

Fabricação de estruturas multicamadas baseadas em filmes ultrafinos, transparentes e condutores aplicados em materiais flexíveis

Fernando Graniero Echeverrigaray (PCI-DA/CTI)

<https://orcid.org/0000-0003-1900-6376>

fgecheverrigaray@cti.gov.br

Resumo

O desenvolvimento de materiais transparentes e condutores é essencial para o avanço da tecnologia optoeletrônica, de sensores e de energia, pois esses materiais combinam alta transmitância óptica com condutividade elétrica eficiente, características frequentemente antagônicas em materiais convencionais. Esta pesquisa foca na fabricação e caracterização de estruturas multicamadas ultrafinas, explorando combinações otimizadas de óxidos (WO_x e NbO_x), metais (Ag, Au e/ou Cu) e semicondutores inorgânicos-orgânicos ($CuSCN$ e C_{60}) capazes de viabilizar dispositivos que interagem simultaneamente com luz e eletricidade, fomentando inovações nas áreas tecnológicas citadas. Os resultados preliminares indicam tendências promissoras, mas ainda estão em processo de validação e discussão. Diversas combinações entre esses materiais estão sendo investigadas, com foco para aplicações potenciais em eletrodos transparentes, monitores touchscreen, camadas de transporte em células solares tandem, biossensores celulares e antenas de micro-ondas, demonstrando a versatilidade e o potencial das arquiteturas multicamadas híbridas.

Palavras-chave: Filmes Ultrafinos, Dielétrico-Metal-Dielétrico, Evaporação Térmica Resistiva, Células Fotovoltaicas.

1. Introdução

Na eletrônica flexível, filmes condutores transparentes permitem a criação de telas dobráveis, dispositivos vestíveis e eletrônicos conformáveis (integração de circuitos em superfícies curvas ou irregulares). Em bioeletrônica, eles possibilitam a interface direta entre sistemas eletrônicos e tecidos biológicos, criando sensores biomédicos e eletrodos transparentes para monitoramento neural ou cardíaco. No campo de sensores, sua transparência e sensibilidade elétrica favorecem o desenvolvimento de sensores ópticos, táteis e ambientais altamente integráveis e discretos. Além disso, na área de energia renovável, esses materiais desempenham papel central como eletrodos transparentes em células solares fotovoltaicas, dispositivos fotocatalíticos e janelas inteligentes, contribuindo para a conversão e o gerenciamento eficiente da energia.

A crescente demanda por dispositivos optoeletrônicos flexíveis tem impulsionado inovações no desenvolvimento de materiais condutores e transparentes, visando substituir o amplamente utilizado óxido de índio dopado com estanho ($In_2O_3:Sn$, ITO). Apesar do notável desempenho optoeletrônico, caracterizado por alta transmitância óptica e baixa resistividade elétrica, o ITO apresenta fragilidade mecânica sob flexão e depende de um elemento escasso, o índio, fatores que restringem sua aplicação em dispositivos flexíveis e elevam os custos de produção (ZHENG, 2023). Tais limitações têm motivado a busca por novos materiais condutores e transparentes baseados em estruturas multicamadas que conciliem flexibilidade, estabilidade e eficiência optoeletrônica (LIM, 2020; WILLIS, 2021). Nesse contexto, estruturas

multicamadas do tipo dielétrico-metal-dielétrico (DMD) surgem como alternativas viáveis ao ITO (ÇENTIKAYA, 2022; KIM, 2023), combinando uma fina camada metálica condutora (tipicamente Ag, Au ou Cu) entre duas camadas dielétricas transparentes (como WO_x , MoO_x , NbO_x). Essas arquiteturas aproveitam a ressonância de interferência óptica para aumentar a transmitância no espectro visível e reduzir perdas por reflexão, enquanto a camada metálica confere condutividade elétrica elevada e robustez mecânica sob condições de flexão.

A incorporação de semicondutores híbridos inorgânico-orgânicos, como CuSCN (sulfeto de cobre (I) tiocianato) e C_{60} (fullereno), permite ajustar o alinhamento de níveis de energia e melhorar o transporte de carga em dispositivos optoeletrônicos. Assim, a integração de materiais inorgânicos e híbridos em filmes DMD oferece um caminho versátil para otimizar simultaneamente propriedades ópticas, elétricas e mecânicas. Entretanto, as estratégias atuais de processamento ainda enfrentam desafios para melhorar a qualidade dos filmes ultrafinos de metais, e nem todas demonstram vantagens competitivas nas aplicações em comparação com as propriedades dos filmes de ITO comercial. Apesar do *trade-off* inerente entre as propriedades ópticas e elétricas desses filmes ultrafinos, atingir transmitância acima dos 85% em uma larga faixa espectral continua sendo um obstáculo a ser superado. Assim, a integração desses materiais em estruturas multicamadas ultrafinas representa um caminho promissor para superar limitações de desempenho, sustentabilidade e escalabilidade, abrindo novas fronteiras para a tecnologia de optoeletrônica transparente e flexível.

2. Metodologia

2.1. Preparação do substrato

Os substratos de vidro soda-lime e polietilenotereftalato (PET) foram cortados com dimensões de $25 \times 25 \text{ mm}^2$ com espessura variada. No procedimento de limpeza, os substratos foram suspensos em um suporte e lavados numa metodologia de cinco etapas. Inicialmente, o suporte com as amostras foi inserido dentro de um béquer contendo detergente e água deionizada (DI) e, em seguida, o recipiente passa por banho ultrassônico durante 15 minutos. Esse processo foi realizado sequencialmente utilizando água DI (2×), acetona (1×) e álcool isopropílico (1×) para remoção de gordura e outros possíveis contaminantes superficiais. Após essa etapa, os substratos foram secos sob fluxo de nitrogênio gasoso (N_2) e armazenados na estufa à 60°C durante 30 minutos.

2.2. Fabricação das estruturas multicamadas via evaporação térmica resistiva

As deposições dos filmes foram realizadas com uma evaporadora térmica por efeito de aquecimento Joule acoplada dentro de uma câmara selada em forma de cubo (*glovebox*) e conectada a um sistema de bombeamento para manter uma atmosfera inerte contínua (atmosfera inerte $\text{O}_2 > 0,1 \text{ ppm}$ e $\text{H}_2\text{O} > 50 \text{ ppm}$), sendo operada em um ambiente com controle de partículas no nível de sala limpa Classe 1000. A parametrização das condições de deposição, bem como dos tratamentos térmicos ou químicos subsequentes, permite otimizar a espessura, a uniformidade e a condutividade das multicamadas. Antes da deposição, os substratos, previamente limpos conforme descrito no item 2.1, foram submetidos a uma purga com N_2 para retirada de partículas superficiais. Na sequência, os substratos foram fixados no suporte com fita de poliamida, enquanto os materiais a serem evaporados – óxidos de metais de transição (WO_3 , MoO_3 , Nb_2O_5), metais (Au, Ag, Cu e suas ligas), semicondutores inorgânicos-orgânicos (e.g., CuSCN, C_{60}) – inseridos nas barcas de evaporação. O suporte de amostras é fixado na parte superior da câmara de evaporadora e as barcas são encaixadas na base da câmara, próximas aos seus respectivos sensores de cristal de quartzo piezoelétrico medidores de

espessura. A pressão de base foi inferior a 1×10^{-6} mbar. As condições de deposição, como a espessura e a taxa de evaporação das multicamadas foram setadas no monitor *SQC-310, Inficon*. Todas as deposições foram realizadas à temperatura ambiente sem a quebra de vácuo das diferentes camadas, no modo dinâmico com uma rotação do substrato de 11 rpm.

2.3. Caracterização

A morfologia da superfície foi analisada por microscopia de varredura eletrônica (SEM, Mira3-XMU Tescan) e de força atômica (AFM, EasyScan 2 Nanosurf). A resistência elétrica de superfície foi obtida usando o método 4 Pontas (*RM3000+*, *Jandel*). Os espectros de absorvância, transmitância e reflectância óptica foram obtidos por um espectrômetro de UV/Vis/NIR (Lambda 900, *PerkinElmer*) no intervalo de comprimento de onda de 300–1000 nm. As estruturas cristalinas e análise de superfície dos filmes ultrafinos foram caracterizadas, respectivamente, por difração e refletometria de raio X (DRX e XRR, Aeris Malvern Panalytical) na configuração 40 kV. O hiato de energia óptico dos filmes foi obtido por meio do método linear de Tauc e da função sigmoideal de Boltzmann, com base em medidas de espectroscopia UV-Vis.

3. Resultados e discussão preliminares

Diversos sistemas multicamadas de filmes ultrafinos baseadas na estrutura DMD foram depositadas para avaliação de suas propriedades ópticas e elétricas, tais como $\text{WO}_x/\text{Ag}/\text{WO}_x$, $\text{WO}_x/\text{Cu}/\text{WO}_x$, $\text{WO}_x/\text{Ag}/\text{Cu}/\text{WO}_x$, $\text{NbO}_x/\text{Ag}/\text{NbO}_x$ e $\text{NbO}_x/\text{Ag}/\text{WO}_x$ além de camadas simples e híbridas como CuSCN, $\text{C}_{60}/\text{Ag}/\text{WO}_x$ e $\text{C}_{60}/\text{Ag}/\text{C}_{60}$, permitindo a comparação de desempenho entre diferentes combinações de materiais condutores, semirreagentes e semicondutores orgânicos e inorgânicos. A parametrização das condições de deposição, bem como dos tratamentos térmicos ou químicos subsequentes, permite otimizar a espessura, a uniformidade e a condutividade das multicamadas.

O desempenho dos filmes DMD depende fortemente do controle interfacial e da espessura metálica. Camadas metálicas muito finas (< 6 nm) apresentam uma maior resistividade devido à percolação incompleta, enquanto camadas muito espessas (> 12 nm) reduzem a transmitância. Os óxidos de WO_x e NbO_x funcionam não apenas como dielétricos ópticos, mas também como camadas de ajuste de nível de energia, essenciais para a integração em dispositivos fotovoltaicos. Além disso, a adição de uma camada de CuSCN (40–60 nm) melhora a compatibilidade energética, atuando como camada de transporte de buracos (*hole transport layer*, HTL). Já o C_{60} , como camada de transporte de elétrons (*electron transport layer*, ETL), reduz recombinações superficiais em tandem células solares. O uso de CuSCN e C_{60} confere seletividade de carga e melhora a eficiência de extração de portadores. Embora diversas deposições e análises tenham sido realizadas, a maior parte dos resultados obtidos não pode ser divulgada, por tratar-se de um projeto em parceria com o setor industrial.

3.1. Morfologia da superfície e estrutura cristalina

Essa delimitação nos filmes ultrafinos de Ag pode ser parcialmente contornada a partir do uso de uma camada semente como o WO_x . A **Figura 1** mostra as diferenças na morfologia de Ag nanocristalina depositada diretamente no substrato de Si(100) e na camada semente de WO_x . Observe que ambas as imagens revelam a formação de um filme metálico descontínuo. No entanto, a **Figura 1b** exibe locais de nucleação diferenciados na interface dielétrico-metal que apontam para uma coalescência dos nanoaglomerados de Ag e alterações na molhabilidade pela

energia livre superficial, resultando em um preenchimento seletivo interconectado de caráter unimodal (i.e., filme quase contínuo).

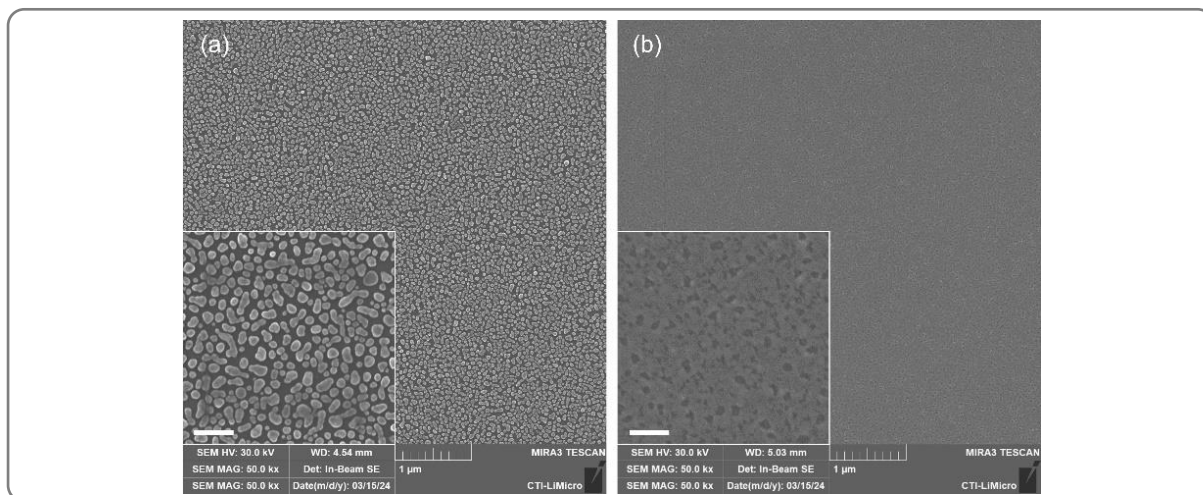


Figure 1. Micrografias de SEM (do inglês *scanning electronic microscopy*) do filme ultrafino (espessura ~ 6 nm) de Ag nanocristalina depositado sobre (a) Si(100) e (b) WO_x/Si . Note que a camada semente de WO_x proporciona à formação de filme de Ag coalescido. A barra de escala nas imagens inseridas é de 200 nm.

A fase T do Nb_2O_5 (T- Nb_2O_5) refere-se à sua forma cristalina tetragonal, caracterizada por um arranjo ordenado de octaedros NbO_6 em uma rede tridimensional estável. Essa alta cristalinidade confere ao material propriedades elétricas e ópticas favoráveis, essenciais para aplicações em dispositivos optoeletrônicos. Em comparação com outras fases, como a fase H (hexagonal), a T- Nb_2O_5 apresenta maior grau de ordenamento estrutural, refletido em picos bem definidos nos difratogramas da **Figura 2**, indicando baixa presença de regiões amorfas. A estabilidade térmica e a condutividade elétrica associadas à cristalinidade da fase T tornam-na particularmente adequada para a fabricação de filmes multicamadas ultrafinas, atuando como óxido metálico funcional em camadas condutoras transparentes. A **Figura 3** mostra a análise da superfície por refletometria de raios X para determinação das espessuras das camadas.

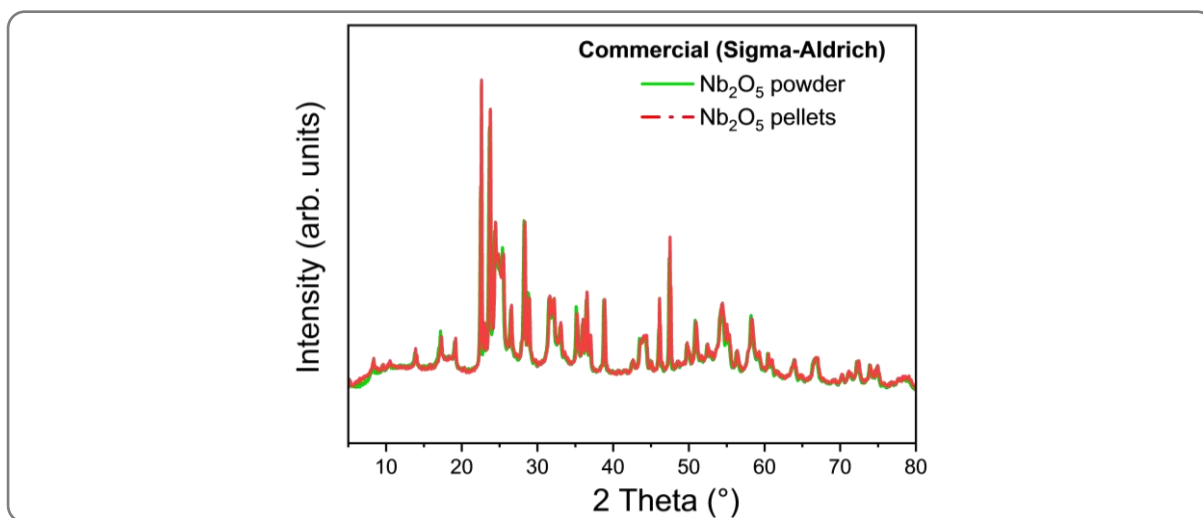


Figure 2. Difratograma de raio X de Nb_2O_5 (99,9%, $\sim 44 \mu\text{m}$) adquirido comercialmente (Sigma-Aldrich) sob a forma de pó e como pastilhas obtidas por prensagem a frio do mesmo material. Estruturalmente, a fase identificada como T- Nb_2O_5 refere-se à forma cristalina tetragonal do Nb_2O_5 e apresenta arranjos regulares de octaedros NbO_6 , formando uma rede tridimensional que confere estabilidade mecânica e propriedades eletrônicas definidas.

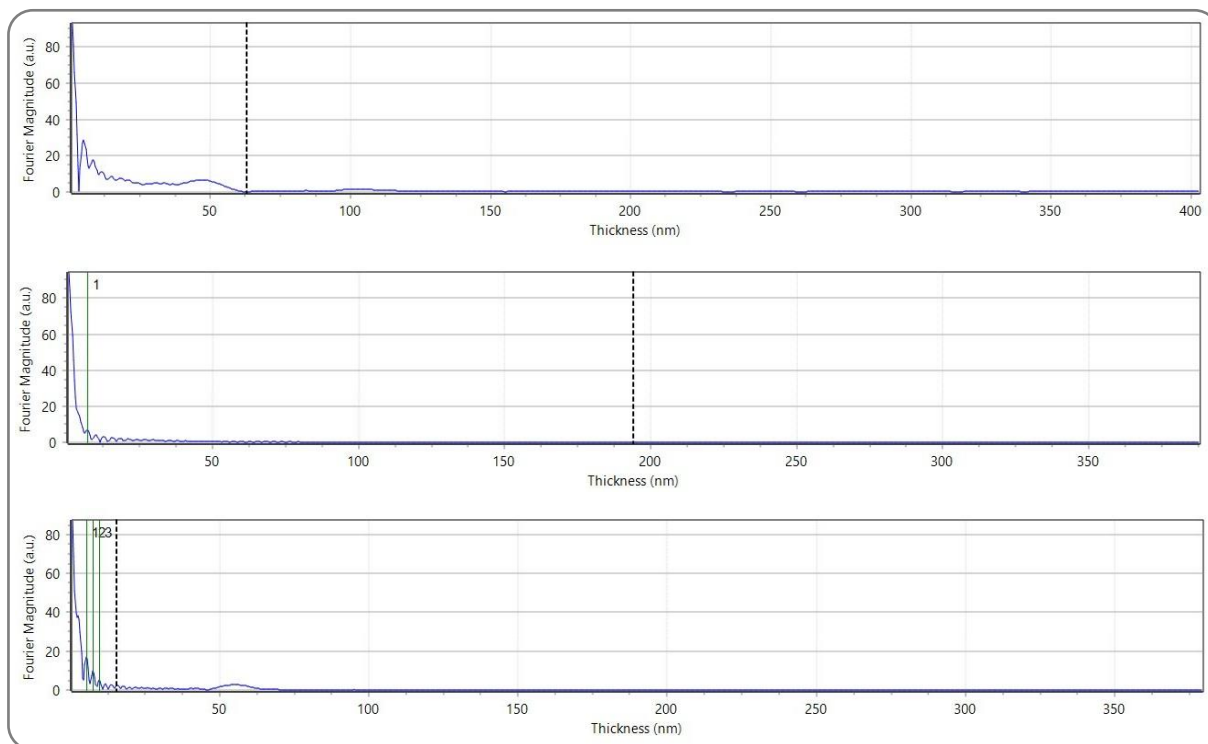


Figure 3. Refletometria de raios X por método de Fourier aplicado para determinar parâmetros como a espessura, densidade e rugosidade superficial das camadas de fulereno- C_{60} (superior), Ag (centro) e WO_x (inferior).

3.3. Propriedades optoeletrônicas

Figura 4 mostra as propriedades ópticas de absorbância e transmitância dos filmes finos de NbO_x termicamente evaporados, sem e com tratamento com ozônio-UV. Com o aumento do tempo de tratamento de ozônio de 10 min para 20 min, observa-se uma redução na absorção ou, equivalentemente, um ganho na transmissão de luz em comprimentos de onda no intervalo do visível ao infravermelho próximo. Contudo, a resistência elétrica na superfície deve ser afetada após a realização desse processo químico, pois o mesmo envolve reações de oxidação.

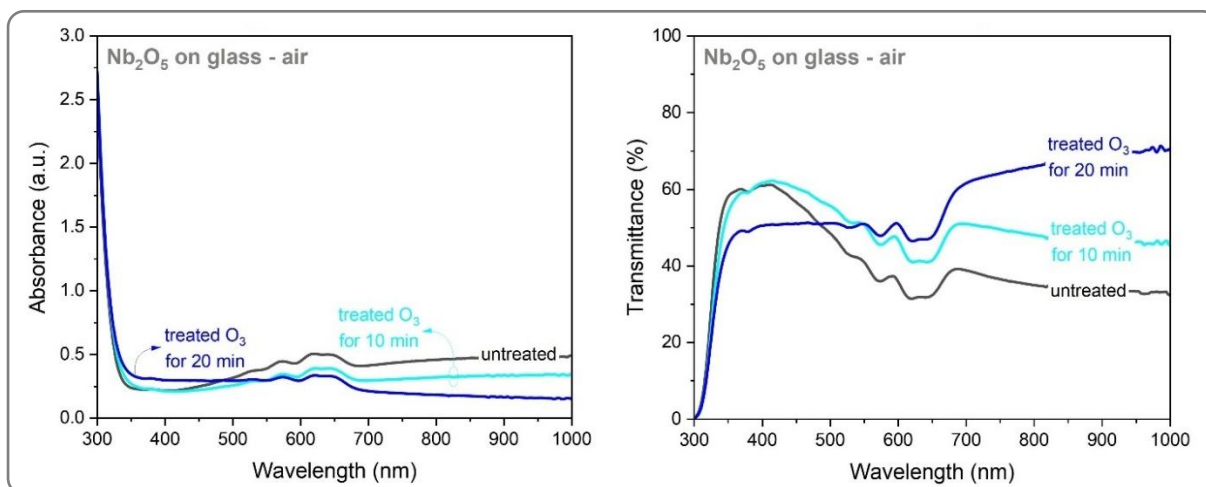


Figure 4. Variações nos espectros de absorção e transmissão após realizar um tratamento com ozônio-UV em função do tempo (0, 10 e 20 min) sobre os filmes finos de Nb_2O_5 .

A influência do tratamento térmico de NbO_x sobre os espectros de absorbância e transmitância foi analisada e é mostrada na **Figura 5**. Após o tratamento térmico houve um aumento significativo na transmissão de luz, principalmente em comprimentos de onda acima de 550 nm. Embora a transmitância ultrapasse 90% nessa faixa considerada, o tratamento térmico impactou negativamente sobre a resistência superficial dos filmes. A **Figura 6** apresenta os valores do hiato de energia óptico (bandgap) dos filmes de NbO_x não tratado e tratado com ozônio durante 1h. Observa-se que o tratamento com ozônio influencia levemente as curvas de coeficiente de absorção com valores variando de 3.89–3.92 eV para transições diretas e de 3.42–3.45 eV para transições indiretas, enquanto nenhum efeito significativo é atribuído ao tipo de substrato (vidro ou PET).

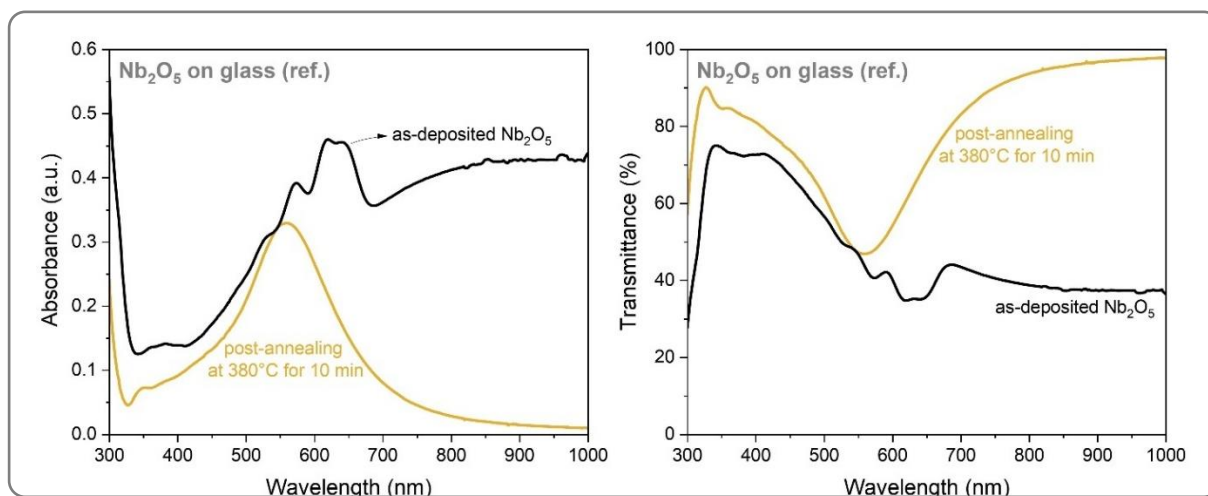


Figure 5. Efeito do tratamento térmico (380°C, 10 min) de NbO_x nos espectros de absorbância e transmitância.

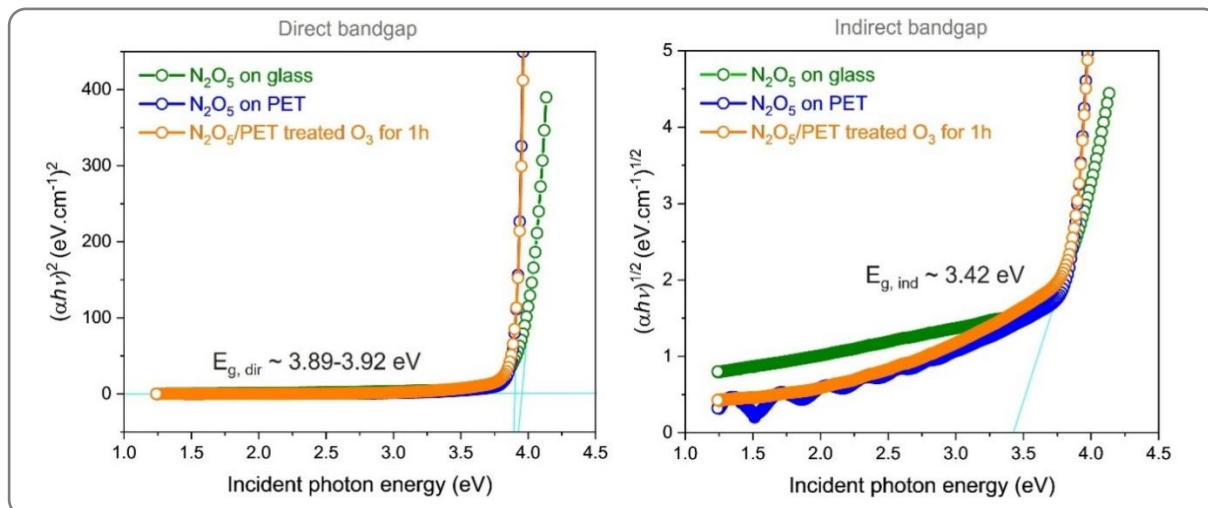


Figure 6. Hiato de energia óptico direto (esquerda) e indireto (direita) dos filmes de NbO_x depositados sobre vidro e PET, comparando condições sem e com 1h de tratamento de ozônio.

O filme ultrafino de Ag (6 nm) exibe uma transmitância < 55% em relação aos substratos de vidro e PET, respectivamente, como observado na **Figuras 7a–b**. O WO_x mostra uma transmitância em torno de 80% e refletância < 20% na faixa espectral de 400–800 nm. Contudo, a Ag depositada sobre a camada semente de WO_x , forma uma junção metal-óxido que apresenta características de transmitância > 68% comparada ao filme de Ag. As multicamadas totalizam

uma espessura total de 46 ± 2 nm, resultando em um dispositivo com $R_s \sim 10\text{--}14 \text{ } \Omega/\square$ e transmitância $> 85\%$ na região visível.

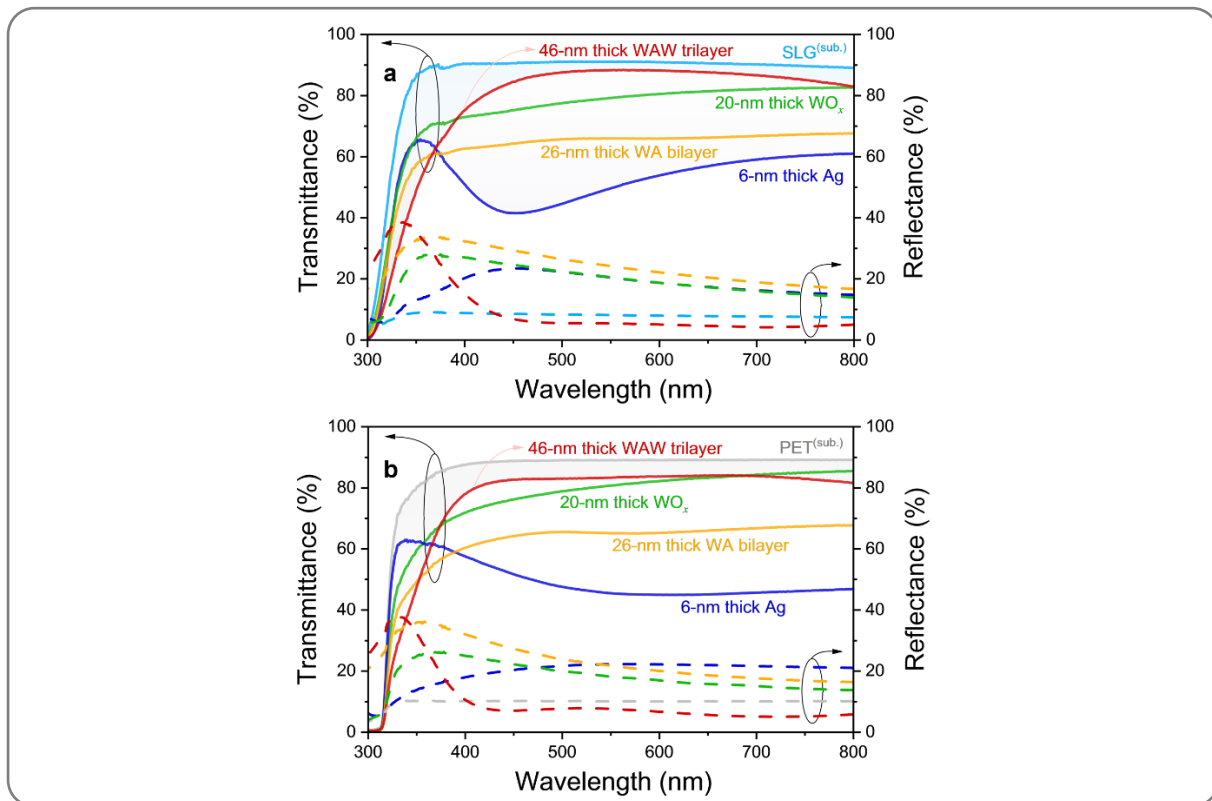


Figura 7. Espectros de transmitância e refletância dos filmes ultrafinos de Ag, WO_x/Ag e $\text{WO}_x/\text{Ag}/\text{WO}_x$ sobre os substratos de vidro soda-lime (a) e PET (b).

Figura 8 exibe espectros de transmitância em função do comprimento de onda do sistema $\text{C}_{60}/\text{Ag}/\text{WO}_x$, comparando-os com um filme de Ag de 11 nm e uma célula solar de perovskita. Como observado, a espessura de Ag de 7 nm para 11 nm afeta significativamente a transmitância. Mesmo assim, a transmitância máxima de C_{60} (14 nm)/Ag (11 nm)/ WO_x (20 nm) é de 67% em 724 nm, enquanto os valores de Ag e da célula solar tandem permanecem inferiores a 55%. O hiato de energia óptica na transição direta foi estipulado em 3.04 eV.

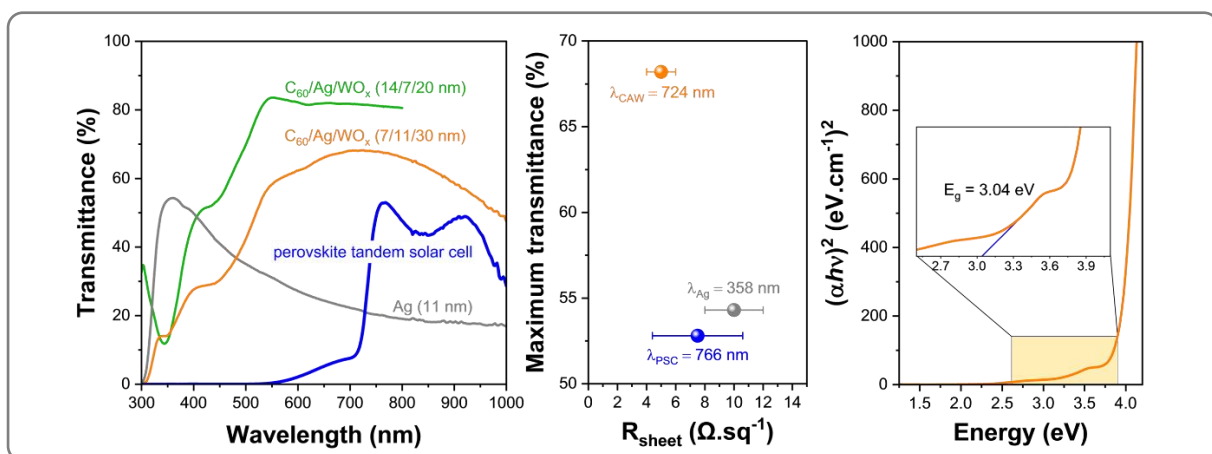


Figura 8. Transmitância (esquerda) e seus máximos atingidos (centro) no sistema $\text{C}_{60}/\text{Ag}/\text{WO}_x$, filme de Ag e célula solar tandem de perovskita sobre vidro. O valor encontrado do hiato de energia óptica para $\text{C}_{60}/\text{Ag}/\text{WO}_x$ é de 3.04 eV (direita).

4. Conclusões preliminares

Filmes ultrafinos, transparentes e condutores ($\text{WO}_x/\text{Ag}/\text{WO}_x$, $\text{C}_{60}/\text{Ag}/\text{WO}_x$, $\text{NbO}_x/\text{Ag}/\text{WO}_x$) foram produzidos usando configuração simétricas e assimétricas dependendo da composição. Estes constituem uma alternativa viável e sustentável ao ITO convencional. A otimização de espessura desses filmes ultrafinos é fundamental e deve continuar sendo estudada com respeito as diferentes interfaces do sistema. O WO_x tem dupla função de servir tanto como camada de semente para a redução do limiar de percolação da Ag, quanto como espaçadores ópticos para ampliar a transmitância. O C_{60} pode atuar como camada de transporte de cargas para células solares. Além disso, as camadas dielétricas e antirreflexivas adicionam estabilidade química e térmica aos filmes metálicos ultrafinos. Esses filmes ultrafinos com estruturas tipo D/M/D têm potencial para serem aplicados em diversos campos tecnológicos. Perspectivas futuras incluem o uso de técnicas de deposição híbridas de soluções coloidais por rotação (*spin-coating*) e evaporação térmica resistiva em baixa temperatura ($< 60\text{ }^\circ\text{C}$), integração com substratos poliméricos flexíveis, desenvolvimento de biosensores celulares e o avanço de simulações ópticas computacionais avançadas para otimizar o design de filmes multicamadas com precisão nanométrica.

5. Agradecimentos

O bolsista agradece ao Programa de Capacitação Institucional (PCI) e aos financiamentos oferecidos pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, projeto nº 406558/2022-1) em parceria entre o CTI Renato Archer (Instituição-Sede), a empresa BYD Energy do Brasil (Programa PADIS) e Instituto Hercílio Randon (Projeto Nb-solar nº 01241.000764/2024-19).

6. Referências

- AZANI, M. R., HASSANPOUR, A. & TORRES, T.** *Benefits, problems, and solutions of silver nanowire transparent conductive electrodes in indium tin oxide (ITO)-free flexible solar cells*. Advanced Energy Materials, vol. 10, n. 48, p. 2002536, 2020.
- CHENGANG, J., DONG, L., ZHANG, C. & GUO, L. J.** *Ultrathin-metal-film based transparent electrodes with relative transmittance surpassing 100%*. Nature communications, vol. 11, n. 1, p. 3367, 2020.
- ÇETINKAYA, Ç., ÇOKDUYGULULAR, E., GÜZELÇIMEN, F. & KINACI, B.** *Functional optical design of thickness-optimized transparent conductive dielectric-metal-dielectric plasmonic structure*. Scientific Reports, vol.12, n. 1, p. 8822, 2022.
- GEBARA, C. H. & LAURENT, A.** *National SDG-7 performance assessment to support achieving sustainable energy for all within planetary limits*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 173, p. 112934, 2023.
- HAN, G. S. et al.** *Multi-functional transparent electrode for reliable flexible perovskite solar cells*. Journal of Power Sources, vol. 435, p. 226768, 2019.
- KIM, S. J., PHUNG, T. H., KIM, S., RAHMAN, M. K. & KWON, K. S.** *Low-cost fabrication method for thin, flexible, and transparent touch screen sensors*. Advanced Materials Technologies, vol. 5, n. 9, p. 2000441, 2023.
- LIM, S-H. & KIM, H-K.** *Deposition rate effect on optical and electrical properties of thermally evaporated $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}/\text{WO}_{3-x}$ multilayer electrode for transparent and flexible thin film heaters*. Scientific Reports, vol. 10, n. 1, p. 8357, 2020.

MORALES-MASIS, M. DE WOLF, S., WOODS-ROBINSON, R., AGER, J. W. & BALLIF, C. *Transparent electrodes for efficient optoelectronics*. Advanced Electronic Materials, vol. 3, n. 5, p. 1600529, 2017.

SAIVE, R. et al. *Effectively transparent front contacts for optoelectronic devices*. Advanced Optical Materials, vol. 4, n. 10, p. 1470-1474, 2016.

TAI, Q. & YAN, F. *Emerging semitransparent solar cells: materials and device design*. Advanced Materials, vol. 29, n. 34, p. 1700192, 2017.

WANG, Y. et al. *A highly stretchable, transparent, and conductive polymer*. Science advances, vol. 3, n. 3, p. e1602076, 2017.

WILLIS, J. & SCANLON, D. O. *Latest directions in p-type transparent conductor design*. Journal of Materials Chemistry C, vol. 9, n. 36, p. 11995-12009, 2021.

XIE, X. et al. *Semitransparent perovskite solar cells with dielectric/metal/dielectric top electrodes*. Energy Technology, vol. 8, n. 4, p. 1900868, 2020.

ZHENG, J. et al. *Efficient monolithic perovskite–Si tandem solar cells enabled by an ultra-thin indium tin oxide interlayer*. Energy & Environmental Science, vol. 16, n. 3, p. 1223-1233, 2023.