eléctricos. Dependiendo de su nivel energético, los electrones inyectados al polímero pueden restringir su movilidad por efecto de las trampas superficiales y/o las trampas profundas que forman parte de la

estructura del PVB. Los resultados obtenidos en este trabajo, son fundamentales para la optimización de las potenciales aplicaciones de películas de PVB, ya sea como material aislante o como dieléctrico.

REFERENCIAS

1. Jain K., Kumar N., Mehendru P. C.; Electrical and Dielectric Properties of Polyvinyl Butyral I. Studies of Charge Storage Mechanism, *Journal of the Electrochemical Society*, 126 (11), 1979, pp. 1958-1963.
2. Chand S., Kumar N.; Effect of iodine doping on electrical conduction in PVB films, *Journal of Materials Science Letters*, 8, 1989, pp. 1009-1010.
3. Santos S., Salazar I., Gómez C.; Dielectric Response and dc Conductivity in Polyvinylbutyral: An Analysis in the Complex Conductivity Plane, *Japanese Journal of Applied Physics*, 40, 2001, pp. 6077-6080.
4. Puente-Córdoba J. G., Reyes-Melo M. E., López-Walle B. C., González-González V. A.; Materiales poliméricos dieléctricos, *Ingenierías*, 15 (57), 2012, pp. 29-37.
5. Reyes-Melo M. E., Puente-Córdoba J. G., López-Walle B.; La carga de espacio en materiales híbridos, *Ingenierías*, 18 (67), 2015, pp. 38-47.
6. Teyssedre G., Laurent C.; Charge Transport Modeling in Insulating Polymers: From Molecular to Macroscopic Scale, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 12 (5), 2005, pp. 857-875.
7. Martínez-Vega J., ed. *Dielectric Materials for Electrical Engineering*. ISTE-Wiley, 2010.
8. Dissado L. A., Fothergill J. C. *Electrical Degradation and Breakdown in Polymers*, Peter Peregrinus, London, 1992.
9. Mott N. F.; Conduction in non-Crystalline systems IV. Anderson Localization in a Disordered Lattice, *Philosophical Magazine*, 22 (175), 1970, pp. 7-29.
10. Ieda M.; Electrical conduction and carrier traps in polymeric materials, *IEEE Transactions in Electrical Insulation*, EI-19 (3), 1984, pp. 162-178.
11. Blaise G.; Charge localization and transport in disordered dielectric materials, *Journal of Electrostatics*, 50, 2001, pp. 69-89.
12. Meunier M., Quirke N.; Molecular modeling of electron trapping in polymer insulators, *Journal of Chemical Physics*, 113 (1), 2000, pp. 369-376.
13. Lewis T. J.; Charge transport, charge injection and breakdown in polymeric insulators, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 23, 1990, pp. 1469-1478.
14. Chiu F.-C.; A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films, *Advances in Materials Science and Engineering*, article ID 578168, 2014, 18pp.
15. Fowler R. H., Nordheim L.; Electron Emission in Intense Electric Fields, *Proceedings of the Royal Society of London*, 119 (781), 1928, pp. 173-181.
16. Ghatak A. K., Sauter E. G., Goyal I. C.; Validity of the JWKB formula for a triangular potential barrier, *European Journal of Physics*, 18, 1997, pp. 199-204.
17. Simmons J. G.; Conduction in thin dielectric films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 4 (5), 1971, pp. 613-657.

18. Simmons J. G.; Poole-Frenkel Effect and Schottky Effect in Metal-Insulator-Metal Systems, *Physical Review*, 155 (3), 1967, pp. 657-660.
19. Diahm S., Locatelli M.-L.; Space-charge-limited currents in polyimide films, *Applied Physics Letters*, 101, 2012, 242905, 4pp.
20. Chavez J. L., Martinez-Vega J. J.; The High Electric Field Behavior in PEN, *Proceedings of the IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, 2004, 4pp.
21. Segui Y. Diélectriques - Courants de conduction. *Techniques de l'Ingénieur*, 2000.
22. Mott N. F.; The effect of electron interaction on variable-range hopping, *Philosophical Magazine*, 34 (4), 1976, pp. 643-645.
23. Coelho R. *Physics of dielectrics for the engineers*. Elsevier Scientific Publishing Co., 1979.
24. Adamec V., Calderwood J. H.; Electrical conduction and polarization phenomena in polymeric dielectrics at low fields, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 11, 1978, pp. 781-800.
25. Hadri B., Mamy P. R., Martinez J., Mostefa M.; Electrical conduction in a semicrystalline polyethylene terephthalate in high electric field, *Solid State Communications*, 139, 2006, pp. 35-39.
26. Guillermin C., Rain P., Rowe S. W.; Transient and steady-state currents in epoxy resin, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39, 2006, pp. 515-524.

