



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS
DELGADAS A PARTIR DE HILOS METÁLICOS
NANOMÉTRICOS

Marisol Vega Verdugo

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias
Departamento de Física
Bogotá 2016

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS
DELGADAS A PARTIR DE HILOS METÁLICOS
NANOMÉTRICOS

Marisol Vega Verdugo

Trabajo de grado para optar por el título de Magister en
Ciencias Física

Director:
Ph.D Ángel Miguel Ardila Vargas

Línea de investigación:
Semiconductores Orgánicos - Grupo de Física Aplicada

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias
Departamento de Física
Bogotá, 2016

Índice general

I	Análisis teórico de películas delgadas	11
1.	Películas delgadas de nanohilos metálicos	13
1.1.	Nanohilo metálico	13
1.2.	Películas delgadas	14
1.3.	Métodos de fabricación de películas delgadas	15
1.3.1.	Dip Coating	15
1.3.2.	Doctor Blade	16
1.3.3.	Spin Coating	17
1.3.4.	Técnica sol-gel	18
II	Caracterización de las películas de NH-Ag	21
2.	Métodos de caracterización experimental	23
2.1.	Microscopía electrónica de barrido	23
2.2.	Espectrofotometría	24
2.3.	Resistencia de hoja	26
III	Procedimientos experimentales	29
3.	Metodología experimental	31
3.1.	Fabricación de películas de NH-Ag	31
3.2.	Caracterización de las películas	32
3.3.	Métodos para mejorar el contacto entre los nanohilos en películas de NH-Ag	32
3.4.	Método de mejoramiento del contacto por tratamiento térmico	32
3.5.	Mejoramiento del contacto a partir de presiones	33

IV	Resultados y discusión	35
4.	Resultados y análisis	37
4.1.	Caracterización de películas de NH-Ag	37
4.2.	Análisis usando el método de tratamiento térmico	38
4.3.	Análisis usando el método de presión para mejorar el contacto entre los nanohilos de plata	54
V	Conclusiones y recomendaciones	61
5.	Resultados	63
5.1.	Conclusiones	63
5.2.	Recomendaciones	64

Índice de figuras

1.1.	Nanohilos de plata vistos por microscopía electrónica en una escala de $2\mu\text{m}$	14
1.2.	Esquema del método Dip Coating	16
1.3.	Esquema del método Doctor Blade	17
1.4.	Esquema del método Spin Coating	18
1.5.	Esquema de la técnica sol-gel	19
2.1.	Esquema del SEM.(tomado y modificado de http://spectank.ru/microscopio-electronico-de-barrido-PDF.html).	24
2.2.	Representación esquemática del espectrofotómetro	25
2.3.	Esquema para la definición de resistividad (izquierda) y resistencia de hoja (derecha)	27
2.4.	Ilustración del método de las cuatro puntas	28
4.1.	Imagen SEM de una película fabricada por spin coating a 3000 rpm durante 3 min.	38
4.2.	Imagen SEM de 3 películas sometidas a tratamiento térmico de $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante: (a) 30 min, (b) 60 min y (c) 90 min.	40
4.3.	Imagen SEM de 3 películas sometidas a tratamiento térmico de $175\text{ }^\circ\text{C}$ durante: (a) 30 min, (b) 60 min y (c) 90 min.	41
4.4.	Imagen SEM de 3 películas sometidas a tratamiento térmico de $200\text{ }^\circ\text{C}$ durante: (a) 30 min, (b) 60 min y (c) 90 min.	42
4.5.	Imagen SEM de 3 películas sometidas a tratamiento térmico de $225\text{ }^\circ\text{C}$ durante: (a) 30 min, (b) 60 min y (c) 90 min.	43
4.6.	Gráfica de relación de las diferencias de resistencia de hoja respecto a: (a) el tiempo de tratamiento térmico y (b) la temperatura.	46
4.7.	Gráfica de relación de las diferencias de resistencia de hoja respecto a: (a) el tiempo de tratamiento térmico. (b)La temperatura de tratamiento térmico.	48
4.8.	Relación de la diferencia de resistencia de hoja con la temperatura de tratamiento.	51

4.9. (a) Espectros de transmitancia para las películas con resistencia de hoja en el rango de $6,6 \Omega/\square$ hasta $27,3 \Omega/\square$. (b) Relación entre la resistencia de hoja y la transmitancia a la longitud de onda de 550 nm.	53
4.10. Imágenes de SEM de películas de NH-Ag fabricadas (a) con $R_s = 27,3 \pm 2,0 \Omega/\square$ y (b) con $R_s = 6,6 \pm 0,2 \Omega/\square$	54
4.11. Imágenes de SEM de películas de NH-Ag fabricadas (a) sobre sustrato de vidrio, (b) y (c) sobre sustrato de poliestireno. . .	55
4.12. Comparación de películas de NH-Ag (a) antes de aplicar presión y (b) después de aplicar la presión con una fuerza de 2 Ton.	56
4.13. Relación de la variación en la Resistencia de hoja y el tiempo de aplicación de la presión sobre los nanohilos en la película. . .	58
4.14. Comparación de películas de NH-Ag. (a) sin tratamiento, (b) después de aplicar 5 Ton de presión.	59
4.15. Comparación de espectros de transmitancia antes y después del tratamiento.	60

Índice de cuadros

4.1. Relación entre la variación de la resistencia de hoja con el tiempo y la temperatura de tratamiento.	44
4.2. Relación de la variación de la resistencia de hoja con el tiempo y la temperatura de tratamiento térmico.	47
4.3. Relación entre la diferencia de resistencia de hoja con la temperatura de tratamiento durante 22,5 min.	49
4.4. Relación de los promedios de ΔR_s respecto a la temperatura de tratamiento en un intervalo de tiempo de 22,5 min.	50
4.5. Resultados de la variación de la resistencia de hoja al aplicar presión sobre las muestras.	56
4.6. Resultados de variación de tiempos para una presión de 2 Ton.	57

*La diferencia entre lo posible y lo
imposible yace en la
determinación de la persona.*

Tom Lasorda

A mi madre por ser mi ejemplo y mi inspiración en cada meta que me propongo y a mi familia.

Al profesor Ángel Miguel Ardila por la confianza prestada y el apoyo brindado en este proyecto y a mis compañeros de laboratorio y de la maestría en Física por apoyarme y compartir conmigo este camino.

Agradecimientos

Al grupo de Física Aplicada de la Universidad Nacional de Colombia, al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación COL-CIENCIAS, por el apoyo brindado mediante la financiación del Proyecto de Investigación con código 1101-521-28577, al Departamento de Física de la Universidad Nacional por el apoyo brindado.

Resumen

En esta tesis se presenta la fabricación y caracterización de películas delgadas a partir de nanohilos de plata usando el método spin coating mediante la técnica sol-gel, con el propósito de analizar las propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas de dichas capas y compararlas con las del óxido de Indio y Estaño (ITO, por sus siglas en inglés) que es actualmente el material más usado como electrodo transparente en la construcción de diversos dispositivos opto-electrónicos, pero debido a la gran demanda de dichos dispositivos y a la escases del Indio en el mundo, el cual tiende a agotarse y subir abruptamente su precio, se está buscando un posible reemplazo y son precisamente las películas de nanohilos de plata un candidato promisorio para dicho objetivo. Las propiedades morfológicas de las muestras se caracterizaron mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), la conductividad de la lámina se determinó a partir de la medida de los valores de resistencia de hoja (R_s) y la transmitancia se analizó mediante espectrofotometría. Se realiza además, un estudio de dos métodos de soldadura de los nanohilos de dichas capas con la finalidad de mejorar la conductividad de las películas de nanohilos de plata sin afectar el valor de la transmitancia, someténdolas a procesos de tratamiento térmico y con la aplicación de presiones, obteniendo como mejores resultados una disminución en la resistencia de hoja de $(4.3 \pm 1.4) \frac{\Omega}{\square}^1$ con el método de soldadura por tratamiento térmico y de $(12.9 \pm 2.4) \frac{\Omega}{\square}$ con el método de soldadura a partir de presiones de tal manera que las películas delgadas de nanohilos de plata se consolidan como un buen candidato para reemplazar al ITO como electrodos transparentes en la construcción de dispositivos opto-electrónicos.

PALABRAS CLAVE: *Películas, nanohilos, spin coating, transmitancia, conductividad, resistencia de hoja, soldadura.*

¹ $\frac{\Omega}{\square}$, expresa ohm por cuadrado y es la unidad de medida de la resistencia de hoja

Abstract

This thesis presents the fabrication and characterization of thin films from silver nanowires of using the spin coating method by means of the sol-gel technique, in order to analyze their morphological, electrical and optical properties and compare them with those of ITO (indium and tin) which is currently the most common material used as a transparent electrode in the fabrication of various optoelectronic devices, but due to the high demand for such devices and the shortage of Indio in the world, which tends to run out and abruptly raise its price. Due to these reasons, scientifics are looking for a possible replacement and are precisely the silver nanowire films a promising candidate for this goal. The morphological properties of the deposited films were characterized by scanning electron microscopy (SEM), the electrical properties were determined from the measured values of sheet resistance (R_s) and the optical properties by transmittance. They were studied two methods for welding the nanowires of deposited layers in order to improve the conductivity of the films without affecting the value of the transmittance: subjecting them to heat treatment processes and the application of pressure. By heat treatment it was obtained a decrease in sheet resistance of $(4.3 \pm 1.4) \frac{\Omega}{\square}$, and by applying pressure, a decrease of $(12.9 \pm 2.4) \frac{\Omega}{\square}$, so that thin films of silver nanowires are consolidated as a good candidate to replace ITO as transparent electrodes in the fabrication of optoelectronic devices.

KEYWORDS: *Films, nanowires, spin coating, transmittance, conductivity, sheet resistance , welding.*

Introducción

La investigación en el área de materiales conductores transparentes resulta de gran interés para el alto nivel de desarrollo tecnológico en el que está inmersa la sociedad actualmente, ya que el óxido de estaño e indio (ITO, por sus siglas en inglés), ampliamente utilizado como electrodo transparente en la fabricación de casi todos los dispositivos optoelectrónicos modernos tales como pantallas de cristal líquido (LCD), pantallas táctiles y celdas solares [1,2], es muy escaso en el mundo y por ende muy costoso, además de que requiere una alta temperatura durante la fabricación de la película [3]. Adicional a lo anterior, el ITO es un material que cuenta con propiedades cerámicas, por tanto es muy frágil, lo cual lo convierte en un material inaplicable para dispositivos opto-electrónicos flexibles; es por eso que el reto actual de la ciencia y la tecnología es precisamente encontrar alternativas de menor costo, mayor flexibilidad pero con propiedades óptimas de conductividad y transmitancia para reemplazar dicho material. Las opciones como sustitutos de ITO son diversas como los nanotubos de carbono, óxidos inorgánicos conductores, polímeros conductores, grafeno y nanohilos metálicos [2], siendo estos últimos, objeto de estudio del presente trabajo. La importancia de fabricar películas a partir de nanohilos de plata (que en adelante se denotará como NH-Ag) radica entonces en la intensa búsqueda de un reemplazo del ITO por un material que pueda igualar sus propiedades de transmitancia y conductividad, o de ser posible mejorarlas. La fabricación de películas a partir de nanohilos promete una ventaja adicional, la flexibilidad de las películas, lo cual convierte a las películas de NH-Ag en un candidato perfecto para reemplazar al ITO, caracterizado por su alta transparencia en el espectro visible ($T = 85\%$) y una resistencia de hoja baja ($R_s < 100 \frac{\Omega}{\square}$).

Las estructuras unidimensionales como son los nanohilos de plata resultan de gran interés en el crecimiento de películas delgadas para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos por sus propiedades térmicas, eléctricas y ópticas [4] ya que pueden realizar funciones como capa transparente y también como contacto eléctrico. La mayoría de las aplicaciones de la electrónica orgánica tiene como destino los dispositivos móviles. Uno de los métodos más

utilizados para el depósito de películas delgadas de NH-Ag es el spin coating, mediante la técnica sol-gel, que inicia a partir de la aplicación de una pequeña cantidad de material de revestimiento sobre un sustrato de vidrio, el cual se pone a girar para que la solución se esparza, parte del solvente se evapora en este proceso, luego se somete la película a un tratamiento térmico con el fin de eliminar la fase líquida restante. La morfología superficial de la película de NH-Ag es analizada con Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), la transmitancia se mide mediante espectrofotometría y las propiedades eléctricas se analizan a partir de las mediciones de la resistencia de hoja de la película. El presente trabajo ya cuenta con una publicación en la Revista Ingeniería y Competitividad de la Universidad del Valle [5], donde se muestran los resultados de un barrido de velocidades de rotación en el spin coating con el fin de realizar un análisis de las dos propiedades fundamentales de las películas de NH-Ag, que son transmitancia y conductividad controlando las condiciones de depósito sobre el sustrato pues estas tienen conexión con las propiedades finales de las capas. Entre estas condiciones están: el espesor de la película, de gran relevancia, pues un mayor espesor indica una mayor cantidad de material depositado que disminuye el paso de la luz y por ende una menor transmitancia. Sin embargo, con mayores espesores se mejora la conductividad final de la película ya que al tener más cantidad de nanohilos depositados sobre la superficie, aumenta la cantidad de material conductor que permite el flujo de electrones. Caso contrario pasará con menores espesores. En términos generales, la conductividad y la transmitancia de una película de NH-Ag están en constante competencia y la intención de ganar en una, implica necesariamente pérdida en la otra [5]. El reto en esta ocasión para las películas delgadas a partir de NH-Ag es entonces encontrar una técnica que mejore la conductividad de las películas sin afectar la transmitancia de la capa, para ello se propone utilizar dos métodos para mejorar el contacto entre los nanohilos: El primero consiste en someter la película delgada de NH-Ag a un proceso térmico en un horno después de su fabricación. Haciendo medidas de la resistencia de hoja antes y después de dicho tratamiento se verifica si hay aumento o disminución en la resistencia de hoja de las películas de NH-Ag y así determinar la viabilidad del proceso. El segundo método se basa en la aplicación de presiones sobre las películas de NH-Ag, usando una prensa y variando la presión para analizar, al igual que en el anterior caso, las variaciones de R_s antes y después del proceso para determinar si se mejora la conductividad de las películas.

Parte I

Análisis teórico de películas delgadas

Capítulo 1

Películas delgadas de nanohilos metálicos

1.1. Nanohilo metálico

Un nanohilo metálico es una estructura nanométrica en forma de alambre que posee un diámetro de 35 a 150 nm y una longitud aproximada de $10\ \mu\text{m}$, esta relación hace que sean consideradas como estructuras unidimensionales. Estas estructuras conductoras, resultan de gran interés en sistemas nanoelectrónicos [1], debido a que pueden realizar funciones como dispositivos y también como interconexiones. El hecho de que se trate de un material metálico es favorable ya que los metales poseen la más alta conductividad entre todos los materiales ($6,3 \cdot 10^7 S/m$). En la figura 1.1 se muestra una película fabricada en el laboratorio a partir de nanohilos de plata vistos en una escala de $2\ \mu\text{m}$, donde se puede apreciar la conexión entre las estructuras unidimensionales conductoras al aparecer soportadas unas sobre otras.

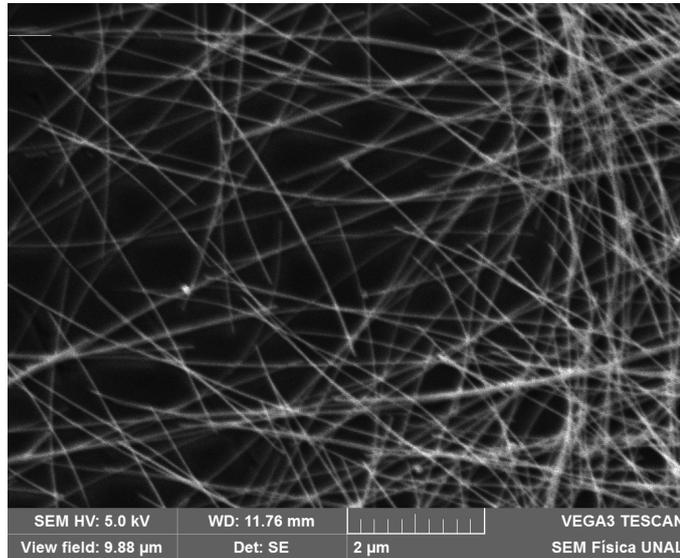


Figura 1.1: Nanohilos de plata vistos por microscopía electrónica en una escala de $2\mu\text{m}$

Se han utilizado nanohilos de Silicio (Si) en la realización de transistores de efecto de campo (FET, por sus siglas en inglés) , puertas lógicas y sensores. Los nanohilos de Germanio (Ge), de especial interés en electrónica de alta velocidad y sensores de infrarrojo, ofrecen además la ventaja de requerir una temperatura de crecimiento que puede considerarse baja, inferior a los $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ facilitando así la integración con otros dispositivos convencionales [6].

1.2. Películas delgadas

Las películas delgadas son capas de material con espesores en el rango de 1 a 100 nm [7]. Estos materiales han sido utilizados en la fabricación de numerosos dispositivos con diversas funciones (celdas solares, transistores, foto-catalizadores, pantallas táctiles, etc.) [8]. El buen funcionamiento de estos dispositivos depende, en gran medida de las propiedades de las películas (estructura, tamaño, morfología, composición, nivel de defectos, etc), las cuales están directamente relacionadas con el método empleado para su depósito. Las propiedades de las películas de NH-Ag dependen fundamentalmente de la microestructura de las películas, la cual presenta una gran diversidad de morfologías de acuerdo al método de depósito, del tipo de precursores y de las condiciones de depósito [9]

Las películas delgadas presentan buena transmitancia(cercana al 80%) pero baja conductividad. La conductividad la adquieren gracias al contacto di-

recto entre los nanohilos y la transmitancia, debido a los espacios que se encuentran entre los mismos. La fabricación de películas delgadas de NH-Ag representa un avance significativo en la disminución de costos de producción de una alta gama de posibles aplicaciones en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

1.3. Métodos de fabricación de películas delgadas

Las metodologías empleadas para la fabricación de películas delgadas han evolucionado ampliamente, permitiendo un depósito controlado de numerosos materiales. Existen diferentes técnicas de depósito de películas delgadas: depósito a partir de vapores (depósito físico de vapores, depósito químico de vapores), depósito mediante láseres y depósito a partir de solución (depósito por método de rotación, dip coating, etc) [10 y referencias allí dadas]. A continuación, se mencionarán algunos métodos para la fabricación de películas delgadas: Dip coating, Doctor Blade, spin coating y la técnica sol-gel, los últimos dos, fueron los usados para la fabricación de las películas delgadas de NH-Ag del presente trabajo.

1.3.1. Dip Coating

Una de las técnicas más difundidas y utilizadas para el crecimiento de películas delgadas a partir de precursores en fase líquida es la técnica de Dip-coating ó también llamada recubrimiento por inmersión, cuyo principio de funcionamiento consiste en sumergir verticalmente un sustrato dentro de la solución que contiene el material usado para el recubrimiento y se pone a rotar durante un tiempo determinado, luego se extrae el sustrato de la solución y se somete a un proceso térmico para evaporar los solventes. La figura 1.2 muestra una ilustración del método.

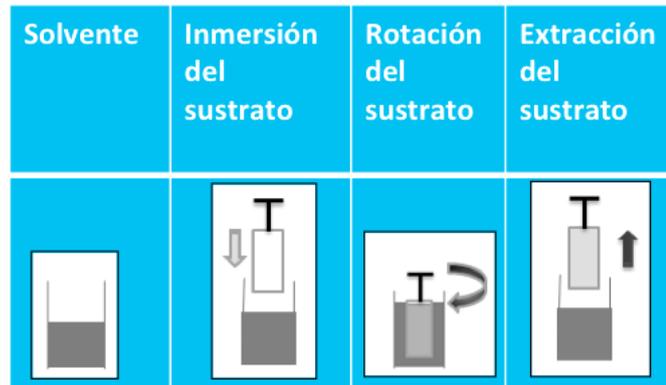


Figura 1.2: Esquema del método Dip Coating

El proceso de extracción del sustrato de la solución debe ser realizado a velocidad constante para evitar algún tipo de vibración o interferencia externa, de modo que garantice el depósito de una película delgada y homogénea en espesor. El tiempo de permanencia del sustrato dentro de la solución antes de retirarlo también es un factor de control importante para las propiedades que se deseen obtener en la capa. Las cualidades finales de las películas dependen de las características del sustrato (ya que éste debe someterse a un previo protocolo de limpieza) y de la solución precursora (solvente, concentración, viscosidad, tipo de precursor, etc.). Es necesario la utilización de un equipo con alta firmeza al momento de sumergir y retirar el sustrato para evitar vibraciones, con un control fino de la velocidad. [11].

1.3.2. Doctor Blade

El método Doctor Blade también conocido como método de la cuchilla quirúrgica consiste en una técnica usada para delimitar exactamente un grosor constante de la solución depositada a lo largo de la superficie de un sustrato plano, esparciendo con una espátula o cuchilla de precisión el material a depositar como muestra la figura 1.3.

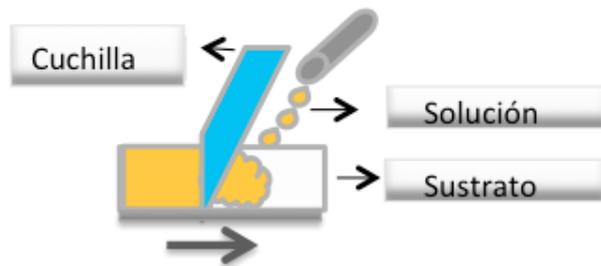


Figura 1.3: Esquema del método Doctor Blade

El procedimiento consiste en que una vez preparada la disolución del material se añade sobre un sustrato un volumen suficiente para cubrir la totalidad de la superficie. La técnica Doctor Blade permite obtener un grosor constante de la disolución depositada a lo largo de toda la superficie, barriendo con una espátula o cuchilla de precisión, luego se espera el tiempo necesario hasta la completa evaporación del disolvente manteniendo el soporte en un ambiente limpio. En el caso que sea necesario, los restos del solvente de la película se eliminan mediante la aplicación de tratamiento térmico, que se puede lograr colocando la película sobre una plancha a una temperatura determinada según las necesidades acerca de las propiedades finales que se quieran obtener [12].

1.3.3. Spin Coating

Este proceso es ampliamente usado para el depósito de materiales sobre sustratos planos con el fin de formar películas delgadas uniformes. Esta técnica consiste en depositar un exceso de material de interés sobre un sustrato; posteriormente, este se hace girar a una velocidad determinada, para lograr la distribución uniforme del material sobre el mismo, gracias a la acción de la fuerza centrífuga. [10]. La figura 1.4 ilustra el método de spin coating para la fabricación de capas delgadas. Dicho procedimiento involucra tres pasos de los cuales los dos primeros (rotación del sustrato y depósito del material) ocurren en orden secuencial mientras que el tercero (evaporación) ocurre durante todo el proceso de fabricación de la capa y es el principal mecanismo de adelgazamiento de la película al final del proceso [13].

El método spin coating comienza al colocar un exceso del material que se va a depositar sobre el sustrato, el cual puede estar en reposo o girando a la velocidad programada. El material se coloca en el centro del sustrato de manera manual o automática (dependiendo de las características del spin coater). Se utiliza un exceso de material para asegurar la uniformidad de la película y evitar problemas de evaporación antes de alcanzar el espesor deseado. Posteriormente el sustrato gira de una manera uniformemente ace-

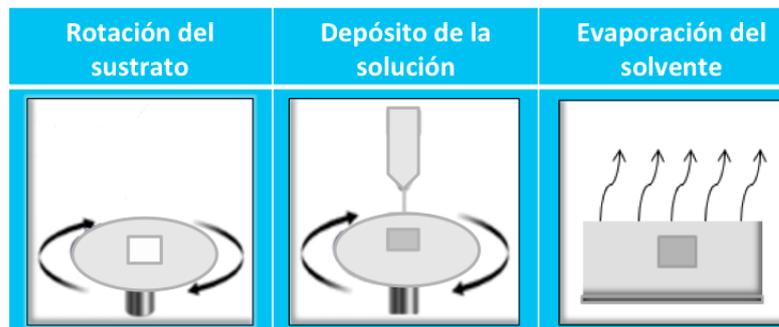


Figura 1.4: Esquema del método Spin Coating

lerada hasta alcanzar la velocidad deseada (previamente programada). Es en esta fase del proceso en la que el sustrato queda totalmente cubierto por el material. La velocidad de rotación propicia que el exceso de material se desplace hacia las orillas del sustrato; dicho exceso será posteriormente eliminado por la fuerza centrífuga. Cuando la velocidad deseada de rotación ha sido alcanzada, el aparato gira a dicha velocidad por un tiempo determinado y con esto se logra el adelgazamiento y uniformidad de la película. El tiempo de rotación puede variar dependiendo del espesor deseado de la película. El depósito por rotación finaliza con la evaporación faltante del solvente, ya que durante todo el proceso de fabricación de la película, parte del solvente se evapora debido a las altas velocidades de rotación. No obstante, la evaporación final de la película generalmente se lleva a cabo mediante tratamiento térmico. La película se puede calentar en una plancha para eliminar la fase líquida restante del solvente. Una de las principales ventajas de la fabricación de películas por el método spin coating es la sencillez del proceso, bajo costo y facilidad en el manejo del aparato.

1.3.4. Técnica sol-gel

El método spin coating funciona a partir de la técnica sol-gel, la cual consiste en la evolución gradual de un sistema de suspensión-coloide (denominada sol) que actúa como precursor hacia la formación de un sistema bifásico (gel), formado por una fase líquida y un fase sólida. Posteriormente mediante un tratamiento térmico, se eliminará la fase líquida, dejando como resultado una película densa, tal como se muestra en la figura 1.5. Esta técnica se emplea para la obtención de diferentes materiales (partículas, recubrimientos, fibras, aerogeles) e incluso sólidos compactos en función del tratamiento térmico que se le dé al material [13].

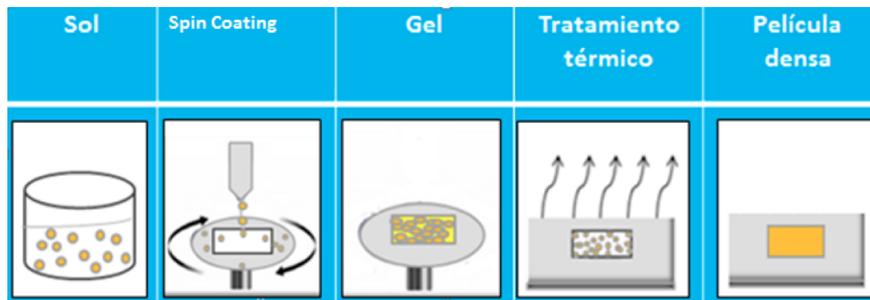


Figura 1.5: Esquema de la técnica sol-gel

En general la técnica requiere de los siguientes pasos:

- Formación de una dispersión estable que actúa como precursor (sol).
- Cambios de concentración del material depositado (evaporación de una parte de la fase líquida de la solución) que se puede lograr mediante centrifugación para acelerar el proceso de separación de las fases.
- Formación de un sistema bifásico (gel) compuesto por una fase líquida y una fase sólida.
- Incremento de la temperatura para eliminar la fase líquida que no se ha evaporado.
- Obtención de una película compacta.

Parte II

Caracterización de las películas de NH-Ag

Capítulo 2

Métodos de caracterización experimental

2.1. Microscopía electrónica de barrido

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), es un instrumento que permite observar la morfología superficial de la muestra de objetos más pequeños que las longitudes de onda del espectro visible, que no pueden apreciarse por el ojo humano. El SEM usa un haz de electrones en lugar de un haz luminoso, como ocurre en un microscopio óptico tradicional y forma imágenes de la superficie de la muestra con un alto grado de precisión, brindando información sobre la textura, estructura y morfología de la misma, lo cual representa un destacado avance tecnológico y una herramienta muy importante para la investigación científica. El microscopio cuenta con un cañón de electrones en la parte superior, dentro del cual se encuentra un filamento de Tungsteno. Los electrones serán acelerados por la aplicación de una diferencia de potencial entre el filamento y el ánodo, obteniéndose un haz electrónico de alta energía. El haz viaja a través de la columna del microscopio en la cual se tienen lentes electromagnéticas que actúan como electroimanes para controlar y enfocar el haz de electrones sobre la muestra, además cuenta con un deflector que barre el haz por toda la superficie tal como se presenta en la figura 2.1.

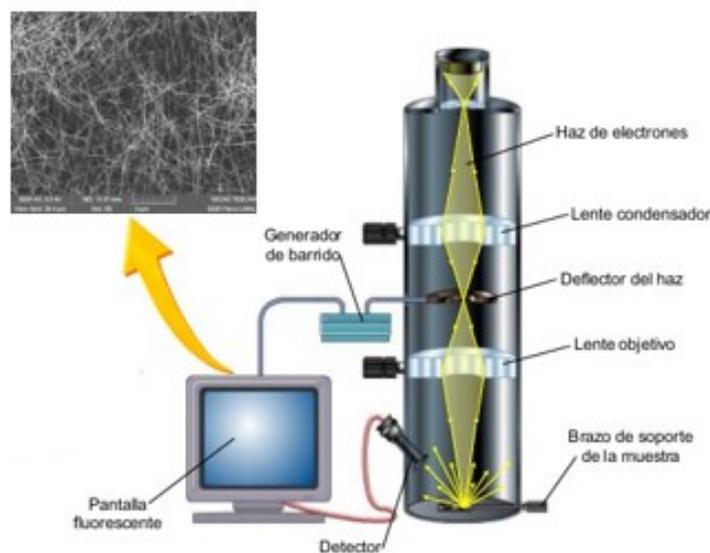


Figura 2.1: Esquema del SEM.(tomado y modificado de <http://spectank.ru/microscopio-electronico-de-barrido-PDF.html>).

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra se generan electrones secundarios que salen de la muestra y son recogidos por un detector para formar la imagen fina, brindando informaciónn morfológica de la superficie. Otros electrones incidentes son retrodispersados y también pueden generarse rayos X que dan cuenta de la composición química de la muestra, por tanto, el SEM cuenta con varios detectores, según la información requerida. La muestra y los detectores se encuentran dentro de una cámara de alto vacío, con el fin de evitar interacción de los electrones con los átomos y moléculas de aire [15]. Para el presente trabajo, el SEM permitió observar la homogeneidad de la película de NH-Ag, en cuanto a la distribución de los nanahilos sobre la superficie del sustrato.

2.2. Espectrofotometría

Es una de las técnicas analíticas usadas más frecuentemente para medir la cantidad de radiación absorbida o transmitida por una sustancia en función de la longitud de onda. El instrumento usado para realizar dicha medición es

el espectrofotómetro mediante la comparación de la radiación transmitida o absorbida por una muestra que contiene una cantidad desconocida de soluto con otra que contiene una cantidad conocida de dicha sustancia, que sirve de referencia base. Para el funcionamiento de dicho mecanismo, se cuenta con una fuente de luz (lámpara de filamento de tungsteno), tal como se muestra en la figura 2.2. La luz incide sobre un monocromador que tiene una red de difracción que descompone el haz en un espectro de longitudes de onda que luego se hace incidir sobre la muestra. La luz que atraviesa la muestra llega a un detector que permite obtener una gráfica del porcentaje de transmitancia en función de la longitud de onda incidente.

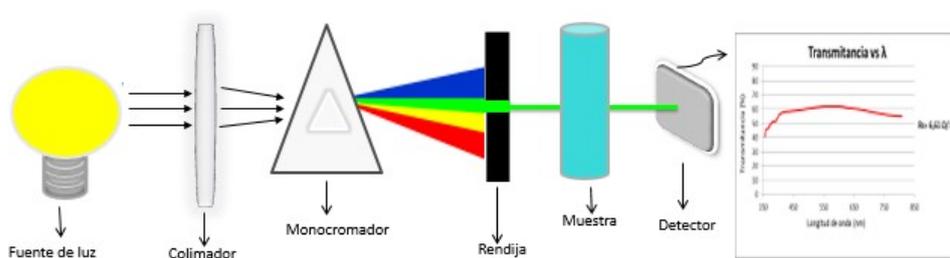


Figura 2.2: Representación esquemática del espectrofotómetro

La absorción de la radiación electromagnética ocurre cuando los átomos de la muestra absorben los fotones provenientes de la fuente de luz provocando vibraciones térmicas o la excitación de los átomos a niveles energéticos superiores. La transmitancia óptica se define como la proporción de luz que atraviesa un cuerpo en determinado tiempo y en una determinada longitud de onda. Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo traslucido, una parte de esa luz es absorbida por el mismo y otra fracción de ese haz de luz atraviesa el cuerpo según su transmitancia. El valor de la transmitancia de un cuerpo se puede determinar por la siguiente expresión:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.1)$$

Donde I se refiere a la intensidad de luz que atraviesa la muestra e I_0 es la intensidad de la luz incidente.

En la espectrofotometría es fundamentada la Ley de Lambert-Beer, la cual relaciona la absorción de la luz con las propiedades del material que atraviesa y es una base matemática para medidas de absorbancia de radiación por muestras en estado líquido, sólido o gaseoso, en las regiones ultravioleta, visible o infrarroja, del espectro electromagnético. Para medidas de absorbancia

de radiación en determinada longitud de onda, se tiene que:

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon bc \quad (2.2)$$

Donde A es la absorbancia, I_0 es la intensidad de la radiación monocromática que incide en la muestra y I es la intensidad de la radiación que emerge de la muestra. El término ε es el coeficiente de absorción cuya magnitud depende de la longitud de onda de la radiación incidente, c es la concentración de la especie absorbente y b se refiere a la distancia recorrida por la luz a través de la muestra [15].

2.3. Resistencia de hoja

Se denomina resistencia de hoja a la medida de la resistencia eléctrica de películas delgadas y normalmente se usa para caracterizar capas delgadas conductoras consideradas como sistemas bidimensionales, donde se considera la corriente a lo largo del plano de la lámina, no perpendicular a la misma, a diferencia de los sistemas tridimensionales. En la figura 2.3 se aprecian dos esquemas que muestran la diferencia entre la resistividad (sistema tridimensional) y resistencia de hoja (sistema bidimensional).

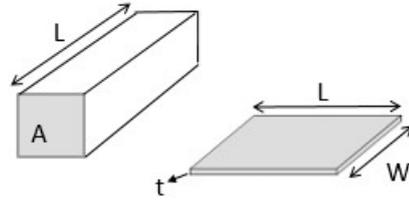


Figura 2.3: Esquema para la definición de resistividad (izquierda) y resistencia de hoja (derecha)

La resistencia puede escribirse como:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (2.3)$$

Donde ρ es la resistividad, A es el área de sección transversal y L es la longitud. El área de sección transversal se puede expresar en términos del ancho W y el espesor t de tal manera que es posible escribir la resistencia como:

$$R = \frac{\rho}{t} \cdot \frac{L}{W} = R_s \cdot \frac{L}{W} \quad (2.4)$$

Donde R_s es la resistencia de la lámina. Si se conoce el espesor de la película, la resistividad volumétrica $[\rho] = \Omega cm$ y el espesor de la misma $[t] = cm$ se puede calcular multiplicando la resistencia de la lámina por el espesor de la película en cm:

$$\rho = R_s \cdot t \quad (2.5)$$

El método de las cuatro puntas es una técnica que permite medir la resistencia de hoja y consiste en colocar cuatro terminales eléctricas igualmente espaciadas sobre la superficie de la película como se puede apreciar en la figura 2.4. En las terminales de los extremos se hace incidir una corriente I y en las del medio se mide la caída de potencial V en la muestra. La distancia entre cada punta es c donde $c \gg t$. [17]

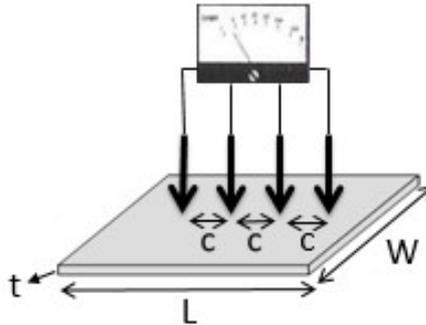


Figura 2.4: Ilustración del método de las cuatro puntas

La unidad de medida de la resistencia de hoja es $\frac{\Omega}{\square}$, donde \square (cuadrado) representa una parte de unidad de cuadrado de la muestra que tiene una respuesta resistiva dada por la magnitud obtenida de R_s . Por otro lado, la relación L/W indicaría el número de unidades cuadrados presentes en la muestra y entre más bajo sea el valor de R_s , mayor será la conductividad de la misma.

Parte III

Procedimientos experimentales

Capítulo 3

Metodología experimental

3.1. Fabricación de películas de NH-Ag

La solución de NH-Ag utilizada en el proceso experimental del presente trabajo, se adquirió a Blue Nano Inc, cuyas especificaciones indican que el solvente usado es etanol con una densidad de 10 mg/ml, el ancho y largo aproximado de los NH-Ag es de 35 nm y 10 μ m respectivamente.

El método usado para la fabricación de las películas delgadas fue Spin coating, que se basa en el proceso de centrifugación para la difusión de la solución sobre el sustrato y la técnica sol-gel para eliminar la fase líquida de la solución y obtener así la película final de NH-Ag. El equipo usado fue Spin Coater de Laurell Technologies Corporation del Laboratorio de Nanoestructuras Orgánicas y Moleculares de la Universidad Nacional de Colombia.

Los sustratos de vidrio utilizados para el crecimiento de las películas fueron sometidos previamente a un riguroso protocolo de limpieza que comprende los siguientes pasos: 1. limpieza con jabón para eliminar impurezas del sustrato 2. limpieza con acetona 3. Limpieza con alcohol isopropílico 4. Secado de los sustratos con nitrógeno 5. Secado final a 100 °C durante 20 minutos en un horno, temperatura a la cual se evaporan los solventes orgánicos utilizados.

Los sustratos utilizados fueron de forma cuadrada de 15 mm de lado, debido a que esa es la medida del portaobjetos del Spin Coater. Para el depósito de películas se utilizaron resultados previos realizados en otro trabajo [18] en el que se estudiaron condiciones de depósito usando un volumen de una gota de la solución de NH-Ag. En ese trabajo se determinó que la velocidad de rotación de 3000 rpm durante un tiempo de 3 min permite obtener películas de buena calidad. Durante este proceso de centrifugación solo una parte del solvente se evapora, por eso es necesario someter los sustratos a una fase

térmica, colocándolos en una placa calefactora a 100 ° C durante 10 minutos, condiciones a las cuales se evaporan los solventes.

3.2. Caracterización de las películas

Luego de su fabricación, el análisis morfológico y estructural de las películas de NH-Ag se realizó con el equipo SEM TESCAN VEGA3 SBU usando el detector de electrones secundarios y con un rango de voltaje de (5-20) kV, obteniendo así información de la morfología superficial de las películas para estudiar que tan homogéneamente se distribuyen los nanohilos de plata en la capa, usando escalas desde 50 μm hasta 1 μm . La caracterización eléctrica de las películas de NH-Ag se realizó con la medida de la resistencia de hoja con el método de las cuatro puntas usando el equipo FPP 5000 Vecco. La transmitancia se realizó mediante espectrofotometría.

3.3. Métodos para mejorar el contacto entre los nanohilos en películas de NH-Ag

Estudios previos muestran que existen métodos para lograr que los nanohilos de las películas delgadas, puedan soldarse, disminuyendo así su resistencia de hoja [19]. Aunque los datos proporcionados por los artículos revisados [19, 20] para estos procesos, no dieron los resultados esperados, sirvieron como base para la experimentación usando dos métodos que llamaron la atención del grupo de investigación de este trabajo.

3.4. Método de mejoramiento del contacto por tratamiento térmico

En un esfuerzo para mejorar la conductividad de las láminas de NH-Ag, puede emplearse la temperatura como herramienta para lograr una disminución en la resistencia de hoja. Después de fabricadas las películas de NH-Ag fueron sometidas a un proceso térmico con el fin de soldar los nanohilos de plata para mejorar la conductividad de la película. Para ello las películas depositadas se sometieron a calentamiento con una variación de temperaturas y tiempo en los rangos de (130-225) °C y (22.5-90) min. Finalmente se realizó una comparación de las medidas de resistencia de hoja antes y después del proceso de tratamiento térmico.

3.5. Mejoramiento del contacto a partir de presiones

Cambiando los sustratos de vidrio por sustratos de poliestireno y realizando el mismo proceso de fabricación de las películas de NH-Ag, éstas fueron sometidas posteriormente a un proceso de presión desde una hasta cinco toneladas variando los tiempos desde 10 hasta 30 segundos. Igual que en el proceso de tratamiento térmico, se realizó una comparación de los valores de resistencia de hoja antes y después de aplicar dichas presiones.

Parte IV

Resultados y discusión

Capítulo 4

Resultados y análisis

4.1. Caracterización de películas de NH-Ag

El uso del método spin coating para la fabricación de las películas de NH-Ag permitió un esparcimiento total de la solución sobre el sustrato de vidrio y la obtención de películas compactas, comprobando así los fundamentos teóricos tanto del método spin coating, como de la técnica sol-gel expuestos al comienzo de este manuscrito. Además de lo anterior, el hecho de someter los sustratos a un protocolo previo y la preparación de la solución que contiene los nanohilos de plata para que la distribución de éstos sea lo más homogénea posible en el volumen de la solución, también influyen mucho en las propiedades finales de la película de NH-Ag. Estudios previos realizados en el grupo de investigación, donde se hizo variación de velocidades y tiempos de rotación durante la fabricación de películas delgadas de NH-Ag, arrojaron como resultado que los valores óptimos en cuanto a conductividad y transmitancia de la capa se obtienen con una velocidad de rotación de 3000 rpm durante un tiempo de 3 minutos. La imagen tomada por SEM de una película con las características anteriormente mencionadas se presenta en la figura 4.1 en la que se muestra una escala de $5 \mu\text{m}$. Se puede observar que en la película los nanohilos quedan distribuidos aleatoriamente en posición paralela a la superficie del sustrato, sin que se observe ningún patrón especial de los nanohilos al ser depositados. Los nanohilos se depositan unos sobre otros, lo que favorece que se presente conductividad en la película. En el área de observación se aprecia que hay zonas vacías (sin nanohilos) que ocupan una proporción importante del área, por tanto, se puede afirmar que gracias a esto la película tiene un alto porcentaje de transmitancia. Se puede apreciar también, ciertas aglomeraciones de nanohilos en algunas regiones de la película, lo cual induce a pensar que los nanohilos no están distribui-

dos homogéneamente dentro de la solución y este hecho se hizo evidente al momento de medir los datos de resistencia de hoja, ya que de la cuatro medidas tomadas sobre la superficie de la película, la menor fue $22,50 \frac{\Omega}{\square}$ y la mayor $31,70 \frac{\Omega}{\square}$, sin embargo un promedio de $26,25 \pm 2,90 \frac{\Omega}{\square}$ en resistencia laminar es un buen resultado comparado con la resistencia de hoja del ITO ($R_s < 100 \frac{\Omega}{\square}$). Por último, se observa la presencia de ciertos puntos, debidos probablemente a la presencia de algunos residuos de vidrio que quedan en la superficie del sustrato cuando se limpia.

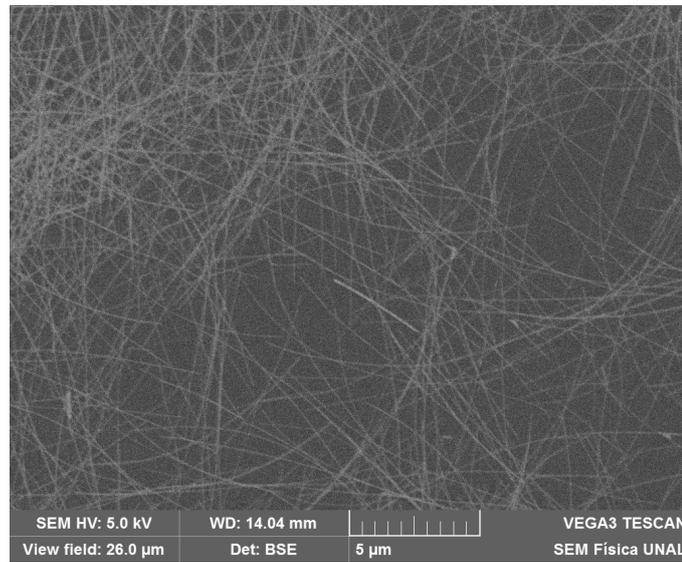


Figura 4.1: Imagen SEM de una película fabricada por spin coating a 3000 rpm durante 3 min.

4.2. Análisis usando el método de tratamiento térmico

Lo que se desea lograr ahora es aumentar la conductividad de las películas de NH-Ag tratando de buscar que el contacto entre los nanohilos mejore. Para ello, después de su fabricación, las películas se colocan en un horno y se realiza un barrido de temperaturas ($150 \text{ }^\circ\text{C}$, $175 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y $225 \text{ }^\circ\text{C}$) variando los tiempos en cada una de las muestras (30 min, 60 min y 90 min). Se hace la medida de resistencia de hoja de una película con las mismas condiciones de fabricación sin realizar el tratamiento térmico y se toma como referencia para hacer la comparación con los valores de la resistencia de hoja

de las películas tratadas térmicamente.

La figura 4.2 muestra las imágenes tomadas con el equipo SEM de las 3 primeras películas, es decir, las que fueron tratadas térmicamente a una temperatura de 150 °C durante 30, 60 y 90 min vistas en una escala de 1 μm . Se donde se puede ver que los nanohilos aparecen esparcidos de forma relativamente homogénea sobre la superficie del sustrato de vidrio. A pesar de que su orientación sobre el plano es aleatoria, la distribución es aparentemente regular. No se observan rupturas en los nanohilos.

En cuanto a la variación de tiempo de tratamiento térmico, no se aprecia ningún cambio significativo en las propiedades de los nanohilos de las tres muestras, como por ejemplo el rompimiento de los nanohilos, lo cual podría afectar las propiedades conductoras de la película.

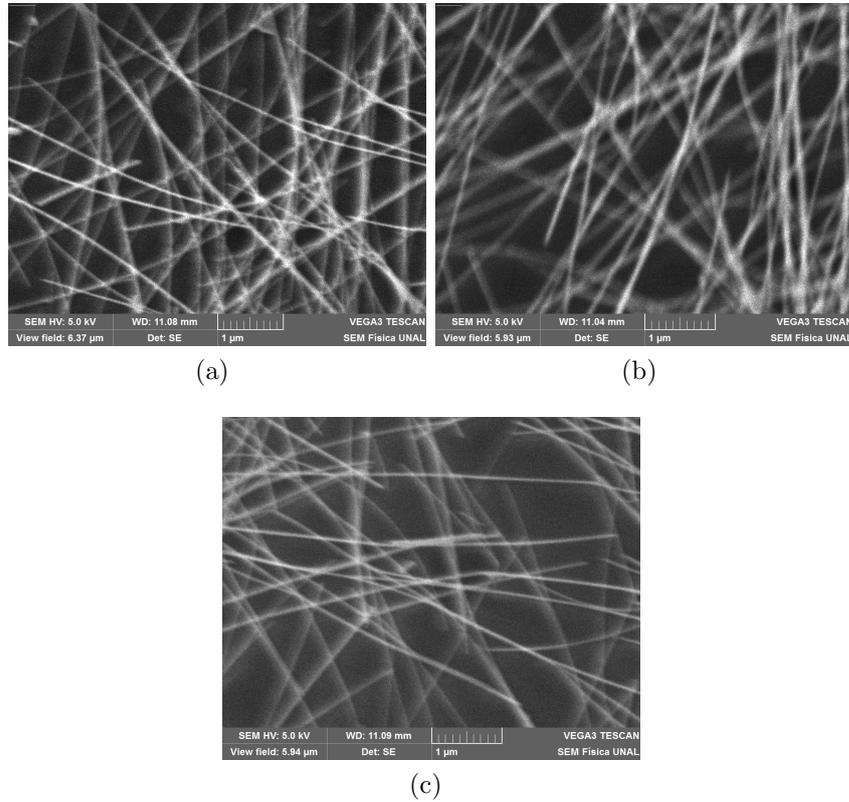


Figura 4.2: Imagen SEM de 3 películas sometidas a tratamiento térmico de 150 C durante: (a) 30 min, (b) 60 min y (c) 90 min.

Para una temperatura de 175 $^{\circ}C$, se observa que los nanohilos comienzan a fundirse, esto se puede apreciar en las regiones marcadas con círculos de la figura 4.3 en los que se resaltan una especie de manchas o pequeñas aglomeraciones en sitios donde se cruzan 2 o mas nanohilos y que aparecen como resultado del tratamiento térmico. estas pequeñas aglomeraciones se hacen mas evidentes a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico. Sin embargo, no se aprecia un deterioro importante de los nanohilos con el tratamiento térmico realizado pues la proporción de las aglomeraciones formadas es relativamente pequeña.

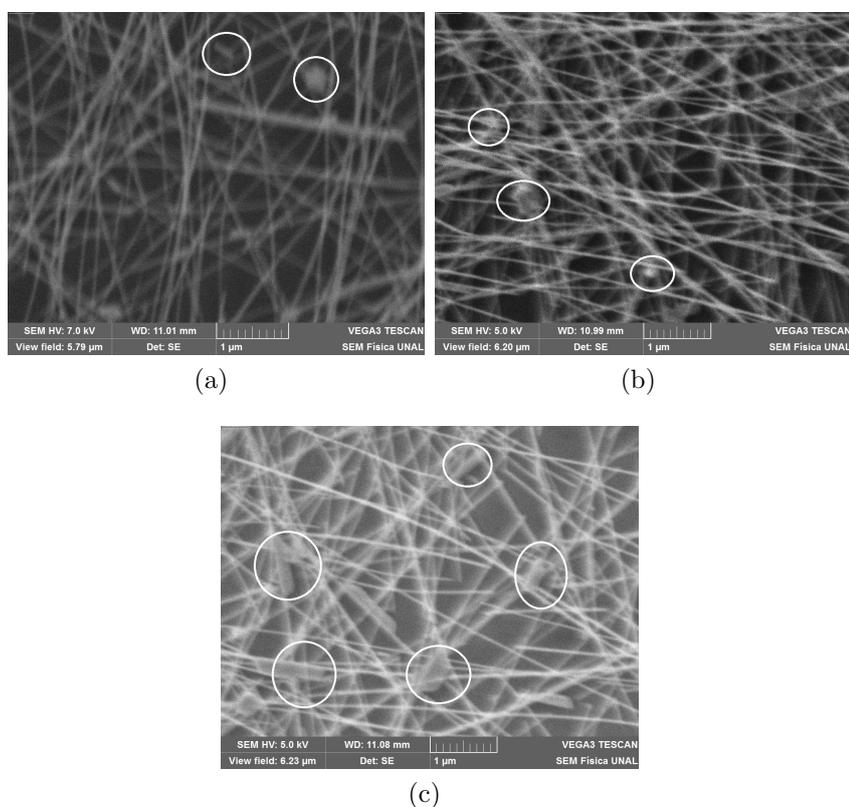


Figura 4.3: Imagen SEM de 3 películas sometidas a tratamiento térmico de 175 °C durante: (a) 30 min, (b) 60 min y (c) 90 min.

Por otro lado, en las películas sometidas a un tratamiento térmico de 200 °C si presentan variación importante como se puede ver en la imágenes de SEM de la figura 4.4, en la que se muestran las imágenes tomadas de muestras tratadas térmicamente a 30, 60 y 90 min. las regiones marcadas con círculos muestran los sitios donde los nanohilos se funden y se rompen formando aglomeraciones aisladas de material. Este efecto es mas apreciable cuando el tratamiento se realiza durante 90 min ya que se empiezan a observar regiones donde desaparecen los nanohilos y comienzan a aparecer las aglomeraciones o grumos donde antes existían nanohilos. Estos cambios en las películas se comprueban mas adelante cuando se haga el estudio de las propiedades eléctricas ya que al romperse los nanohilos se pierde el contacto directo entre ellos y se corta el camino para el flujo de los portadores de carga.

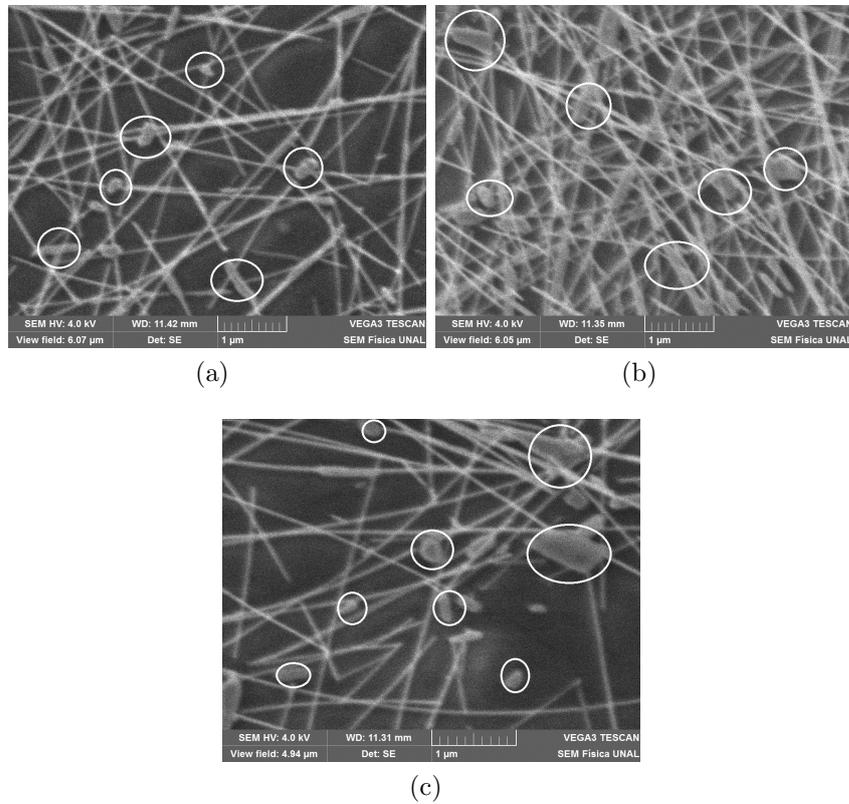


Figura 4.4: Imagen SEM de 3 películas sometidas a tratamiento térmico de 200 °C durante: (a) 30 min, (b) 60 min y (c) 90 min.

Finalmente, las películas tratadas a una temperatura de 225 °C, evidencian un mayor rompimiento y fundición de los nanohilos, lo cual afecta significativamente la conductividad, ya que es bastante evidente el cambio por tratamiento térmico porque a estas temperaturas los nanohilos se rompen casi en su totalidad. La película que se trata térmicamente durante 60 min presenta un alto deterioro y fue difícil observarla en el SEM (figura 4.5 b) por problemas de carga. La acumulación de carga se presenta porque los nanohilos se rompen y al estar sobre el sustrato aislante, los electrones provenientes del haz del microscopio quedan atrapados en los trozos aislados de plata que quedan sobre la superficie.

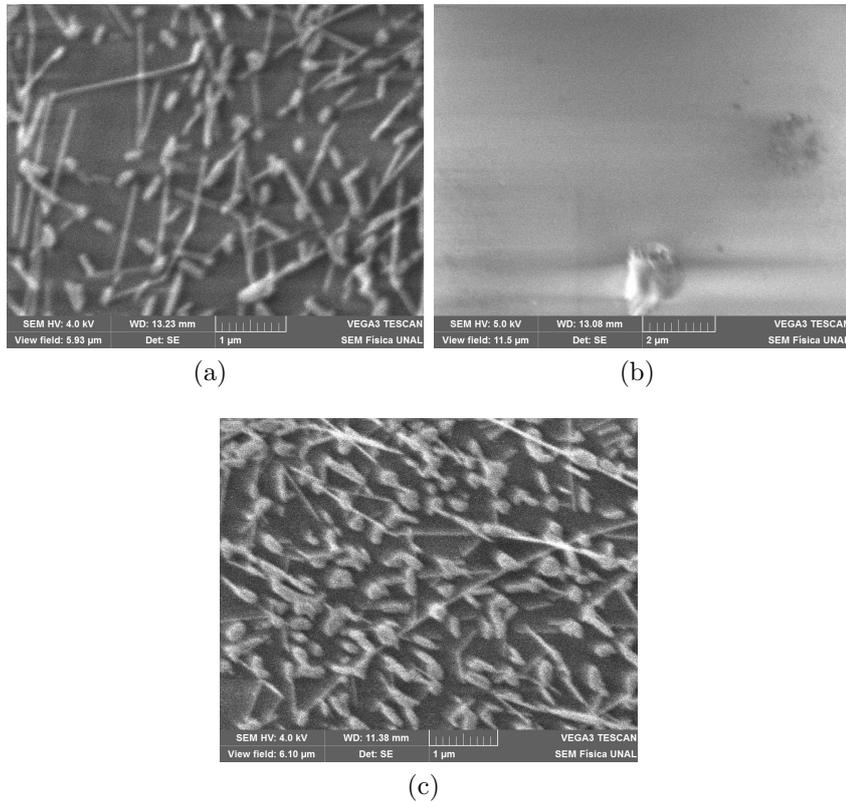


Figura 4.5: Imagen SEM de 3 películas sometidas a tratamiento térmico de 225 °C durante: (a) 30 min, (b) 60 min y (c) 90 min.

Por otra parte, al medir la resistencia de hoja de las películas de NH-Ag después del proceso de tratamiento térmico y al compararla con los valores de resistencia de hoja de la película sin tratamiento tomada como referencia, se obtienen los resultados mostrados en la tabla 4.1, con los cuales se construye las gráficas de la figura 4.6. En esta figura, $\Delta R_s = R_s(\text{sin tratamiento}) - R_s(\text{con tratamiento})$. Según esto, valores positivos de ΔR_s significan una disminución de la resistencia de hoja, mientras que valores negativos, un aumento en la resistencia de hoja. En la figura 4.6(a) se puede observar que cuando la película fue tratada a 150 °C la variación de ΔR_s fue positiva

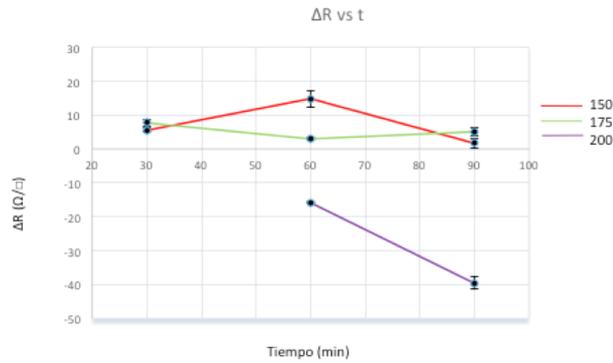
y va aumentando al aumentar el tiempo de tratamiento térmico hasta una duración de 60 min. Si se sigue aumentando el tiempo de tratamiento, nuevamente disminuye, lo que indica que la R_s de la película vuelve a aumentar. se puede apreciar que cuando se realiza el tratamiento térmico a 175 °C la variación en la resistencia de hoja, ΔR_s , no es significativo en los tres rangos de tiempo estudiados. Para el tratamiento térmico de las tres películas a 200 °C los resultados obtenidos demuestran un aumento elevado en la resistencia de hoja, lo cual corrobora lo dicho anteriormente por lo observado en las imágenes de SEM, donde se evidenciaba un rompimiento de los nanohilos de plata afectando así la conductividad en la película. Finalmente, los valores de R_s de las películas sometidas a 225 °C fueron muy elevados (mayores a 30 M Ω/\square), lo cual corrobora el análisis de SEM, donde fue difícil o no fue posible observar imágenes debido a que la muestras se cargaban y las que se lograban observar, mostraron claramente la fundición y rompimiento de los nanohilos. Por tanto estos datos de resistencia de hoja no son tenidos en cuenta y en adelante no se seguirá realizando tratamientos a esta temperatura, pues queda claro que a esta temperatura de tratamiento ya no se tiene una película continua de nanohilos de plata.

R_s referencia (Ω/\square)	tiempo (min)	ΔR_s (referencia - tratada) (Ω/\square)	Tsold (°C)
$26,2 \pm 2,9$	30	$5,5 \pm 0,6$	150
$26,2 \pm 2,9$	60	$14,8 \pm 2,5$	150
$26,2 \pm 2,9$	90	$1,7 \pm 4,0$	150
$14,6 \pm 1,6$	30	$7,7 \pm 1,2$	175
$14,6 \pm 1,6$	60	$3,0 \pm 0,4$	175
$14,6 \pm 1,6$	90	$5,1 \pm 1,4$	175
$12,0 \pm 2,8$	60	$-15,9 \pm 0,2$	200
$12,0 \pm 2,8$	90	$-39,6 \pm 1,8$	200

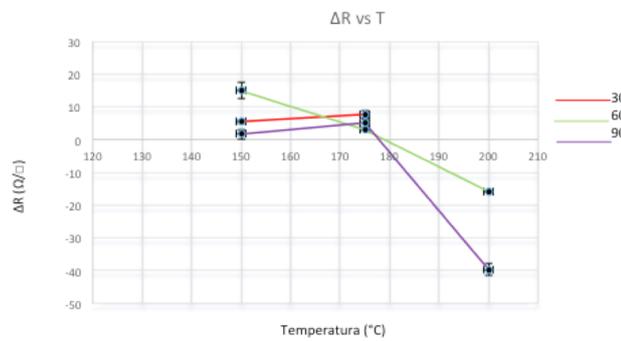
Cuadro 4.1: Relación entre la variación de la resistencia de hoja con el tiempo y la temperatura de tratamiento.

En términos generales y observando las gráficas de variación de resistencia de hoja contra tiempo y temperatura de la figura 4.6, se concluye que no hay una tendencia en las curvas de cada grupo de películas que permita determinar si el método es bueno. Lo que sí es claro es que, para tratamientos a temperaturas de 200 °C el valor de la resistencia de hoja aumenta, lo cual indica que la conductividad en la película disminuye significativamente. Sin embargo, algo que llama la atención, es el hecho de ver que los valores de resistencia de hoja para las películas tomadas como referencia son diferentes, lo cual significa que dichos valores no dependen solamente de las condicio-

nes dadas en el spin coater, sino de otros factores tales como la limpieza del sustrato y la forma como están distribuidos los nanohilos en la solución, que probablemente no es del todo homogénea debido muy seguramente a que la solución utilizada para el depósito de las películas de nanohilos de plata no se utiliza durante un período largo de tiempo y esto hace que los nanohilos se sedimenten o formen aglomeraciones en la solución. Entonces, aunque algunos datos de ΔR_s parecieran buenos, tales como los que se obtienen cuando la película se somete a una temperatura de 150 °C, no son confiables ya que la comparación se está haciendo tomando como referencia una película diferente. El resultado anterior obligó a buscar una metodología diferente para estudiar la variación de la resistencia de hoja que permitiera vislumbrar una tendencia mas razonable cuando se realiza el tratamiento térmico de las películas de nanohilos de plata.



(a)



(b)

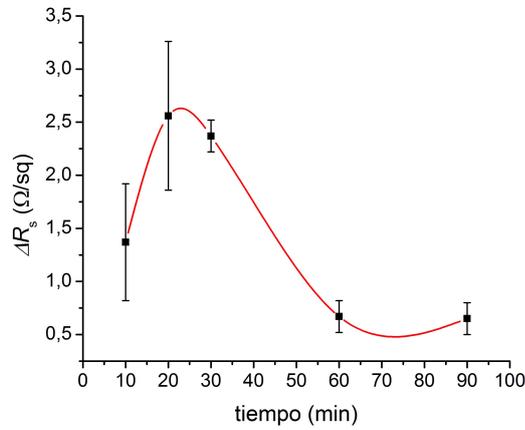
Figura 4.6: Gráfica de relación de las diferencias de resistencia de hoja respecto a: (a) el tiempo de tratamiento térmico y (b) la temperatura.

Para resolver esta dificultad se decide realizar nuevamente el rastreo de temperaturas y tiempos tratamiento térmico, descartando la temperatura 225°C , ya que se comprobó que a dicha temperatura las películas de NH-Ag sufren un daño significativo por la fundición de los nanohilos. También se toma la determinación de medir la resistencia de hoja de cada película antes y después del proceso de tratamiento térmico, tomando así cada muestra como su propia referencia. Además, a partir de que los resultados con una temperatura de soldadura de 150°C , parecen buenos, se toma la decisión de probar con dicha temperatura e incluso incluyendo tiempos de tratamiento menores a 30 minutos para ver si la variación de la resistencia de hoja es mayor o menor. Adicionalmente se decide hacer un rastreo a la temperatura de 130°C para estudiar qué sucede con las propiedades de las películas tratadas durante 10, 20 y 30 min. Los resultados se muestran en tabla 4.2

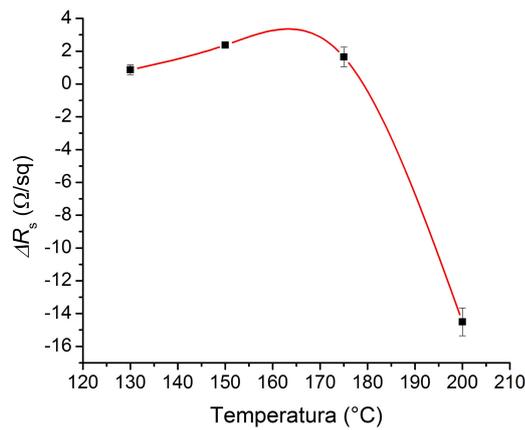
tiempo (min)	$\Delta R_s (\Omega/\square)$	Tsold ($^{\circ}\text{C}$)
10	$-1,5 \pm 0,8$	130
20	$1,7 \pm 1,9$	130
30	$0,9 \pm 0,3$	130
10	$1,4 \pm 0,6$	150
20	$2,6 \pm 0,7$	150
30	$2,4 \pm 0,2$	150
60	$0,7 \pm 0,2$	150
90	$0,6 \pm 0,2$	150
30	$1,6 \pm 0,6$	175
60	$-1,0 \pm 0,2$	175
90	$-1,0 \pm 0,3$	175
30	$-14,2 \pm 0,8$	200
60	$-16,2 \pm 1,6$	200
90	$-13,6 \pm 0,5$	200

Cuadro 4.2: Relación de la variación de la resistencia de hoja con el tiempo y la temperatura de tratamiento térmico.

De los datos proporcionados por la tabla 4.2, es posible deducir que, al tratar las películas a una temperatura de 200°C , la resistencia de hoja aumenta considerablemente, y recordando el análisis de SEM, estas películas también presentan un rompimiento de los nanohilos, por tanto no es una temperatura recomendada para mejorar el contacto de los nanohilos por tratamiento térmico. La temperatura de 175°C no es muy efectiva, ya que para los intervalos de 60 y 90 minutos hay un aumento en el valor de la resistencia de hoja, mientras que, en 30 minutos, si se ve una disminución de dicho valor, aunque no muy significativo a comparación con la obtenida a 130 y 150°C . Nuevamente aparece que la temperatura de 150°C es una buena opción. La gráfica (a) de la figura 4.7, se construye tomando los valores ΔR_s (resistencia de hoja de la película sin tratar menos la resistencia de hoja de la película tratada) y tiempo de la tabla 4.2 que se consideran más significativos, es decir, alrededor de 30 min, que es donde se ha evidenciado las mayores variaciones de resistencia de hoja. para construir la dependencia de la figura 4.7(b) se tomaron las temperaturas alrededor de la cuales se podría encontrar el valor más adecuado para mejorar el contacto entre nanohilos mediante tratamiento térmico, es decir alrededor de los 150°C .



(a)



(b)

Figura 4.7: Gráfica de relación de las diferencias de resistencia de hoja respecto a: (a) el tiempo de tratamiento térmico. (b) La temperatura de tratamiento térmico.

De acuerdo con las gráficas de la figura 4.7, se determina que los mejores resultados para mejorar el contacto entre los nanohilos de plata mediante tratamiento térmico se obtienen en el rango de 150 $^{\circ}\text{C}$ a 175 $^{\circ}\text{C}$ y con un tiempo de tratamiento promedio de 22,5 minutos que se definió tomando el valor máximo que resulta de la figura 4.7(a). Teniendo en cuenta el resultado anterior, se procede a realizar una tercera prueba realizando el rastreo en un rango de temperaturas más fino y en un único intervalo de tiempo de tratamiento térmico. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 4.3, a partir

de la cual se concluye que los valores óptimos para disminuir la resistencia de hoja en las películas de nanohilos de plata son 150 °C y 22,5 minutos, ya que se obtiene una disminución en la resistencia de hoja de $4,3 \pm 1,4 \Omega/\square$. Hasta ahora, el dato anterior ha sido el valor más alto obtenido en la variación de la resistencia de hoja usando el procedimiento térmico de "soldadura" de los nanohilos de plata, con la ventaja que ahora los datos son más confiables que cuando se inició el estudio del efecto de tratamiento térmico sobre las propiedades de las películas, descrito al comienzo cuando se usaba una referencia diferente para ver las variaciones. para el rango de temperaturas de (155-170)°C, se logra una disminución en el valor de la resistencia de hoja de las películas, aunque no tan significativa como para 150 °C.

tiempo (min)	$\Delta R_s(\Omega/\square)$	Tsold (°C)
22,5	$4,3 \pm 1,4$	150
22,5	$2,3 \pm 0,6$	155
22,5	$2,8 \pm 0,6$	160
22,5	$2,7 \pm 0,6$	165
22,5	$2,9 \pm 0,1$	170

Cuadro 4.3: Relación entre la diferencia de resistencia de hoja con la temperatura de tratamiento durante 22,5 min.

Sin embargo, como los datos de resistencia de hoja parecieran aleatorios, ya que presentan una alta dependencia de la limpieza del sustrato de vidrio y la homogeneidad de la solución al momento del depósito, se toma la decisión de tomar cinco muestras para la misma temperatura en el tiempo ya establecido de 22,5 min y promediar el resultado de las diferencias de ΔR_s y de esta manera obtener un dato aún más confiable. La tabla 4.4 contiene los resultados de dichos promedios de ΔR_s para los rangos de temperatura de 145 °C a 175 °C en un tiempo de tratamiento de 22,5 min, donde nuevamente se comprueba que los valores que dan mejores resultados son 150 °C y 22,5 min, lo cual representa un avance satisfactorio ya que este método permite obtener datos más confiables de la diferencia en la resistencia de hoja porque se está promediando sobre varias medidas realizadas en las mismas condiciones. En la tabla 4.4 se puede apreciar la disminución en la incertidumbre obtenida en las medidas de ΔR_s al aumentar el número de datos.

tiempo (min)	Tsold (°C)	$\Delta R_s(\Omega/\square)$
22,5	145	$0,9 \pm 0,2$
22,5	150	$3,5 \pm 0,9$
22,5	155	$1,4 \pm 0,6$
22,5	160	$1,5 \pm 0,3$
22,5	165	$1,9 \pm 0,3$
22,5	170	$1,0 \pm 0,2$
22,5	175	$-1,0 \pm 0,3$

Cuadro 4.4: Relación de los promedios de ΔR_s respecto a la temperatura de tratamiento en un intervalo de tiempo de 22,5 min.

En esta tercera prueba se incluyó además los datos extremos (145 °C y 175 °C) a los considerados en la experiencia anterior y al graficar dichos valores tal como se muestra en la figura 4.8, se logra comprobar que, con una temperatura inferior a 150 °C, ΔR_s comienza a disminuir nuevamente, lo cual indica que la variación de la resistencia de hoja disminuye si el tratamiento térmico se realiza a temperaturas inferiores a 150 °C ya que ΔR es mucho menor. Por otra parte, a una temperatura de 175 °C, la resistencia de hoja comienza a aumentar, lo cual coincide con los resultados de la primera prueba, donde se evidenciaba que los nanohilos comienzan un proceso de fundición cuando se someten a altas temperaturas, por tanto su conductividad disminuye.

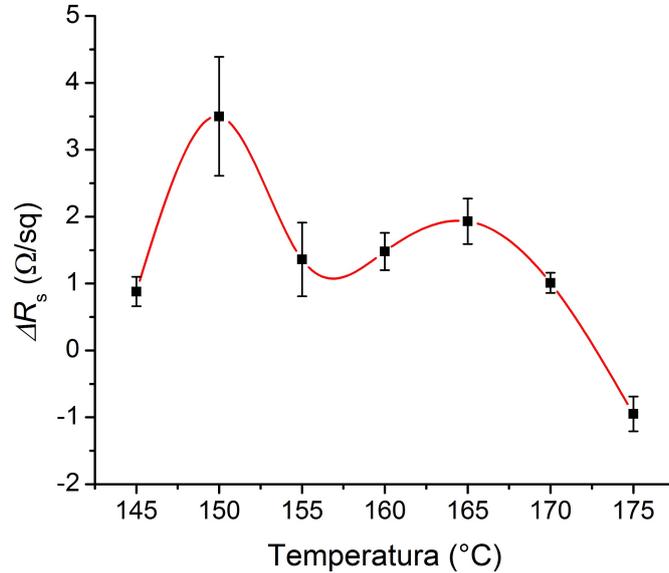


Figura 4.8: Relación de la diferencia de resistencia de hoja con la temperatura de tratamiento.

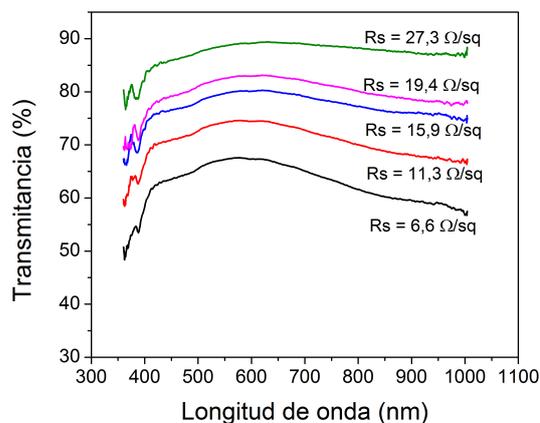
Además del aumento en la conductividad, reflejada en la disminución en el valor de resistencia de hoja usando el procedimiento de tratamiento térmico, que como se vió en la última prueba, los datos óptimos son 150 °C y 22,5 min, es importante mencionar que como se logra mejorar las conexiones de los nanohilos, es posible esperar que la transmitancia de la película no cambie porque la soldadura no afecta los espacios entre los hilos, lo cual representa un avance muy importante en el estudio de dichas películas como posible reemplazo del ITO porque se esta aumentando la conductividad de las mismas, sin alterar su transmitancia.

Para comprobar lo anterior se hizo un estudio de la transmitancia en cinco películas con valores de R_s que varían desde $6,6 \frac{\Omega}{\square}$ hasta $27,3 \frac{\Omega}{\square}$ con el fin de comprobar si hay una relación directa entre estas dos magnitudes, ya que como se ha dicho desde el comienzo de este trabajo, se espera obtener películas delgadas de NH-Ag con propiedades de conductividad y transmitancia cercanas a las del ITO, de tal manera que puedan ser usadas en la construcción de dispositivos optoelectrónicos.

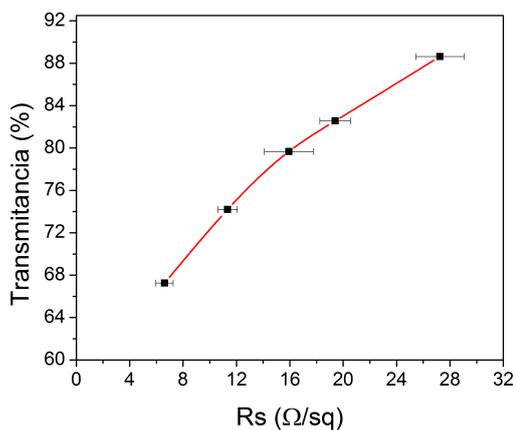
En la figura 4.9(a) se muestran los espectros de transmitancia resultante para las cinco muestras, donde se observa que los resultados son buenos al estar en un rango comprendido entre 66 – 88 % (a la longitud de onda de 550 nm para dar una referencia), valores que como se esperaba están cercanos al los

del ITO (80 – 90) %.

La figura 4.9(b) presenta la relación entre la transmitancia y la resistencia de hoja de las cinco películas. Se puede observar que cuando la transmitancia aumenta, la resistencia de hoja también lo hace, es decir, que la conductividad de la película disminuye. Además, se puede apreciar que los resultados obtenidos de resistencia de hoja están por debajo de $30 \frac{\Omega}{\square}$, valores que hacen las películas viables para su uso como electrodos transparentes, ya que el ITO maneja valores de resistencia de hoja inferiores a $100 \frac{\Omega}{\square}$.



(a)



(b)

Figura 4.9: (a) Espectros de transmitancia para las películas con resistencia de hoja en el rango de $6,6 \text{ } \Omega/\square$ hasta $27,3 \text{ } \Omega/\square$. (b) Relación entre la resistencia de hoja y la transmitancia a la longitud de onda de 550 nm .

Por otro lado, en la figura 4.10 se muestran las imágenes de SEM de dos películas con los valores extremos de resistencia de hoja a las cuales se les midió la transmitancia. La imagen (a) corresponde a la película con un valor de resistencia de hoja de $27,3 \pm 1,8 \text{ } \Omega/\square$ y (b) a la película con $R_s = 6,6 \pm 0,2 \text{ } \Omega/\square$, donde se puede apreciar claramente que la película con mayor resistencia de hoja, presenta una menor densidad superficial de nanohilos interconectados, por tanto, debería presentar una mayor transmitancia ya que hay más espacio para que pase la luz. Caso contrario ocurre con la película que posee menor resistencia de hoja en la que se tiene una mayor densidad

de nanohilos conectados entre sí, lo cual aumenta su conductividad pero presenta menor transmitancia ya que la luz incidente se obstruye más en este caso. Esto comprueba una vez más la competencia entre las propiedades fundamentales de las películas de NH-Ag analizadas a lo largo de este trabajo, además de recalcar la ventaja que tiene el hecho de poder disminuir el valor de la resistencia de hoja sin afectar la transmitancia de la capa, ya que esto optimizaría las características de las películas de NH-Ag.

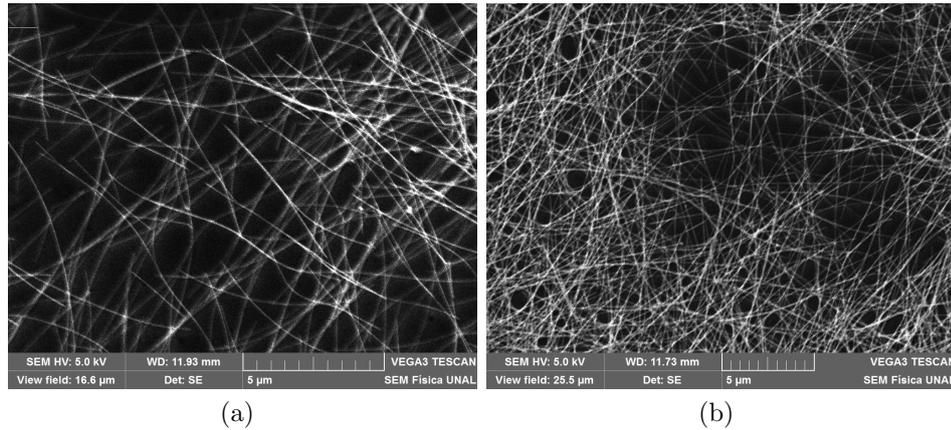


Figura 4.10: Imágenes de SEM de películas de NH-Ag fabricadas (a) con $R_s = 27,3 \pm 2,0 \Omega/\square$ y (b) con $R_s = 6,6 \pm 0,2 \Omega/\square$.

4.3. Análisis usando el método de presión para mejorar el contacto entre los nanohilos de plata

Para mejorar el contacto entre los nanohilos de plata en las películas usando presión, fue necesario cambiar los sustratos de vidrio por sustratos de poliestireno, con la finalidad de que soportaran la presión ejercida sobre las películas depositadas en ellos. El proceso de fabricación de la película fue el mismo, pero en la etapa de secado fue necesario bajar la temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ a $90\text{ }^\circ\text{C}$ para evitar deformación en el sustrato por el efecto de la temperatura en este tipo de material y un posible daño en la película por el cambio de material. La figura 4.11 muestra la comparación mediante imágenes de SEM de tres películas tomadas todas en una escala de $5\mu\text{m}$. La imagen de la figura 4.11(a) corresponde a una película construida sobre un sustrato de vidrio, las imágenes (b) y (c) son películas depositadas sobre sustratos de

poliestireno, todas obtenidas con las mismas condiciones de preparación en cuanto a velocidad de rotación y tiempo de rotación del sustrato en el equipo de depósito (3000 rpm y 3 min). Por las imágenes se evidencia que las muestras (b) y (c) presentan características similares a la imagen (a) en cuanto se refiere a la distribución de los nanohilos sobre la superficie del sustrato e interconexiones entre ellos.

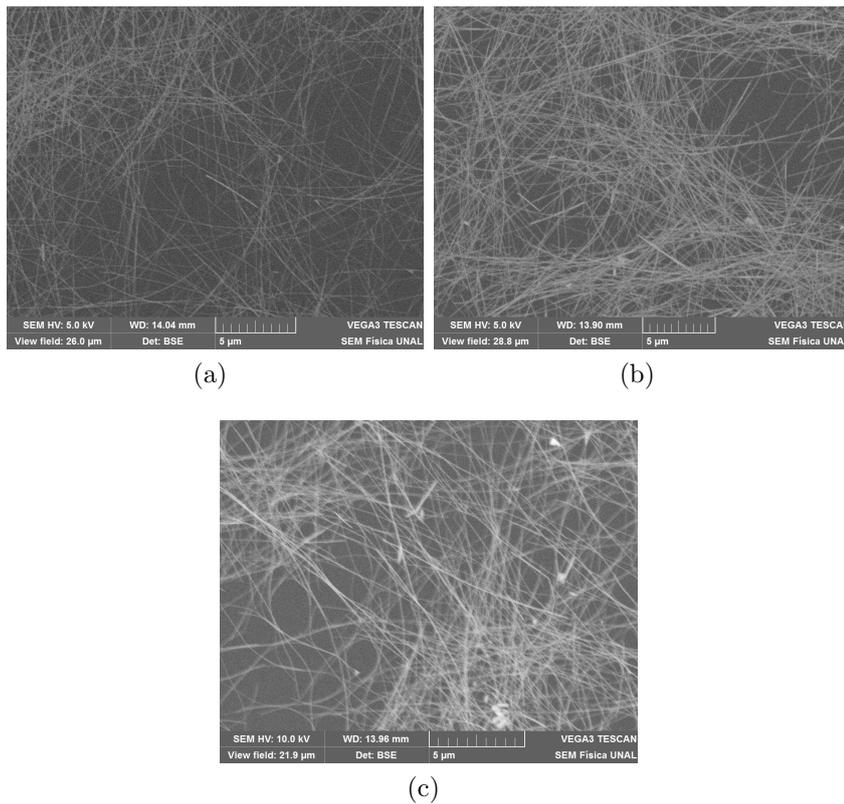


Figura 4.11: Imágenes de SEM de películas de NH-Ag fabricadas (a) sobre sustrato de vidrio, (b) y (c) sobre sustrato de poliestireno.

A las películas (b) y (c) se les realizaron medidas de R_s antes y después de aplicar fuerzas de 1 y 2 toneladas, respectivamente, durante 10 segundos. Los resultados presentados en la tabla 4.5 muestran que al aplicar la fuerza de 1 tonelada se obtiene un ΔR_s de $2,2 \pm 0,2 \Omega/\square$, lo cual parece un buen resultado, sin embargo, la diferencia de resistencia de hoja de la película de NH-Ag después de aplicar 2 toneladas de fuerza es muy satisfactoria, lo cual da a entender que este método es aún mejor que el basado en tratamiento térmico.

Fuerza (Ton)	$\Delta R_s (\Omega/\square)$
1	$2,2 \pm 0,2$
2	$12,9 \pm 2,4$

Cuadro 4.5: Resultados de la variación de la resistencia de hoja al aplicar presión sobre las muestras.

Con el fin de revisar si hubo cambios en la morfología superficial de la película después de aplicar la presión, se realiza el análisis por SEM de la película (c), encontrando como resultado que el hecho de aplicar presión no implica cambios en cuanto a la distribución de los nanohilos sobre la superficie como se ve en la figura 4.12; ya que no se observa rompimiento de los mismos y son claras las interconexiones entre nanohilos antes y después del tratamiento con presiones

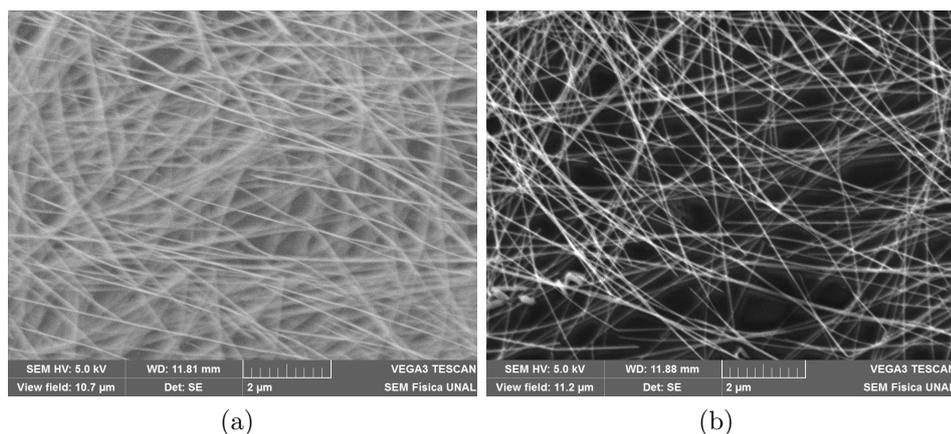


Figura 4.12: Comparación de películas de NH-Ag (a) antes de aplicar presión y (b) después de aplicar la presión con una fuerza de 2 Ton.

De acuerdo a los resultados anteriores se decide fabricar otras películas de NH-Ag con las mismas condiciones que las anteriores en cuanto a la velocidad y tiempos de rotación en el depósito y sobre sustratos de poliestireno para aplicar una fuerza de 2 toneladas pero variando el tiempo de aplicación en 10, 20 y 30 segundos, con el fin de estudiar las posibles variaciones en el valor de resistencia de hoja que inicialmente fue de $21,3 \pm 2,0 \Omega/\square$. Este estudio se realizó para ver si el tiempo de aplicación de la presión sobre las películas influía en la variación de la resistencia de hoja.

La tabla 4.6 indica que con un tiempo de aplicación de la presión durante 10 segundos sobre la capa de NH-Ag se consiguió una variación de la resistencia

de hoja ΔR_s de $7,6 \pm 0,8 \Omega/\square$, con 20 segundos de aplicación de la misma presión se obtuvo un ΔR_s de $9,2 \pm 0,1 \Omega/\square$, y finalmente con 30 segundos se llega a una diferencia de resistencia de hoja de $9,2 \pm 0,6 \Omega/\square$. El anterior resultado indica que, aunque la resistencia de hoja disminuye, el tiempo de aplicación de la presión no hace un aporte significativo en el aumento de la conductividad de la película.

Tiempo (s)	$R_s(\Omega/\square)$	$\Delta R_s(\Omega/\square)$
0	$21,3 \pm 2,0$	0
10	$13,8 \pm 1,1$	$7,6 \pm 0,8$
20	$12,2 \pm 0,9$	$9,1 \pm 0,1$
30	$12,2 \pm 0,7$	$9,2 \pm 0,6$

Cuadro 4.6: Resultados de variación de tiempos para una fuerza de 2 Ton.

Con los datos de resistencia de hoja y tiempo de la tabla anterior se construye la dependencia de la figura 4.13, donde se ve que el valor de la resistencia de hoja disminuye al aumentar el tiempo de aplicación de la presión, sin embargo, de 10 a 20 segundos, el cambio no es muy significativo y después de los 20 segundos R_s tiende a permanecer igual, por tanto se puede concluir que los valores óptimos para el método de mejoramiento del contacto entre los nanohilos de plata aplicándoles presión están en 2 Toneladas durante 10 segundos.

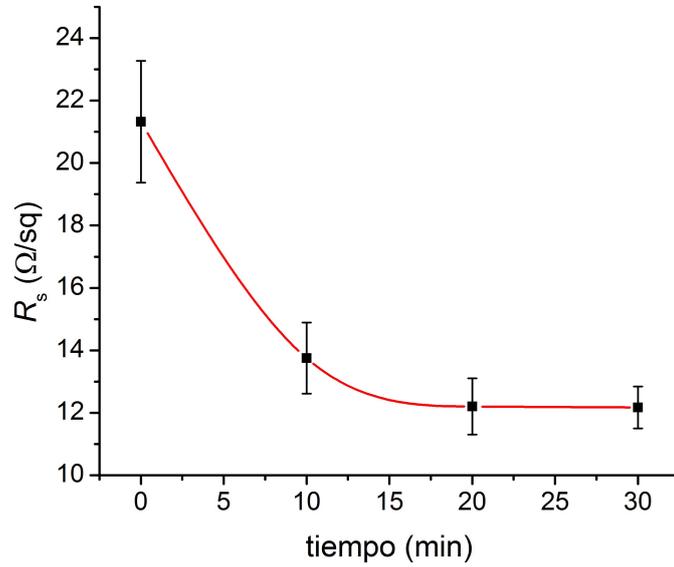


Figura 4.13: Relación de la variación en la Resistencia de hoja y el tiempo de aplicación de la presión sobre los nanohilos en la película.

En un último intento de disminuir la resistencia de hoja aumentando el valor de la presión, se realiza una prueba aplicando una fuerza de 5 toneladas sobre una película de NH-Ag pero se evidenció que hubo levantamiento del material del sustrato. En la figura 4.14 se hace una comparación de la película después de aplicar la fuerza de 5 toneladas con una película a la cual no se le aplicó ese procedimiento y es notorio el daño en la película, por tanto no fue posible medir el valor de R_s después del tratamiento y se concluye que una fuerza de 5 toneladas es muy alta para el tratamiento de soldadura usando presiones.

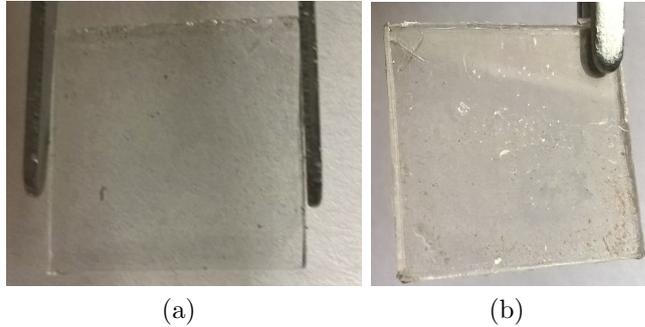


Figura 4.14: Comparación de películas de NH-Ag. (a) sin tratamiento, (b) después de aplicar 5 Ton de fuerza.

Para finalizar, vale la pena mencionar que el método de mejoramiento en la conexión de los nanohilos de plata tanto con tratamiento térmico como el tratamiento con presión, no afecta la transmitancia de la película, ya que lo que se garantiza con el mejoramiento en el contacto de los nanohilos es una mayor conexión entre los nanohilos lo cual significa que hay una ganancia muy grande en cuanto a su conductividad y esto es un muy buen indicio de que las capas conductoras transparentes de nanohilos de plata son un candidato promisorio para reemplazar al ITO en la construcción de dispositivos optoelectrónicos.

Finalmente, en la figura 4.15 se muestra la comparación de los espectros de transmitancia de una película antes y después del tratamiento térmico. Se puede observar claramente que no hay variación en la transmitancia de la película después de realizar el tratamiento térmico sobre los nanohilos.

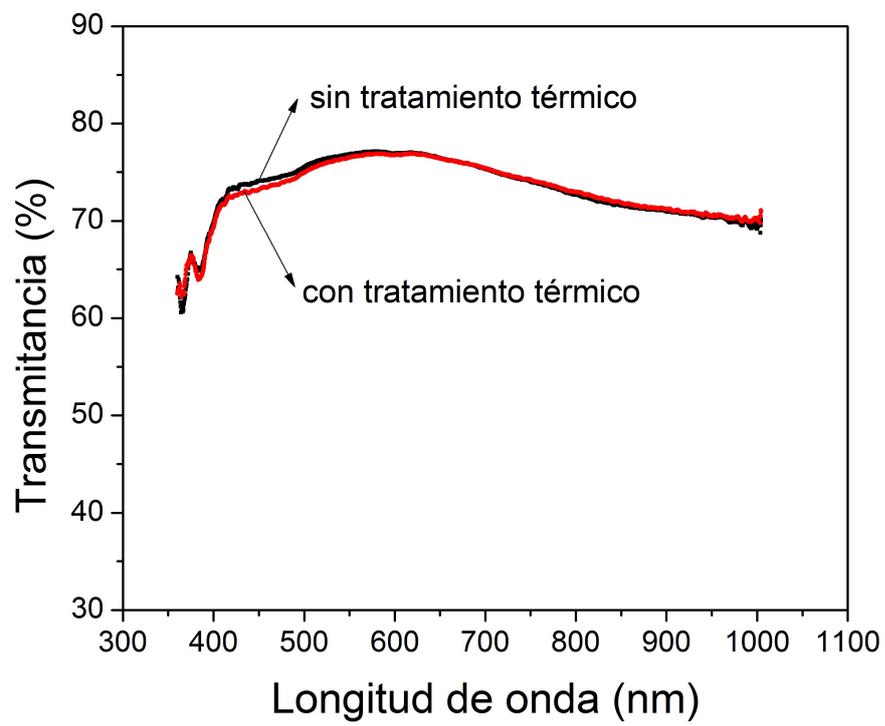


Figura 4.15: Comparación de espectros de transmittancia antes y después del tratamiento térmico.

Parte V

Conclusiones y recomendaciones

Capítulo 5

Resultados

5.1. Conclusiones

En este trabajo se ha presentado un estudio de las propiedades eléctricas y ópticas (resistencia de hoja y transmitancia) de las películas delgadas de NH-Ag. Se demostró que existen ventajas y un gran potencial de las películas de NH-Ag para reemplazar al ITO. Se evidenció que el método spin coating es muy útil en el depósito de capas delgadas de NH-Ag, obteniendo valores óptimos tanto de transmitancia como de resistencia de hoja, además de que se trata de una técnica sencilla y de bajo costo para la fabricación de películas de NH-Ag comparada con el ITO.

El hecho de someter el sustrato a un previo protocolo de limpieza fué de gran importancia para eliminar impurezas y lograr una buena adherencia de la sustancia sobre el sustrato y que haya esparcimiento del material sobre toda la superficie del sustrato.

Se logró fabricar películas con valores de resistencia de hoja menores a $40 \frac{\Omega}{\square}$ y con un porcentaje de transmitancia de 66 y 88 % a 550 nm. Dichos valores responden satisfactoriamente a las exigencias de los materiales que tienen el reto de sustituir al ITO como capa conductora y transparente en la construcción de dispositivos optoelectrónicos.

Se demostró, que utilizando un tratamiento térmico en las películas de NH-Ag, es posible disminuir el valor de la resistencia de hoja, aumentando así la conductividad de la misma, debido al mejoramiento del contacto en los sitios donde los nanohilos se cruzan, generado al someter la película a calentamiento en un rango determinado de temperaturas y tiempos, sin afectar

la transmitancia de la capa delgada. Después de hacer un barrido de temperaturas y tiempos de tratamiento térmico de la película, se encontró que la mayor diferencia en el valor de la resistencia de hoja se da en una temperatura de 150 °C durante un tiempo de 22.5 min, obteniendo como mejor resultado una variación de la resistencia de hoja ΔR_s de $4.3 \pm 1.4 \Omega/\square$.

Los resultados de resistencia de hoja obtenidos por el método de "soldadura presiones en películas delgadas de NH-Ag fabricadas sobre sustratos de poliestireno fueron muy satisfactorios, incluso mejor que con el método de "soldadura usando el calentamiento, ya que se demostró que aplicando una fuerza de 2 toneladas durante 10 segundos sobre una capa de NH-Ag se obtiene como mejor resultado un ΔR_s de $12.9 \pm 2.4 \Omega/\square$, lo que significa un aumento significativo en la conductividad de la película.

En general, los métodos de "soldadura" de nanohilos, ya sea usando temperatura o por presión, resuelven el problema de competencia entre la conductividad y transmitancia de las películas, donde, al aumentar la conductividad, implicaba una disminución en la transmitancia de la misma debido a la presencia de un mayor número de nanohilos interconectados, sin embargo, con los métodos anteriormente mencionados, se disminuye el valor de la resistencia de hoja, sin afectar la transmitancia, ya que lo que se garantiza es un mejoramiento del contacto en las interconexiones de los nanohilos de plata, manteniendo el mismo espacio libre entre ellos para dar paso a la luz.

5.2. Recomendaciones

El protocolo de limpieza del poliestireno, necesariamente debe ser diferente al de los sustratos de vidrio, se propone hacer una revisión acerca de posibles técnicas de limpieza que eliminen impurezas evitando que los sustratos sufran rayones.

Es necesario usar un microscopio de mayor resolución que permita ver con más profundidad y detalle las películas de NH-Ag, ya que la morfología de los nanohilos después de pasar por el proceso tanto térmico como de presiones no es muy clara en el SEM disponible actualmente en el Departamento de Física.

El hecho de que no haya una distribución regular de los NH-Ag-Ag en la solución que se utiliza para hacer el depósito del material sobre los sustratos tanto de vidrio como de poliestireno, así como la falta de adherencia del material a dichos sustratos debido a las impurezas presentes en ellos, se

convirtieron en un inconveniente, ya que se encontró que varias películas, fabricadas a la misma velocidad y tiempo de rotación en el spin coater, pueden tener diferentes valores en la resistencia de hoja. Se recomienda revisar un mecanismo para "mezclar" la solución de tal manera que se consiga su homogeneidad antes del depósito del material sobre los sustratos.

Bibliografía

- [1] Lewis BG, Paine DC. (2000). Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides. *Mrs Bull*, 25:22-27.
- [2] Wu ZC, Chen ZH, Du X, Logan JM, Sippel J, Nikolou M, Kamaras K, Reynolds JR, Tanner DB, Hebard AF, Rinzler AG. (2004). Transparent, Conductive carbon nanotube films. *Science*, 305:1273-1276.
- [3] Leterrier Y, Medico L, Demarco F, Manson JAE, Betz U, Escol MF, Kharrazi Olsson M, Atamny F. (2004). Mechanical integrity of transparent conductive oxide film for flexible polymer-based displays. *Thin Solid Films*, 460:156-166.
- [4] Sun Y. (2010). Silver nanowires-unique templates for functional nanostructures. *Nanoscale*, 2:1626-1642.
- [5] Andrés M. Bernal, Angel M. Ardila, Marisol Vega. (2016). Fabricación y Estudio de Películas Delgadas Conductoras y Transparentes de Nano-hilos metálicos Preparadas por Spin Coating. *Ingeniería y Competitividad, Revista Científica y Tecnológica, Universidad del Valle*, 18 (2), 125-132.
- [6] Gu. G., Burghard, M., Kim, G.T., Düsberg, G. S., Chiu, P. W., Krsitic, V. (2001). Growth and electrical transport of germanium nanowires. *J. Appl. Phys.* Vol. 90.
- [7] A. Revuelta, A. Rodríguez, J. Sangrador, T. Rodríguez. (2010). Nanohilos de Silicio y Germanio crecido mediante LPCVD. Departamento de Tecnología Electrónica E.T.S.I. de Telecomunicación, U.P.M., 28040 Madrid.
- [8] L.E. Medina, L.E. Arámbula, F. Rizo, A. Román. (2009). Diseño y fabricación de un aparato para el depósito de películas delgadas por el método de rotación. *Investigación y Ciencia, Universidad Autónoma de Aguascalientes, México*, 45, 44-49.
- [9] SERP, Philippe, KALCK, Philippe. (2003). Chemical Vapor Deposition Methods for the controlled preparation of molar mass and distribution, *Materials Research Innovations*. 7, 314.
- [10] ONEIL, Shane, et al. (2003). Atmospheric pressure chemical vapour

deposition of titanium dioxide coatings on glass. *J. Mater. Chem.* 13, 56-58.

[11] Alfredo. R.M. Oliveira, Aldo J.G. Zarbin. (2004). Un procedimiento Simple y barato para la Construcción de un equipo "Dip-Coating" para el depósito de películas en el Laboratorio. Departamento de Química, Universidad Federal de Paraná. *Química Nova*, 28 (1), 141-144.

[12] M.R. Pérez. (2005). Películas Orgánicas Delgadas Preparadas mediante diversos Métodos, Tesis Doctoral, Universidad de Córdoba.

[13] KAMALASANAN, M, Subhas. (1996). Sol-gel synthesis of ZnO thin films, *Thin Solid Films*. 288, 112-113.

[14] H. Y. Valencia, L. C. Moreno, A. M. Ardila. (2006). Producción de capas conductoras transparentes por medio de sol-gel. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. *Revista Colombiana de Física*, 38 (2).

[15] JONATHAN ATEBERRY. (2011). South Dakota State University Sitio web: How Scanning Electron Microscopes Work. <http://science.howstuffworks.com/scanningelectron-microscope2.htm>.

[16] Fabio R.P. Rocha, Leonardo. S.G.Teixeira. (2004). Estrategias para Aumento de Sensibilidad en Espectrofotometría UV-VIS. Departamento de Ingeniería y Arquitectura, Universidad de Salvador, 132,40220-141.

[17] ALL ABOUT CIRCUITS. (2006). Kelvin (4-wire) resistance measurement. <http://allaboutcircuits.com/vol1/chpt8/9html> Technical Data Sheet and theory.

[18] Andrés M. Bernal. (2014). Fabricación de Películas Delgadas Conductoras Transparentes por el Método de Spin Coating (Tesis de pregrado). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.

[19] Xiaopeng Li, Fan Gao, and Zhiyong Gu. (2011). Nanowire Joining Methods. Department of Chemical Engineering, University of Massachusetts Lowell. *The Open Surface Science Journal*, 3, 91-104.

[20] Takehiro tokuno, Masaya Nogi. (2011). Fabrication of Silver Nanowire Transparent Electrodes at Room Temperature. *The Institute of Scientific and Industrial Research (ISIR), Osaka University* 4 (12):1215-1222.