

CONTACTOS ELÉCTRICOS TRANSPARENTES MEDIANTE NANOESTRUCTURACIÓN DE PELÍCULAS METÁLICAS

V.J. Toranzos,* G.P. Ortiz, and R.R. Koropecski

Departamento de Física - Facultad de Ciencias Exactas Naturales y Agrimensura,
Universidad Nacional del Nordeste - Instituto de Modelado e Innovación Tecnológica,
CONICET-UNNE, Corrientes, Argentina.

victoranzos@gmail.com

Grupo Física de Materiales - Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química,
Universidad Nacional del Litoral - CONICET, Santa Fe, Argentina

Recibido 22/12/2011; aprobado 30/05/2012

En el presente trabajo se propone un método para la fabricación de películas nanoestructuradas de Ag por evaporación al vacío en el cual se mide en tiempo real su resistividad por unidad de espesor (ρ/e) durante el crecimiento de la misma. La incorporación de un comparador de resistencias permite un control del corte de evaporación con el cual se ha logrado repetibilidad en la producción de películas con $\rho/e < 10\Omega$ y transmitancia media del 60 % en el espectro visible. Analizamos los efectos de la nanoestructura de las películas delgadas de Ag sobre las propiedades electro-ópticas. Encontramos que la conductividad respecto al bulto puede ser menor a baja frecuencia, mientras que mayor en el rango óptico, debido a disipación de energía por la excitación de plasmones.

Palabras clave: películas delgadas, nanoestructuras, conductividad, transmitancia.

In this paper we propose a method for making Ag nanostructured films by evaporation under vacuum and is measured in real time the resistivity per unit thickness (ρ/e) for the growth of the same. The incorporation of a resistance comparator provides control of evaporation cut and repeatability in the films production with $\rho/e < 10\Omega$ and average transmittance 60 % in the visible spectrum. We analyze the Ag surfaces nanostructure effects for electro-optical properties. We found that the conductivity respect to bulk can be lower at low frequency, while larger in the optical range, due to energy dissipation by plasmonic excitation

Key words: thin films, nanostructures, conductivity, transmittance.

I. INTRODUCCIÓN

En sistemas fotovoltaicos, dispositivos electroluminiscentes (LEDs), etc., es deseable contar con un material conductor para realizar un buen contacto eléctrico pero también se requiere que este contacto no obstaculice el paso de la luz. Actualmente las soluciones propuestas para problemas similares emplean polímeros conductores[1] y películas de materiales semiconductores[2] con los que se realizan contactos eléctricos transparentes[3]. Sin embargo, la búsqueda de una solución a este problema donde se explore el empleo de una nanoestructura, tiene la ventaja sobre el control de la conducción eléctrica a baja frecuencia, y la transmisión de la luz a frecuencia óptica, ambos comportamientos en un mismo sistema[4]. Estas transmisiones ópticas anómalas[5–7] que podrían entonarse en un rango de respuesta óptimo de un material fotosensible, han sido reportadas mediante nanoestructuración de películas metálicas [3, 4] con las que son posibles sintonizar resonancias electromagnéticas en el rango óptico.

En este trabajo se presenta una técnica experimental que permite obtener películas semitransparentes de baja resistividad por unidad de espesor (ρ/e) y transmisión óptica comparable a las películas de semiconductor como las de óxido de estaño (SnO₂) obtenidas por rocío pirolítico [8] o las de polímeros como la polianilina [9]. Se propone un sistema de

control basado en la medición de ρ/e durante la deposición de Ag sobre un sustrato dieléctrico. Con esta metodología se logra buena repetibilidad en la producción de muestras para valores de ρ/e dentro del rango de utilidad para aplicaciones optoelectrónicas como calentadores transparentes, LEDs y celdas solares[10]. En cuanto a la transparencia del contacto, estas son aceptables para el mismo tipo de aplicaciones. Sin embargo, encontramos que la nanoestructura en películas delgadas metálicas puede llevar a excitaciones plasmónicas con densidades de potencia de disipación mayores a las de bulto.

Se organiza este trabajo describiendo en la Sección II los dispositivos experimentales con los que se obtuvieron películas delgadas de Ag y se determinaron resistividades por unidad de espesor, los espectros de transmisión y la topografía de las superficies. En la Sección III se presenta los modelos con los que se interpretaron la evolución temporal de la resistividad durante la formación de la película y las propiedades electro-ópticas determinadas por la nanoestructura de las películas formadas. La Sección IV contiene las conclusiones de nuestro trabajo.

II. MÉTODOS EXPERIMENTALES

A. Producción de Películas delgadas de Ag

Se elaboraron películas semitransparentes por evaporación de Ag al vacío. En la Fig.1 se muestra un esquema del dispositivo experimental empleado. Por medio de una bomba di-

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia

fusora se lleva el sistema a un vacío de 10^{-5} mmHg. Luego, mediante una cazoleta de Molibdeno calefaccionada por corriente eléctrica[11] se eleva la temperatura hasta el punto de fusión de una pequeña porción de alambre de Ag (pureza 99.9%). Sobre un sustrato colocado en la parte superior del dispositivo se condensa la Ag evaporada, formando una película muy delgada de aspecto semitransparente. Conforme crece la película de Ag, se mide la evolución de la resistencia eléctrica R de la misma mediante un circuito electrónico de comparación con el que se controla también la corriente de calefacción mencionada. Los contactos eléctricos para medir R se obtienen preparando previamente el sustrato de la siguiente forma. Se recorta un portaobjetos de microscopía óptica para obtener una pieza de $10 \times 25 \times 1$ mm. En la parte central de la misma se coloca una máscara que protege un cuadrado de 10×10 mm. Se metaliza por evaporación con suficiente cantidad de Ag hasta formar sobre el sustrato a cada lado opuesto de ese cuadrado una película uniforme y opaca que sirve de contacto eléctrico con una resistividad por unidad de espesor de por lo menos dos órdenes menor a la de las películas semitransparentes de Ag que se fabrican con el procedimiento descrito. El circuito eléctrico con el que se mide

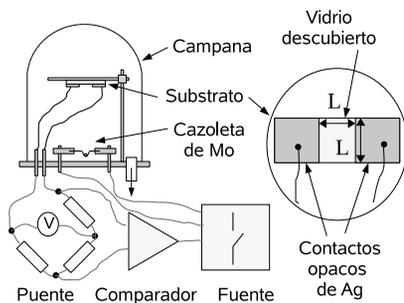


Figura 1. Esquema del dispositivo experimental para la deposición de películas delgadas por evaporación al vacío (Campana, Sustrato y Cazoleta de Mo) y sistema de control de resistencia eléctrica (Puente, Comparador y Fuente). La ampliación de la derecha muestra el sustrato con el área $L \times L$ (vidrio descubierto) donde se forma la película semitransparente y los contactos eléctricos (opacos) de Ag.

R es un puente de Wheatstone. El comparador electrónico determina el equilibrio del puente e interrumpe la corriente de calefacción deteniendo la evaporación de Ag. El ajuste de una de las resistencias del puente permite preestablecer el valor de R .

B. Medición de resistividad por unidad de espesor

La disposición experimental descrita en la subsección II A se basa en una medición a dos puntas de la resistividad promedio por unidad de espesor ρ/e y que identificamos con la resistencia R de la muestra. Este método permitió medir de manera directa y simplificada la resistencia eléctrica de la película semitransparente de Ag durante su crecimiento. Adicionalmente y luego de obtener dichas películas se realizó una verificación

de ρ/e por el método de cuatro puntas[12] obteniéndose resultados concordantes.

El espesor de una película uniforme y resistividad de bulto conocida, puede determinarse a partir de ρ/e medida a dos puntas. Sin embargo cuando las películas son muy delgadas, dicha resistividad resulta mayor que la de bulto. Algunos autores atribuyen que al ser el espesor de la película comparable con el camino libre medio del electrón en el metal[13, 14] se deben hacer correcciones por efectos de confinamiento, lo que explicaría una resistividad efectiva mayor a la de bulto. Sin embargo, en otros trabajos experimentales[15, 16] se analizan esas diferencias en términos de la inhomogeneidad de películas de Ag delgadas. Es plausible que siendo éstas muy delgadas las irregularidades de superficie comparadas al volumen puedan ser tan grandes como para que la resistividad efectiva de la película sea mayor a la de bulto. Nosotros exploramos esta segunda propuesta analizando muestras por microscopía de fuerza atómica, estudiando la evolución temporal de R y analizando las conductividades a baja frecuencia de sistemas nanoestructurados.

C. Espectrometría UV-Vis-IR de películas metálicas delgadas

Se realizaron medidas de transmitancia óptica en el rango de UV-Visible utilizando un espectrómetro USB4000 OceanOptics Inc, y como fuente de luz una DT-Mini-2 de la misma marca. Se calibró el equipo a 100 % de transmitancia con un portaobjeto de microscopía óptica limpio y a 0 % con la lámpara apagada. Las intensidades de luz detectadas por el espectrómetro son $I(\lambda)_{\text{vidrio}}$ e $I_0(\lambda)$ respectivamente. Las medidas se realizaron a incidencia normal y la transmitancia relativa del conjunto Ag-vidrio, $T(\lambda) = \frac{I(\lambda)_{\text{Ag-vidrio}} - I_0(\lambda)}{I(\lambda)_{\text{vidrio}} - I_0(\lambda)}$, donde $I_{\text{Ag-vidrio}}$ es la intensidad de luz detectada por el espectrómetro para la muestra de Ag sobre vidrio. La transmitancia de una película se define por el promedio de $T(\lambda)$ dentro del rango óptico entre 400 y 700 nm.

D. Topografía de las películas de Ag

Para determinar la topografía de la superficie de las películas semitransparentes de Ag se analizaron las muestras obtenidas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Se hicieron perfiles de las películas deslizando un objeto metálico en dirección longitudinal que eliminara parte de la misma sin dañar el sustrato. Para lograr esto se emplearon puntas con menor dureza que la del sustrato. En la Fig.2 se puede observar la imagen ampliada de una porción de la superficie de una muestra rayada. Mediante un análisis estadístico se determinaron la altura media h y su error promedio Δh con los que se caracteriza la nanoestructura típica de las películas semitransparentes de Ag. Para la muestra de la Fig.2 correspondiente a $R=5.5 \pm 0.5 \Omega$, se obtuvo $h = 4,5 \text{ nm}$ y $\Delta h = 2,5 \text{ nm}$.

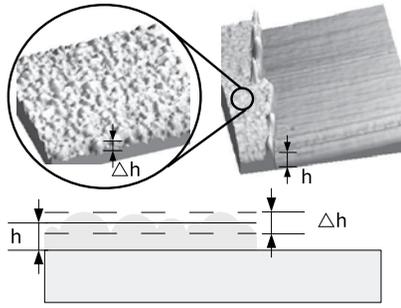


Figura 2. Parte superior derecha: imagen AFM de una superficie de $36 \mu^2$ de una película delgada de Ag sobre vidrio en la que se practicó una raya. Parte superior izquierda: ampliación de la misma muestra correspondiente a una superficie de $1 \mu^2$. Parte inferior: esquema en el que se representan los parámetros h y Δh .

III. MODELADO

A. Evolución de la resistencia eléctrica en la deposición de películas de Ag

Considerando nuestras observaciones descritas en la subsección IID y que la deposición de Ag sobre el sustrato de vidrio se realiza progresivamente con la formación de islas o cúmulos de ese material[16], es razonable suponer que al aumentar en número, estos cúmulos llegan a solaparse tanto y como para que en determinado momento se produzca percolación de la película de Ag en formación, evidenciada por la conducción eléctrica entre contactos opuestos como los que se muestran en la parte derecha de la Fig.1. Recientemente se ha reportado[7] que mediante nanoestructuras del tipo metal-dieléctrico se puede lograr conducción eléctrica continua y transmisión de luz en un rango óptico, tal y como es requerido para el diseño de un contacto eléctrico transparente. Justamente, en la proximidad del rompimiento de la percolación de la fase conductora[17] es posible mediante la excitación de plasmones en aquellas nanoestructuras producir transmisiones ópticas extraordinarias pero conservando la conducción eléctrica a baja frecuencia[4]. Por lo cual es deseable contar con una técnica eficiente de control del corte de la deposición de metal para obtener contactos metálicos transparentes con este procedimiento.

El cociente entre el área cubierta por el metal y el área total de la muestra se representa con la fracción de llenado f . Cuando f es tal que el sistema está próximo a la percolación de la fase conductora suponemos que el aporte de material en deposición es principalmente llenando espacios intermedios entre las islas que en aumentar la altura de la película, lo que permite simplificar su representación considerando un modelo bidimensional. Para modelar la evolución de la resistencia eléctrica durante el crecimiento de una película de Ag consideramos una red cuadrada bidimensional[18, 19]. En la Fig. 3 se muestra un sitio de la red que denominamos nodo y sus cuatro vecinos próximos inmediatos. En cada nodo se tiene un potencial ϕ_i y cada par de éstos se puede conectar mediante una resistencia r permitiendo circulación de corriente entre

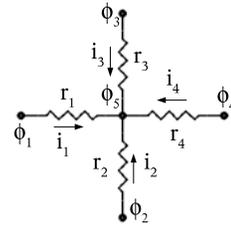


Figura 3. Nodo central y sus cuatro vecinos próximos inmediatos en una red cuadrada. Se indican los potenciales en cada nodo ϕ_i con $i = 1, \dots, 5$, las corrientes i_j con $j = 1, \dots, 4$ y las resistencias $r_j = r$.

nodos. Debido a la conservación de carga, y a la ausencia de fuentes o sumideros, se debe cumplir que la suma de las corrientes es nula en cada nodo. Utilizamos esta condición para calcular la corriente que atraviesa la red cuadrada al aplicarle una diferencia de potencial y obtener la resistencia total entre los extremos opuestos de la red. Mediante un programa escrito en lenguaje perl PDL[20] se simuló la evolución de la resistencia R durante el crecimiento epitaxial de la superficie de Ag insertando aleatoriamente resistencias entre nodos próximos inmediatos de una red cuadrada con la estructura descrita en la Fig.3. Se utiliza un parámetro libre para ajustar la escala de tiempo entre la medición experimental descrita en II A de la evolución de R y la variación de la resistencia total de la red con el agregado de una resistencia r y la si-

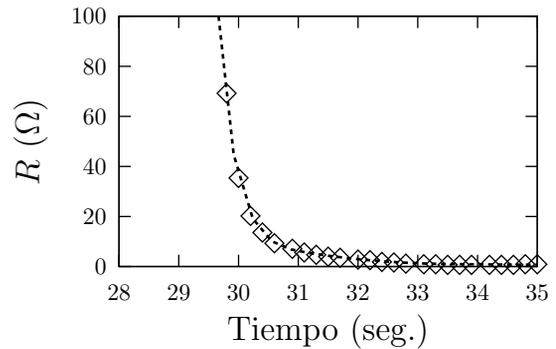


Figura 4. En línea de trazos la resistencia obtenida de la simulación para una red cuadrada de resistores. Los puntos corresponden a los datos experimentales de R en función del tiempo.

guiente. En la Fig. 4 se muestran la evolución experimental de R y su simulación numérica. Este es un modelo muy simple, pero permite verificar una transición de la fase conductora por su punto de rompimiento de percolación durante el crecimiento de la película de Ag. Es decir, nos permite explicar como influye la inhomogeneidad de las películas muy delgadas en el aumento de la resistividad por unidad de espesor. En estos casos, la gran cantidad de intersticios no conductores son los responsables de una resistencia superior a la esperada para una película llena. Sin embargo, una pequeña disminución de esos intersticios puede modificar considerablemente la resistividad como se muestra en la Fig. 4. Este resultado nos

permite también estimar y entender las limitaciones en cuanto a la reproducibilidad de muestras con este procedimiento. Encontramos que no es posible obtener muestras con valores de R prefijados mayores a 20Ω y los errores son acotados al 10-15% solamente para muestras de R en el rango de 5-10 Ω .

B. Transmitancia de películas de Ag

Para analizar la respuesta óptica de las películas semitransparentes de Ag consideramos en primer instancia un modelo de película sin estructurar con interfaces planas (película llena). En la Fig.5 se muestra en la parte izquierda un esquema del sistema donde se indican las permitividades eléctricas de los tres medios aire (ϵ_0), Ag (ϵ_1) y vidrio (ϵ_2). Se emplearon los coeficientes de Fresnel para incidencia normal y las funciones dieléctricas de la Ag[21] y SiO₂[22] para calcular la transmitancia de ese sistema. En la Fig.6 se muestra la trans-

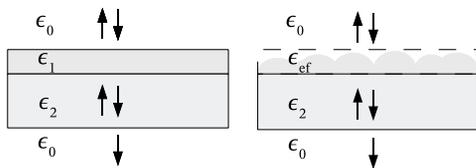


Figura 5. En la izquierda; una película de Ag homogénea sobre un sustrato de vidrio. A la derecha; película nanoestructurada de Ag. Se indican las permitividades eléctricas de cada medio y las direcciones de propagación de la luz en el sistema.

mitancia T obtenida para una película semitransparente de Ag

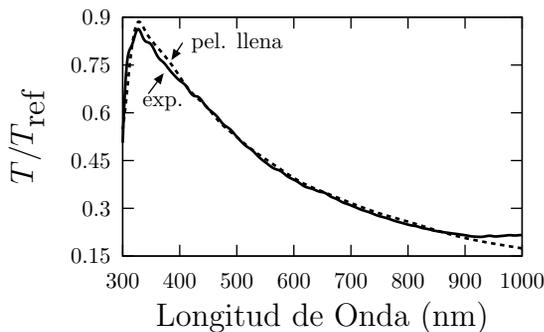


Figura 6. Transmitancia normalizada de la película semitransparente de Ag sobre sustrato de vidrio obtenida experimentalmente (línea continua). Transmitancia normalizada teórica obtenida con los coeficientes de Fresnel para el sistema esquematizado en la parte izquierda de la Fig.5 (línea de trazos).

de 5 Ω y normalizada con la transmitancia del sustrato de vidrio limpio T_{ref} . En la misma figura se muestra la transmitancia normalizada considerando la película llena de Ag descrita más arriba para un espesor de 15 nm. Con ese espesor el espectro de transmitancia ajusta bien en la zona media aunque difiere levemente en los extremos. Este resultado es curioso si se consideran las observaciones por AFM descritas en la subsección IID y con las que se estimaron alturas máximas

de película inhomogénea que no superan la mitad de ese espesor. Para explicar esta aparente inconsistencia recurrimos a un modelo de respuesta óptica efectiva con el que estudiamos los efectos de la nanoestructura en un sistema como el que se representa en la parte derecha de la Fig.5.

C. Modelado numérico de la respuesta óptica de películas delgadas nanoestructuradas

Una película inhomogénea compuesta presenta un comportamiento eléctrico y óptico que depende de la geometría, tamaño y fracción de llenado de los materiales componentes. Para estudiar esas propiedades en términos de la morfología del sistema se digitalizaron las imágenes obtenidas por AFM. Sobre la gama de grises de esas imágenes se realizaron curvas de nivel con las que se determinaron solo dos valores de intensidad (blanco y negro) correspondientes a cada fase. En

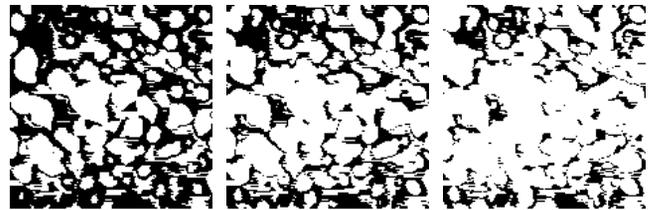


Figura 7. Imágenes en blanco y negro obtenidas a partir de de las de AFM para tres curvas de nivel con las que se determinaron las fracciones de llenado de Ag, de izquierda a derecha: 50, 66 y 78 %

la Fig.7 se muestran tres imágenes obtenidas de una misma imagen AFM para tres diferentes curvas de nivel con las que se determinaron para la Ag $f = 0.5, 0.66$ y 0.78 . Con éstas se modeló el sistema inhomogéneo y se calculó su permitividad efectiva empleando un método de homogeneización de las ecuaciones de Maxwell[7, 17]. En la Fig.8 se muestra la

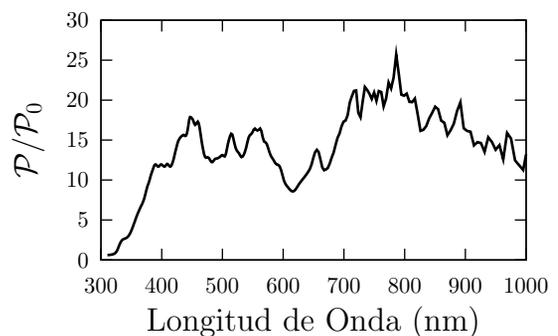


Figura 8. Densidad normalizada de Potencia del sistema nanoestructurado respecto al bulto en función de la longitud de onda. Se realizó el promedio considerando los casos de la Fig.7

potencia por unidad de volumen del sistema nanoestructurado \mathcal{P} normalizada con la potencia por unidad de volumen de Ag de bulto[21] definida por \mathcal{P}_0 . Se debe notar que debido a la excitación de resonancias plasmónicas $\mathcal{P}/\mathcal{P}_0$ puede llegar a ser de algunas decenas dentro del rango óptico.

D. Conductividad en películas delgadas nanoestructuradas

La conductividad de corriente continua $\sigma = \lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Im}\{\epsilon(\omega)\}\omega/4\pi$ se obtiene del cálculo de la permitividad efectiva del sistema nanoestructurado y su comparación con la conductividad eléctrica de bulto σ_0 nos permite analizar las propiedades eléctricas de las películas semitransparentes de Ag. En la Fig. 9 se muestra σ/σ_0 para los sistemas obteni-

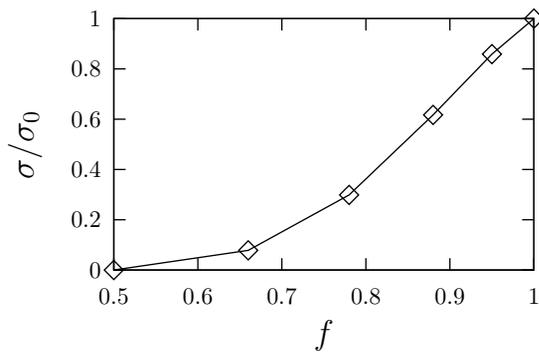


Figura 9. Conductividad normalizada de corriente continua obtenida para sistemas con la morfología dada por imágenes como en la Fig.7 versus la f de Ag.

dos con el tratamiento de las imágenes de AFM mostrados en la Fig.7. Notar que conforme la nanoestructuración permite pasar desde islas de Ag prácticamente aisladas al caso lleno la conductividad crece desde valores muy bajos al valor esperado de bulto. Además, este resultado es consistente con el aumento de la resistividad por unidad de espesor descrito en la subsección III A y el análisis de la topografía de superficies descrito en la subsección II D. Por ejemplo, para una mues-

tra de $R = 5 \Omega$ el aumento de resistividad implicaría que f es aproximadamente 0.9. El mismo resultado que se obtiene de un análisis simple de perfil de imagen AFM para la misma muestra.

IV. CONCLUSIONES

Con el método propuesto se elaboraron películas semitransparentes de Ag con R entre 5 y 10 Ω y transmitancias medias superiores a 60% en el espectro visible. La posibilidad de reproducción de películas con estas mismas características eléctricas hacen que el método sea aceptable sólo para $R < 10 \Omega$. Adjudicamos esta limitación a la inercia térmica del sistema de evaporación. La incorporación del accionar de un obturador de muy baja inercia en lugar de cortar la corriente de caldeo pudiera permitir un control más efectivo del corte de la condensación de vapor de Ag. Sin embargo, la transición de aislante a conductor es muy rápida y compite con la respuesta del sistema de control para películas con $R > 20 \Omega$. Explicamos el aumento de la resistividad como consecuencia de la inhomogeneidad de las películas fabricadas. En relación a las propiedades ópticas de estas películas encontramos que las transmisiones ópticas son menores a las que produciría una película sin nanoestructurar del mismo espesor. Explicamos esto por medio del cálculo de las propiedades ópticas efectivas de un sistema nanoestructurado considerando un análisis de la morfología de la superficie obtenida por AFM. El resultado muestra que a frecuencias ópticas la absorción de energía es mayor en el sistema nanoestructurado que la absorción correspondiente para el caso del bulto. Una forma de entender este aumento es atribuyendo a las excitaciones plasmónicas una disipación de energía no existente en el bulto.

-
- [1] S.Colodrero, A.Míhi, J.A.Anta, M. na, and H.Míguez, J. Phys. Chem. C. **113**, 1150 (2009).
 - [2] Y.Yang, Q.Li, and X. Liu, Chinese Optics Letters **4**, 297 (2006).
 - [3] C. G. Granqvist, Solar Energy Materials and Solar Cells **91**, 1529–1598 (2007).
 - [4] G. P. Ortiz, B. E. Martínez-Zérega, B. S. Mendoza, and L. W. Mochán, Phys. Rev. B **79**, 245132 (2009).
 - [5] L.Martín-Moreno, F.J.García-Vidal, H.J.Lezec, K.M.Pellerin, T.Thio, J.B.Pendry, and T.W.Ebbesen, Phys. Rev. Lett. **86**, 1114 (2001).
 - [6] K.J.Klein-Koerkamp, S.Enoch, F.B.Segerink, N. Hulst, and L.Kuipers, Phys. Rev. Lett. **92**, 1839011 (2004).
 - [7] L. W. Mochán, G. P. Ortiz, and B. S. Mendoza, Opt. Express **18**, 22119 (2010).
 - [8] B. Gottlieb, R. Koropecski, R. Arce, R. Crisalle, and J. Ferrón, Thin Solid Films **199**, 13 (1991).
 - [9] M. E. Leyva, G. M. O. Barra, and B. G. Soares, Synthetic Metals **123**, 443 (2001).
 - [10] M. Fahland, T. Vogt, W. Schoenberger, and N. Schiller, Thin Solid Films **516**, 5777–5780 (2008).
 - [11] P. M. Martin, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology* (Elsevier, USA, 2010).
 - [12] Scofield, Advanced Laboratory(2000).
 - [13] G. Fishman and D. Calecki, Phys. Rev. Lett. **62**, 1302–1305 (1989).
 - [14] D. Gottlieb and V. Halpern, J. Phys. F: Metal Phys. **6**, 2333–2339 (1976).
 - [15] A. Maarroof and G. Smith, Thin Solid Films **485**, 198–206 (2005).
 - [16] V. I. Trofimov, Thin Solid Films **428**, 56–65 (2003).
 - [17] E. Cortes, L. Mochán, B. S. Mendoza, and G. P. Ortiz, Phys. Status Solidi B **247**, 2102–2107 (2010).
 - [18] S. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. **27**, 1722–1725 (1971).
 - [19] S. Kirkpatrick, Reviews of Modern Physics **45**, 574–588 (1973).
 - [20] K. Glazebrook and F. Economou, Dr. Dobb's Journal(1997), <http://www.ddj.com/184410442>.
 - [21] P. Johnson and R. Christy, Phys. Rev. B **6**, 4370 (1972).
 - [22] *Handbook of optical constants of solids*, edited by E.D.Palik, Academic press handbook series (Academic, Orlando, Florida., 1985).