

ESTUDIO ELIPSOMÉTRICO DE PELÍCULAS SEMITRANSSPARENTES DE PLATA DEPOSITADAS SOBRE VIDRIO

ELLIPSOMETRIC STUDY OF SEMITRANSSPARENT SILVER LAYERS DEPOSITED ON GLASS

Víctor Toranzos¹, Jorge O. Zerbino², Alberto Maltz³, Guillermo Ortiz¹

(1) Universidad Nacional del Nordeste, Facultad de Ciencias Exactas Naturales y Agrimensura,
Av. Libertad 5460. (3400) Corrientes - Argentina

(2) Instituto de Físicoquímica INIFTA, UNLP, CIC, CONICET, C.C. 16. Suc. 4, (1900) La Plata - Argentina

(3) Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Ciencias Matemáticas,
Calles 115 y 50, (1900) La Plata, Buenos Aires – Argentina
(e-mail: jzerbino@inifta.unlp.edu.ar)

Recibido: 22/07/2014 - Evaluado: 31/08/2014 - Aceptado: 08/10/2014

RESUMEN

Utilizando elipsometría, se caracteriza la estructura de la película mediante los índices ópticos n , k (región visible, $450 \text{ nm} < \lambda < 580 \text{ nm}$) y el espesor ($15 < d < 35 \text{ nm}$). Los índices ópticos varían con la cantidad de plata depositada obteniéndose para los menores depósitos índices efectivos $1.0 < n < 1.8$ y $1.6 < k < 2.6$ que corresponden, de acuerdo a los modelos utilizados, a una fracción volumétrica entre 0.35 y 0.5 de plata en aire. Al aumentar la fracción volumétrica de plata se observa primeramente una disminución del espesor óptico efectivo de la película y para mayor cantidad de plata depositada se observa un aumento del espesor con índices que tienden a valores más próximos a los de la plata maciza. Se comparan los índices ópticos obtenidos con los que se obtienen mediante las teorías de medio efectivo.

ABSTRACT

Using ellipsometry, the film structure is characterized by optical indices n , k (visible region, $450 \text{ nm} < \lambda < 580 \text{ nm}$) and the thickness ($15 < d < 35 \text{ nm}$). The optical indices change with the quantity of silver deposited, obtaining effective indices of $1.0 < n < 1.8$ and $1.6 < k < 2.6$ to the smaller deposits that belong to a volumetric fraction between 0.35 and 0.5 of silver in the air. An effective optical thickness film decrease is observed when the silver volumetric fraction increases, and a thickness increase with close indices to solid silver when the deposited silver increases. Optical and effective medium theory indices are compared.

Palabras clave: películas de plata; elipsometría; índices ópticos efectivos; metamateriales

Keywords: silver films; ellipsometry; effective optical indexes; metamaterials

INTRODUCCIÓN

En las aplicaciones que combinan transmisiones ópticas y transporte eléctrico se utilizan contactos eléctricos transparentes. Películas de plata semitransparentes nanoestructuradas y de polímeros conductores son habitualmente utilizadas en sistemas fotovoltaicos y en dispositivos electroluminiscentes (Toranzos *et al.*, 2010; Schmidt *et al.*, 2011; Shimada & Shiratori., 2013; Angmo *et al.* 2012). La buena movilidad de los electrones en la red metálica provoca una alta absorción de luz aún para espesores de película delgados. Las propiedades dieléctricas de las películas dependen de la compacticidad del material, de la presencia de poros y / o inclusiones nanométricas de diversas geometrías producidas durante el proceso de deposición y nucleación del metal.

En este trabajo se analiza mediante elipsometría la estructura de películas delgadas de plata obtenidas por evaporación del metal en alto vacío sobre sustratos de vidrio.

MATERIALES Y MÉTODOS

El depósito se realiza sobre placas de vidrio oscuro coloreado Protane (DIN 14) previa limpieza con acetona, solución sulfonítrica y ulterior enjuague con agua destilada. Este sustrato actúa como un medio semi infinito evitando reflexiones de la cara posterior de la placa de vidrio.

Las películas de Ag se elaboraron por evaporación al vacío (Martin, 2010) de manera que permitan la obtención de un gradiente de espesores. La metodología utilizada consistió en situar la placa de vidrio frente a la fuente de plata formando un ángulo α con la horizontal. La película así obtenida resulta más espesa en el extremo cercano a la fuente y se hace más delgada hacia el extremo opuesto. En la Fig. 1 se esquematiza la disposición empleada para la elaboración de las muestras.

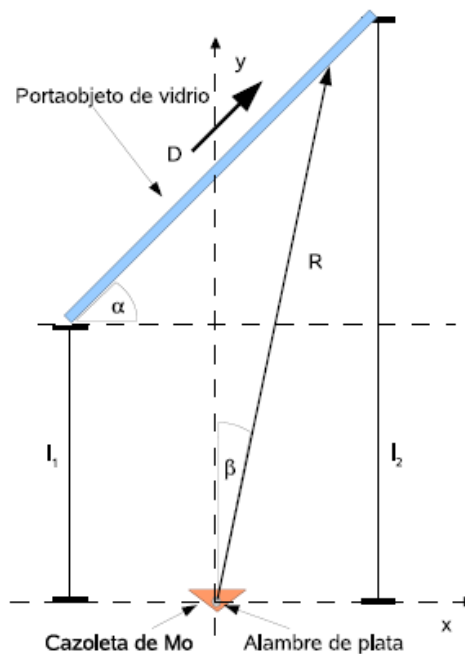


Fig. 1: Disposición utilizada para depositar Ag formando un gradiente de masa a lo largo de la placa de vidrio.

Las medidas elipsométricas fueron realizadas utilizando un elipsómetro Rudoph Research tipo 43702-200 E (Zerbino *et al.*, 2007). Varias longitudes de onda de la luz incidente se seleccionaron mediante filtros en la http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/

región visible del espectro entre 450 y 580 nm. Se midieron, bajo la configuración de campo nulo, los ángulos elipsométricos Δ y Ψ de la luz polarizada reflejada por películas de distinto espesor y con luz incidente de diferente longitud de onda. Δ corresponde a la diferencia de fase y Ψ a la relación de intensidades de las componentes de polarización paralela y perpendicular respecto al plano de incidencia. Es decir $R_p / R_s = \exp(i\Delta) \tan \Psi$, donde R_p y R_s son los coeficientes de reflexión de Fresnel para polarización paralela y perpendicular respectivamente.

Se asume inicialmente un modelo de película homogénea, de índices ópticos constantes, y de espesores crecientes. Se calculan los índices ópticos y el espesor mediante la técnica de los gradientes conjugados minimizando por cuadrados mínimos la función error, es decir la diferencia entre los valores Δ y Ψ medidos y los Δ y Ψ correspondientes a los índices ópticos calculados. Debido a la existencia de posibles múltiples mínimos relativos es importante partir ó conseguir un conjunto de valores iniciales adecuado.

Método de Cálculo

Los datos experimentales fueron ajustados mediante un modelo simple de película homogénea e isotrópica (Mc Crackin, 1969). Inicialmente midiendo Δ y Ψ sobre el sustrato pulido se calculan directamente las constantes ópticas correspondientes al sustrato, n_s , k_s . La constante óptica "n" del medio es un parámetro conocido o puede medirse, en el caso de películas sumergidas en un líquido, con un refractómetro de Abbe. Medidas subsiguientes de los dos ángulos: Δ y Ψ , obtenidos sobre la película formada, a una sola longitud de onda, permiten el cálculo del índice óptico y del espesor de manera unívoca solo para películas transparentes, es decir cuando el índice imaginario k , correspondiente a la constante óptica de absorción de la película es igual a 0. Para este caso los dos datos Δ y Ψ correspondientes a un espesor "d" permiten encontrar los dos valores "n" y "d" que reproducen valores teóricos de Δ y Ψ que ajustan los valores experimentales.

Cuando se trata de películas absorbentes ($k > 0$) es necesario correlacionar medidas elipsométricas, Δ y Ψ para distintos espesores (y / ó distintas longitudes de onda, λ), ya que con dos valores " Δ " y " Ψ " no es posible determinar de manera unívoca los tres parámetros: n , k , d . Los índices ópticos dependen de λ de la luz incidente, pero no el espesor que es independiente de λ . Correlacionando datos de " Δ " y " Ψ " medidos para distintos espesores y/o longitudes de onda, es posible, al aumentar el número de datos, lograr una solución unívoca.

De este modo utilizando el conjunto de datos correspondiente a dos espesores d_{j-1} , d_j , medidos a una longitud de onda λ_i tendremos dos pares de valores Δ_{ij} y Ψ_{ij} , es decir cuatro parámetros medidos, con los que se puede calcular de manera unívoca las cuatro incógnitas n_i , k_i , d_{j-1} , d_j . Se asumen iguales índices ópticos para pequeñas variaciones en espesor, lo cual solo se verifica experimentalmente cuando se trata del crecimiento de una película homogénea. En el caso de mayor número de espesores d_j , el programa de cálculo mediante el método de gradientes conjugados minimiza por iteraciones sucesivas la función F, permitiendo llegar a obtener valores de n , k y espesor d que reproducen los valores teóricos ó calculados de Δ y Ψ que mejor ajustan los datos experimentales.

$$F = \sum (\Delta_j^{ex} - \Delta_j^{te})^2 + (\Psi_j^{ex} - \Psi_j^{te})^2 \quad (1)$$

El sistema de ajuste puede extenderse para medidas Δ_{ij} y Ψ_{ij} realizadas a diferentes longitudes de onda λ_i minimizando la función F definida para los diferentes n_i , k_i y d_j .

$$F = \sum (\Delta_{ij}^{ex} - \Delta_{ij}^{te})^2 + (\Psi_{ij}^{ex} - \Psi_{ij}^{te})^2 \quad (2)$$

En el programa de cálculo desarrollado se emplea durante el ajuste una variable auxiliar $k' = k^2$ de modo que la función cuadrática asegura la condición de contorno: $k > 0$, dado que solo valores del índice óptico de absorción $k > 0$ son realmente significativos.

El cálculo se basa en una optimización realizada a través de los llamados "métodos del gradiente"; una descripción de este tipo de métodos puede verse en textos de cálculo numérico (Dahlquist & Björck, 1974).

RESULTADOS

La Fig. 2 muestra los valores de Δ y Ψ realizados sobre el sustrato limpio y para distintos espesores del depósito de plata. El menor espesor observado corresponde a la posición $x = 8.7$ cm, y las sucesivas lecturas en la posición 7.7, 7.0, 6.0, 5.0, 4.0, 3.0, 2.0, 1.0 y 0.5 cm corresponden a espesores crecientes debido a la configuración de gradiente de masa descrita en la Fig. 1. El gráfico muestra también valores teóricos Δ y Ψ calculados para incrementos de 10 \AA en el espesor de una película de plata maciza de índices $n = 0.121$, $k = 3.30$ (Palik, 1985). Además también se incluyen los valores Δ y Ψ correspondientes a una película de índice $n = 0.236$, $k = 3.195$ este índice surge del ajuste del conjunto completo de valores de Δ y Ψ obtenidos para luz incidente de $\lambda = 546 \text{ nm}$.

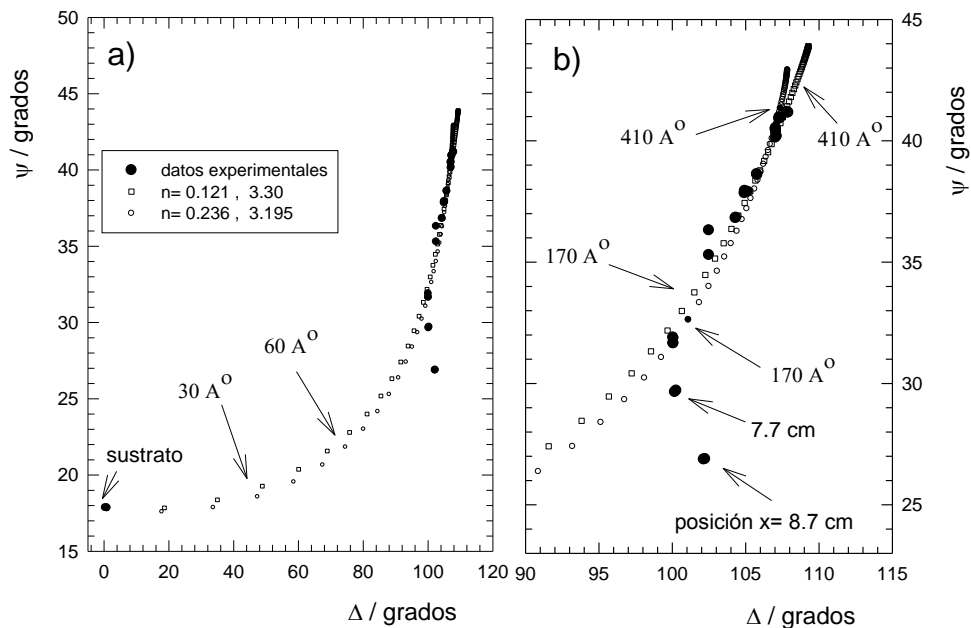


Fig. 2: Diagrama Δ y Ψ obtenido a $\lambda = 546 \text{ nm}$ correspondiente a un depósito de plata metálica en función de la posición sobre la placa. a) Conjunto de datos experimentales incluyendo el sustrato de vidrio. b) Ampliación de la escala mostrando distintos espesores del depósito de plata.

Partiendo de los valores iniciales obtenidos de la solución para el conjunto total de espesores, se reduce progresivamente el número de espesores eligiendo conjuntos de datos para posiciones sucesivas de tres espesores, obteniéndose la variación de los valores de índice óptico con el espesor de la película. Estos últimos valores de n , k y d , son valores iniciales utilizados en el ajuste final de los datos Δ y Ψ correspondientes a conjuntos de datos de un solo espesor y cinco longitudes de onda. Los resultados de este último ajuste se grafican en las Figs. 3 y 4.

DISCUSIÓN

La Fig. 3 muestra una disminución del espesor desde 31 nm hasta 18 nm con gran variación en los valores de índices ópticos, $1.0 < n < 1.8$ y $1.6 < k < 2.6$, mostrando que la estructura de la película depende fuertemente de las condiciones de deposición. Los índices ópticos medidos, Fig. 4, se pueden comparar con los predichos por la teoría de Bruggeman (B) y la de Maxwell-Garnett (MG) del medio efectivo. La constante dieléctrica del material compuesto se calcula en función de las constantes dieléctricas, ϵ_a , ϵ_b , y la fracción volumétrica, q_a , q_b , de los componentes a y b, y donde ϵ_h es la constante dieléctrica del medio huésped.

La aproximación de B se obtienen haciendo $\epsilon_h = \epsilon$ mientras que la de MG surge al considerar $\epsilon_h = \epsilon_a$ ó $\epsilon_h = \epsilon_b$ en la ecuación 3 resultando en MG dos aproximaciones para los índices efectivos, válidas ya sea para $q \approx 1$ ó $q \approx 0$.

La aproximación de B es válida para valores medios de q mientras que MG es válida ya sea para pequeñas fracciones volumétricas, q , del medio a en el medio b ó la inversa para pequeñas fracciones del medio b en el medio a.

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_h}{\epsilon' + 2\epsilon_h} = q_a \frac{\epsilon_a' - \epsilon_h}{\epsilon_a' + 2\epsilon_h} + q_b \frac{\epsilon_b' - \epsilon_h}{\epsilon_b' + 2\epsilon_h} \quad (3)$$

y donde $\epsilon' = n^2 - k^2$ (parte real de ϵ) y $\epsilon'' = 2n k$ (parte imaginaria de ϵ).

En la Fig. 5 se grafican los índices ópticos efectivos calculados para: 1) partículas de plata y huecos de aire según la aproximación de B, Fig. 5 a, b; 2) la aproximación de MG para pequeñas fracciones volumétricas de partículas de plata en una fase mayoritaria de aire, Fig. 5 c, d; y 3) pequeñas fracciones volumétricas de partículas de aire en una fase mas abundante de plata, Fig. 5 e, f.

En general se observa que la secuencia de los puntos d_1 , d_2 , d_3 ,... corresponden a crecientes valores de q , es decir crecientes valores de la fracción volumetrica del metal. Sin embargo, en general, el valor de q calculado a través del índice n medido no coincide con el valor de q calculado para el correspondiente valor de k , indicando una validez tan solo cualitativa del modelo de B. Las teorías de B y MG son válidas para esferas de dimensiones bastante menores a la longitud de onda de la luz incidente mientras que en el sistema experimental las dimensiones de las partículas de plata o de los poros son del orden del espesor de la película. Es de esperar que para películas tan delgadas y cerca del rompimiento de la percolación de la fase conductora la influencia de las resonancias ópticas no sean correctamente representadas por B ni por MG (Mochan *et al.*, 2010). Estudios teóricos analizan el caso límite de tamaños cracterísticos de las inhomogeneidades cuando estas son comparables con los espesores de las películas (Perez Huerta *et al.*, 2013). Resultados previos utilizando microscopia de fuerza atómica para películas de plata muestran una rugosidad del orden del 50% del espesor de la película. Sin embargo la rugosidad real puede ser mayor ya que este análisis puede estar limitado por el tamaño de la punta de testeo del microscopio de fuerza atómica respecto al diámetro de los poros (Toranzos *et al.*, 2010). Se continúan estas investigaciones utilizando modelos de película mas elaborados que tengan en cuenta la existencia de películas no homogéneas en donde existe variación del índice óptico con la coordenada del espesor de la película y donde los valores máximos de q corresponden a la coordenada media ó central del espesor de la película.

MG predice valores de n para el espesor d_1 mayores que los que predice B, y MG predice mejor que B los valores de n para el espesor d_1 , Fig. 5 c, 5 a. Sin embargo los valores de k predichos por MG muestran una mayor dispersión de valores de q con λ que en caso del modelo de B, Fig. 5 c, d. Para el sistema compuesto de burbujas de aire en plata y valores altos de q la aproximación de MG muestra mayor dispersión con q que el modelo de B, de modo que B predice mejor los valores de n , k que el modelo de MG, para valores medios y altos de la fracción q del metal, Fig. 5 c, d, e, f.

Es de notar que la aproximación de B muestra un mínimo en el valor de n entre $q = 0.8$ y $q = 0.6$, Tabla 1.

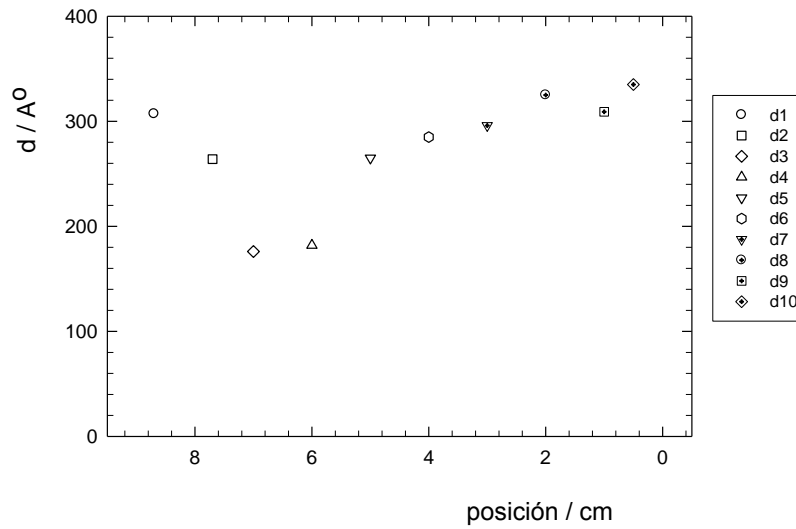


Fig. 3: Espesores calculados para distintas posiciones sobre la placa.

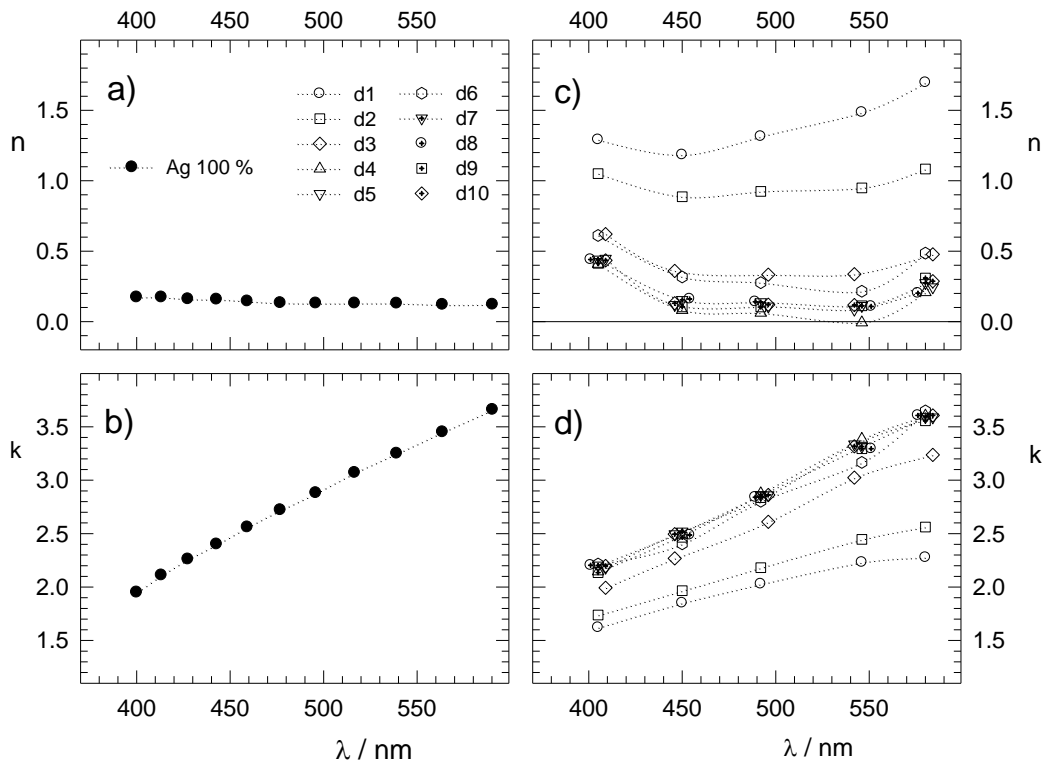


Fig. 4: Índices ópticos n , k . a) y b) Datos correspondientes a plata maciza (●). c) y d) Índices calculados para distintas posiciones, o espesores (d_1, \dots, d_{10}), sobre la placa con plata depositada.

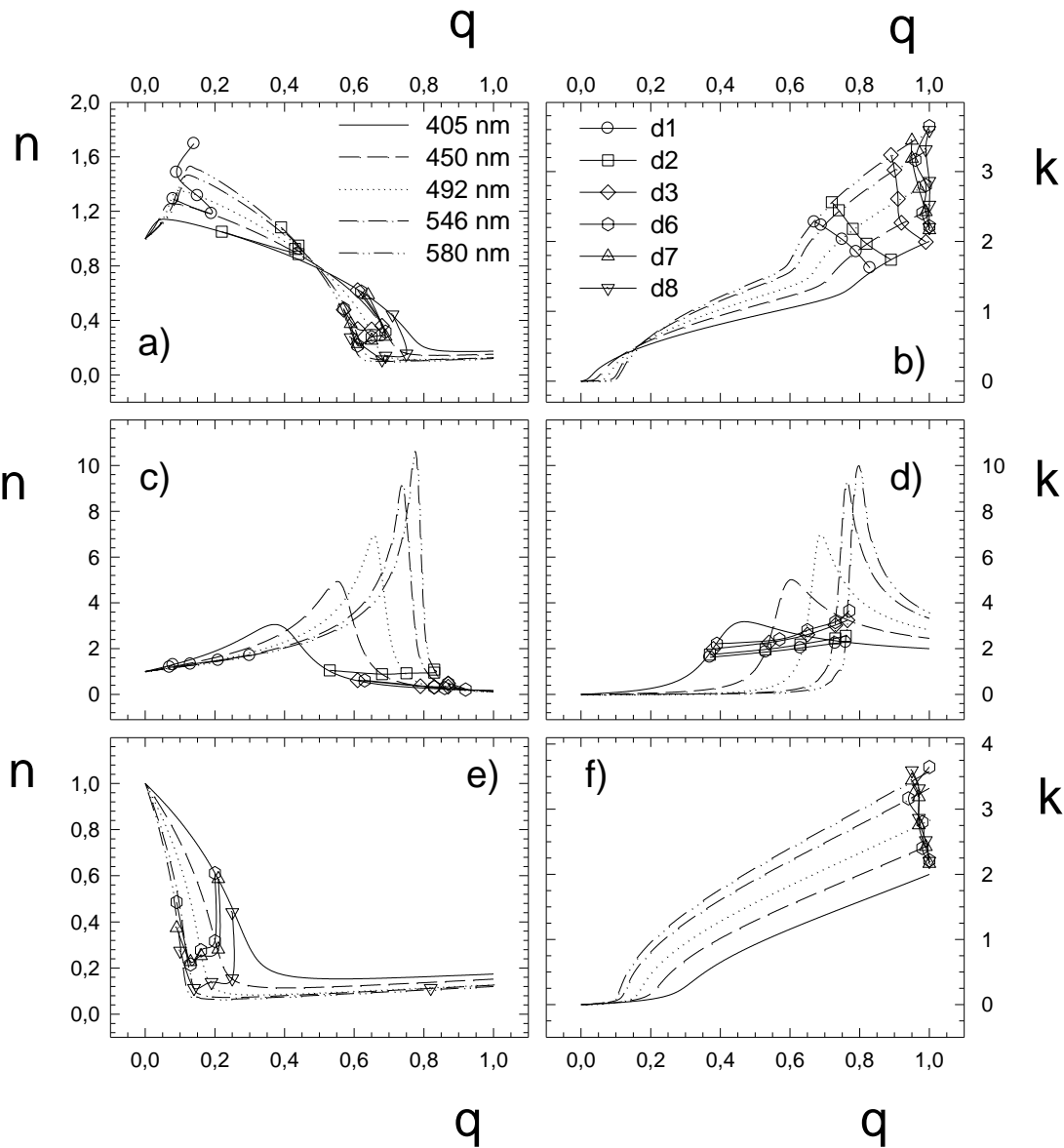


Fig. 5: Valores predichos por la teoría del medio efectivo en función de la fracción volumétrica q de plata para una película compuesta plata/ aire. a) y b) Aproximación de Bruggeman. c) y d) Aproximación de Maxwell Garnett para un material compuesto de aire incluyendo una pequeña fracción de esferas de plata. e) y f) Aproximación de Maxwell Garnett para compuestos de plata maciza que incluyen pequeñas fracciones de esferas de aire.

En la tabla 1 se muestra los valores del mínimo en el índice n en función de la longitud de onda así como los valores de los índices ópticos de la plata maciza (Palik, 1985). El ajuste de los datos experimentales muestra que el valor mínimo de n se obtiene para valores de q intermedios, $d4$, y $\lambda = 546$ nm, Fig. 4 c. Los valores de n resultan mucho menores a los predichos por B llegando a alcanzar valores negativos. Este resultado llama la atención y es motivo de revisión por la posibilidad de efectos de corrientes inducidas en materiales no magnéticos cuando la escala de las inhomogeneidades es comparable con la longitud de onda de los campos electromagnéticos en el medio (Monti *et al.*, 2012).

Tabla 1: Índices n , k , vs. λ para Ag maciza, valores de n mínimo y el correspondiente valor de q predichos por el modelo de B vs. λ . Valores de n calculados para los espesores d_4 y d_6 .

λ / nm	k	n	n_{\min}	$q(n_{\min})$	$n(d_4)$	$n(d_6)$
405	2.00	0.174	0.171	0.93	0.409	0.448
450	2.45	0.152	0.143	0.84	0.082	0.120
492	2.84	0.117	0.130	0.80	0.062	0.108
546	3.00	0.126	0.107	0.72	-0.007	0.086
580	3.58	0.120	0.099	0.68	0.208	0.245

CONCLUSIONES

La metodología utilizada nos permite asegurar que la cantidad de plata depositada es creciente a lo largo del sustrato. En las posiciones más alejadas de la fuente de plata, la cantidad de este material es tan bajo que no logra interconectarse siendo más bien un conjunto de pequeños depósitos aislados que denominamos islas o gotas. Tamaños típicos de estas islas son de 15 nm (Bishop, 2007) y resulta difícil hablar de un espesor de película, dado que una sola isla ya tendría el espesor de 15 nm. Sin embargo se puede suponer que el efecto macroscópico de estas islas se asimila a una película homogénea con un espesor óptico efectivo y un índice de refracción diferente al de bulto, que como se comentó, puede vincularse con las fracciones volumétricas de las partículas mediante las teorías de medio efectivo. Es interesante notar que para densidades bajas de estas islas metálicas la película resulta un aislante eléctrico mientras que a medida que aumenta la densidad de estas islas, llegan a solaparse alcanzando la percolación y haciéndose entonces la película conductora de la electricidad. Para densidades mayores a la de la percolación las características ópticas efectivas se aproximan a la plata de bulto y por lo tanto el espesor determinado de manera óptica por el método elipsométrico resulta coincidente con el espesor real de la película.

Se observó que para densidades bajas de plata existe una disminución del espesor óptico efectivo al aumentar la cantidad de metal depositado hasta un mínimo para luego aumentar monótonamente. A nuestro entender esto se debe al cambio de la tensión superficial actuando primeramente en islas, y luego a la correspondiente de la formación de películas metálicas que presentan continuidad en el límite de percolación. También en el sistema con baja densidad de islas de plata es posible la aparición de resonancias plasmónicas que disipen mayor cantidad de energía (Toranzos *et al.*, 2010) de manera que puede comportarse como una película con un espesor óptico efectivo más grande en comparación con sus características físicas reales, e incluso a las características dadas por un modelo de medio efectivo. Para explicar mejor esto, consideremos que cuando la densidad de plata es baja la altura máxima está dada por la de una isla, unos 15 nm, y por lo tanto la altura de un modelo de medio efectivo debiera estar comprendida entre 0 y 15 nm. Sin embargo por las resonancias plasmónicas se pueden dar espesores efectivos mayores al de una isla, como se muestra en la Fig. 3 donde para la zona de menor densidad se mide un espesor efectivo de 30 nm llegando a 15 nm en las cercanías de la percolación para luego crecer nuevamente. A medida que estas islas se van solapando estas resonancias se ven en parte inhibidas produciendo el efecto de una disminución del espesor óptico efectivo, hasta el punto donde el material se comporta de manera similar al bulto y el espesor efectivo crece con el material depositado.

En resumen, para bajas cantidades de plata depositada la película presenta una fuerte variación de los índices ópticos con la masa de plata y una disminución del espesor óptico efectivo con el aumento de la cantidad de metal depositado hasta la percolación de partículas con una fracción volumétrica aproximada del 60 % de plata. Para mayores cantidades de plata depositada se observa menor variación en los índices ópticos y aumento en el espesor óptico efectivo con valores máximos de unos 34 nm.

Los valores hallados de k resultaron mayores a los predichos por las teorías del medio efectivo, lo que es atribuible a las resonancias plasmónicas.

AGRADECIMIENTOS

A la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, CIC, y a la Facultad de C. Exactas, Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste – Instituto de Modelado e Innovación Tecnológica, CONICET-UNNE por el apoyo brindado en la realización de estas investigaciones. J.O.Z. es miembro de la Carrera del Investigador de la CIC.

REFERENCIAS

1. Angmo, D., Hösel, M. & Frebs, F. (2012). All solution processing of ITO-free organic solar cell modules directly on barrier foil. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 107, 329-336.
2. Bishop, C. A. (2007), *Vacuum Deposition Onto Webs, Films, and Foils* (William Andrew, New York,).
3. Dahlquist, G. & Björck, A. (1974). *Numerical Methods*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, Eds. Cap. 10, Sección 5.2.
4. Martin, P.M. (2010). *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology*, Elsevier, USA.
5. Mc Crackin, F.L. (April 1969). *A Fortran Program for Analysis of Ellipsometer Measurements*, National Bureau Standards, Tech. Note 479, U. S. Government Printing Office, Washington.
6. Mochan, W.L., Ortiz, G.P. & Mendoza, B.S. (2010). Efficient homogenization procedure for the calculation of optical properties of 3D nanostructured composites. *Opt. Express*, 18, 22119-22127.
7. Monti, A., Bilotti, F., Toscano, A. & Vegni L. (2012). Possible implementation of epsilon-near-zero metamaterials working at optical frequencies. *Optics Communications*, 285, 3412-3418.
8. Palik, E.D. (1985). *Handbook of optical constants of solids*, Academic Press Handbook Series (Academic, Orlando, Florida).
9. Pérez-Huerta, J.S., Ortiz, G.P., Mendoza, B.S. & Mochán, W.L. (2013). Macroscopic optical response and photonic bands, *New J. Phys.* 15, 43037-43055.
10. Schmidt, H., Winkler, T., Baumann, I., Schmale, S., Flügge, H., Johannes, H., *et al.* (2011). Indium free bottom electrodes for inverted organic solar cells with simplified cell architectures. *Appl. Phys. Lett.* 99, 033304.
11. Shimada, C. & Shiratori, S. (2013). Viscous conductive glue layer in semitransparent polymer based solar cells fabricated by a lamination process. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 11087-11092.
12. Toranzos, V.J., Ortiz, G.P. & Koropecski, R.R. (2010). Contactos eléctricos transparentes mediante nanoestructuración de películas metálicas. *Anales AFA*, 22, 37-41.
13. Zerbino, J.O., Pesetti, L. & Sustersic, M.G. (2007). Electrochemical and ellipsometric study of polypyrrole films in solutions containing ascorbic acid, *J. Mol. Liquids*, 131-132, 185-189.

