



Simulação de deposição de nanopartículas metálicas em superfícies para cálculos de capacitância

Maria Helena Gonçalves, Rafael C. Hensel, Kevin L. Rodrigues, Vitor T. A. Oikos,
Vinicius do L. Pimentel e Varlei Rodrigues

Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas

XXVIII Congresso de Iniciação Científica da UNICAMP

1. Introdução

A partir do fim da década de 70, os estudos de estruturas nanométricas começaram a ganhar destaque por sua relevância para a área da biomedicina, mais tarde o interesse em nanossistemas também ganhou força na área da física e desde então, os estudos nessa área cresceram em ritmo acelerado. As nanoestruturas apresentam propriedades interessantes que as diferem dos sistemas macroscópicos e possuem grande potencial tecnológico em áreas como: físico-química [1], biológicas [2], ambiental [3], quântico (sistemas de confinamento) [4], de reações catalíticas [5], entre outras.

Estudos mostram avanços significativo na área de propriedades elétricas de filmes de nanopartículas (NPs) metálicas [6, 7]. Assim, o controle e modelagem das propriedades elétricas de filmes finos de NPs metálicas é crucial para o desenvolvimento e miniaturização de dispositivos eletrônicos e eletrônica flexíveis [8], que tem sido alvo de grande interesse nos últimos anos.

Neste trabalho foram realizados experimentos para monitoramento *in situ* da deposição de Ag NPs entre os dedos de interdigitados planares (IDEs), via medidas de capacitância. Com isso pudemos realizar uma caracterização elétrica do IDE desde o início da deposição até 20% de cobertura da área do mesmo. Para entender os dados experimentais, foi proposto um modelo baseado em como NPs metálicos distribuídos aleatoriamente afetam a capacitância do sistema.

2. Materiais e Métodos

Para a produção das NPs, foi utilizada a Fonte de *Clusters* e Agregados (FoCA)[9] esquematizada na Figura 1(a). Nesse instrumento, um alvo é pulverizado, por bombardeamento iônico (*sputtering*), para fornecer os átomos que formarão as partículas. Na sequência, o feixe de agregados, carregados eletricamente, é guiado por um conjunto de lentes eletrostáticas até chegar no espectrômetro de massa por tempo de voo, que mantém o controle do tamanho do NPs durante o experimento. Por fim, as nanopartículas foram depositadas em eletrodos interdigitados (IDE), para investigar as propriedades elétricas do filme de NPs de prata (Ag).

Os IDEs, são constituídos de dois conjuntos de eletrodos entrelaçados depositados em uma superfície isolante, conforme Figura 1(b). O seu comportamento se assemelha a um capacitor de placas paralelas, onde ao aplicar uma diferença de potencial entre as placas, o campo elétrico que passa através do material a ser analisado permite medir o seu comportamento dielétrico [10, 11]. O IDE utilizado era de ouro em vidro, compreendendo 30 pares de dígitos com 3 mm de comprimento, 200 nm de altura, 40 μm de largura e espaçados 40 μm entre si.

As medidas de capacitância no decorrer do tempo foram feitas com o objetivo de analisar *in situ* a evolução das propriedades elétricas de IDEs durante a deposição de NPs de Ag, como esquematicamente mostrado na Figura 1. Note que as NPs produzidas são depositadas aleatoriamente em todo o IDE, e os NPs depositados nos dígitos do IDE não modificam as propriedades elétricas do dispositivo. No entanto,

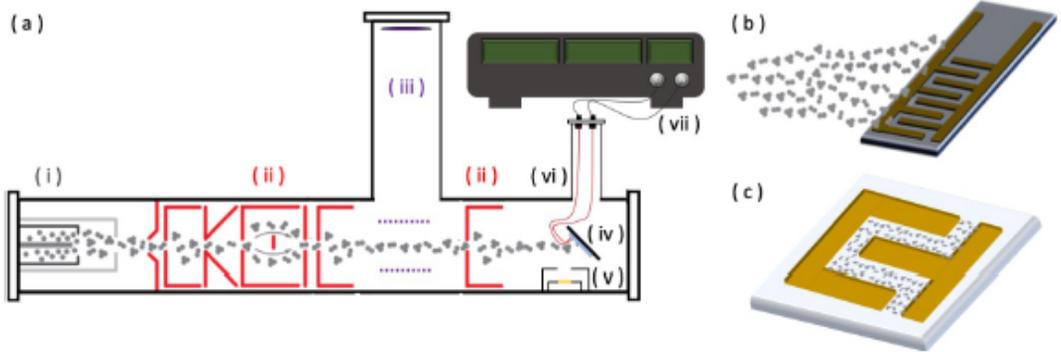


Figure 1: Esquema de configuração experimental da FoCA conectado a um sistema de medidor de capacitância. Em (i) câmara de agregação onde os átomos são pulverizados e começam a agregar em uma atmosfera de Ar de baixa temperatura; (ii) sistema de lentes eletrostáticas que guiam as NPs; (iii) espectrômetro de massa por tempo de voo para análise *in-situ* do tamanho de NPs produzidas; (iv) suporte de amostra onde IDE é montado para monitoramento de capacitância *in-situ*; (v) filamento de neutralização para evitar efeitos de carga na amostra; (vi) câmara de deposição; (vii) configuração do medidor de capacitância. (b) Detalhes do suporte de amostra para ilustrar a deposição de NPs no IDE. (c) Embora os NPs sejam depositados em qualquer lugar do IDE, para maior clareza mostramos apenas os NPs depositados entre os dígitos adjacentes. Imagem cedida por Rafael C. Hensel.

as NPs depositados entre dígitos adjacentes, equivalentes a metade da área total do IDE, modificam a resposta elétrica, conforme ilustrado na Figura 1(c). Realizamos medições de capacitância usando um sistema *home-made*, descrita em detalhes no artigo [10].

3. Resultados e discussão

A evolução da capacitância, em função da fração da área coberta pelas NPs, desde o início até 20% de cobertura, é mostrada na Figura 2 em azul. Para estimar a área coberta por NPs, consideramos a projeção NP esférica em círculos de área A_{NP} . Estimamos a área coberta por NP de acordo com $\frac{A_{NP}}{A_{SENSOR}} \frac{t \times I}{e}$, em que $\frac{A_{NP}}{A_{SENSOR}}$ é a razão entre a área NPs e a área atual do sensor, t o tempo de deposição, e é a carga do elétron e I é a corrente de deposição das NPs. Os resultados mostrados aqui foram obtidos para NPs de prata com um diâmetro médio de 3 nm e uma corrente de $I = 330$ pA.

Pelo gráfico apresentado na Figura 2 conseguimos medir o valor da capacitância inicial $C_{IDE} = 10.26$ pF correspondente ao IDE vazio e no vácuo. Esse valor está em concordância com a literatura [12, 13]. Também é possível inferir que as medições de capacitância apresenta um regime de crescimento linear até 20% da área coberta.

A partir do resultado obtido, vemos que as medições de capacitância começam a aumentar desde o início da deposição, o que corresponde à contribuição de NPs isolados para a capacitância do IDE. Atribuímos essa

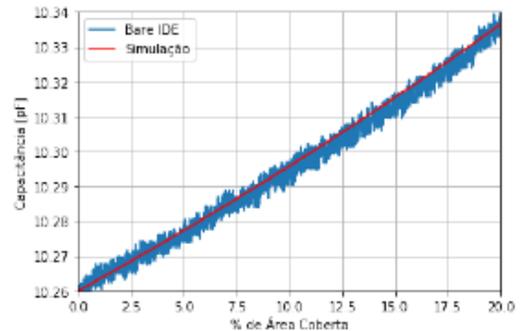


Figure 2: Valores experimentais ("Bare IDE") e simulados de capacitância do IDE durante a deposição de NPs de prata de 3 nm em função da área coberta do IDE.

variação da capacitância à mudança no campo elétrico que as NPs causam quando depositados na área entre os dígitos.

A capacitância do IDE pode ser representada por um circuito equivalente de capacitores paralelos que descrevem a contribuição de diferentes partes do IDE para a capacitância total. Nesse sentido, NPs depositadas afetam apenas um desses capacitores, representando uma fração da capacitância devido à região entre os dígitos e próxima à superfície do substrato. Nesse sentido, podemos escrever a capacitância total em função da área coberta A por $C_{total}(A) = C(A) + C'_0$ onde $C(A)$ é a capacitância devido à deposição de NPs e C'_0 corresponde a parte que permaneceu constante durante a deposição.

Para interpretar o comportamento da capacitância

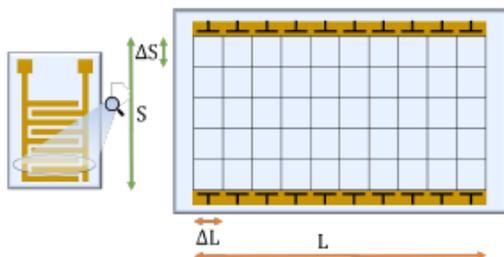


Figure 3: Esquema do IDE e da representação da malha retangular.

observada, propomos um modelo baseado em uma simulação da evolução da capacitância durante o preenchimento aleatório de uma grade de malha retangular que representa a área entre os dígitos do IDE com NPs, conforme ilustrado na Figura 3. O espaçamento entre dígitos S e o comprimento L são divididos em retângulos de lado $\Delta S = \frac{S}{n}$ e $\Delta L = \frac{L}{m}$, respectivamente. Para manter a proporção de aspecto do dispositivo da região entre os dígitos, usamos $m = 75n$. Cada célula é endereçada com um par de índices, (i, j) , com $i \in [1, n]$ e $j \in [1, m]$ para o espaçamento (S) e comprimento (L) posições, respectivamente. Cada coluna j está associada a um capacitor C_j de placas paralelas. A lacuna entre os dígitos corresponde à distância entre as placas de cada capacitor C_j . A capacitância deste dispositivo é, portanto, equivalente a uma matriz de capacitores paralelos C_j , ou seja, $C(A) = \sum_{j=1}^m C_j(A)$. Portanto, $C(A = 0\%) = C_0$, é o valor inicial desta capacitância no vácuo, antes de qualquer deposição.

Consideramos que os NPs se aglomeram e que também tocam os dígitos, conforme ilustrado na Figura 4. Nessas situações, locais vazios podem ser blindados do campo elétrico por locais ocupados por NPs. Os quadrados hachurados na Figura 4 ilustram situações em que sítios vazios são blindados por aglomerações de NPs, com ou sem contato com os dígitos. No modelo proposto para $C(A)$, grupos de partículas adjacentes com pelo menos uma conexão a um dígito protegerão todos os sítios vazios entre quaisquer partículas constituintes e a parede mais próxima. Os sites protegidos contribuem com $C(A)$ como se estivessem ocupados. Os resultados obtidos por nossas simulações são apresentados na Figura 2 em vermelho.

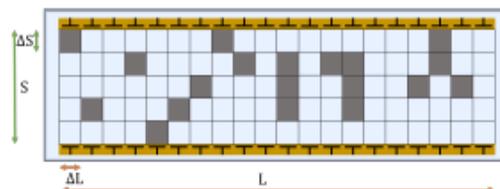


Figure 4: Malha retangular preenchida aleatoriamente com NPs.

4. Conclusão

Concentramos nossa atenção no estudo da evolução da capacitância da amostra desde o início da deposição NP entre 0% e $\sim 20\%$ de cobertura onde foi possível identificar um regime de comportamento linear da capacitância.

A interpretação desses resultados foi feita propondo um modelo simples baseado na ocupação de sítios entre dígitos. O modelo leva em consideração como a aglomeração de NPs leva à formação de sítios que afetam o campo elétrico entre os eletrodos e consequentemente a capacitância. Este modelo mostra que o regime de capacitância é dominado por NPs isoladas e aglomerados.

References

- [1] P. Jena and A. W. Castleman Jr. *PNAS*, 103:10560, 2006.
- [2] Po-Yuan Cheng, J. Spencer Baskin, and Ahmed H. Zewail. Cluster chemistry and dynamics special feature: Dynamics of clusters: From elementary to biological structures. *PNAS*, 103:10570, 2006.
- [3] A. W. Jr. Castleman and Puru Jena. Cluster chemistry and dynamics special feature: Clusters: A bridge across the disciplines of environment, materials science, and biology. *PNAS*, 103:10554, 2006.
- [4] Constantine Yannouleas and Uzi Landman. Cluster chemistry and dynamics special feature: Electron and boson clusters in confined geometries: Symmetry breaking in quantum dots and harmonic traps. *PNAS*, 103:10600, 2006.
- [5] U. Heiz and E. L. Bullock. Fundamental aspects of catalysis on supported metal clusters. *J. Mater. Chem*, 14:564, 2004,.
- [6] Chandrahas Bansal, S G Praveen, J T T Kumaran, and Ashok Chatterjee. Inter-cluster distance dependence of electrical conduction in nanocluster assembled films of silver: a new

- paradigm for design of nanostructures. *Scientific reports*, 5:7685, jan 2015.
- [7] F Jiménez-Villacorta, C Munuera, C Ocal, and C Prieto. Study of nanoconductive and magnetic properties of nanostructured iron films prepared by sputtering at very low temperatures. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(4):1117–1127, 2010.
- [8] Ondřej Kylián, Jan Prokeš, Oleksandr Polonskyi, Juraj Čechvala, Jaroslav Kousal, Josef Pešička, Jan Hanuš, and Hynek Biederman. Deposition and characterization of Pt nanocluster films by means of gas aggregation cluster source. *Thin Solid Films*, 571(P1):13–17, 2014.
- [9] Artur Domingues Tavares de Sá, Vitor Toshiyuki Abrao Oiko, Giulia di Domenicantonio, and Varlei Rodrigues. New experimental setup for metallic clusters production based on hollow cylindrical magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 32(6):061804, 2014.
- [10] Rafael C. Hensel, Kevin L. Rodrigues, Vinicius Do L. Pimentel, Antonio Riul, and Varlei Rodrigues. Automated self-assembly and electrical characterization of nanostructured films. *MRS Communications*, 8(2):283–288, 2018.
- [11] Kevin Liu Rodrigues. *Espectroscopia de capacitância de nanoagregados selecionados em massa*. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2015.
- [12] Matthijs W. Den Otter. Approximate expressions for the capacitance and electrostatic potential of interdigitated electrode. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 96(2-3):140–144, 2002.
- [13] Rui Igreja and C J Dias. Analytical evaluation of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure. *Sensors and Actuators A: Physical*, 112(2):291–301, 2004.