

## Preparación y propiedades ópticas de películas multicapas $ZrO_2/Ag/ZrO_2$ depositadas por evaporación de haz de electrones

Jesús A. Rodríguez<sup>\*1</sup>, B. Conquet<sup>1</sup>, Ch. Power<sup>2</sup>

<sup>1</sup>) Centro Nacional de Tecnologías Ópticas (CNTO), Centro de Investigaciones de Astronomía (CIDA)  
Mérida 5101, Venezuela

<sup>2</sup>) Centro de Estudios en Semiconductores (CES), Departamento de Física, Facultad de Ciencias  
Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela

(\*) [jarr\\_20\\_15@hotmail.com](mailto:jarr_20_15@hotmail.com)

Recibido: 09/12/2020

Revisado: 25/03/2021

Aceptado: 14/04/2021

### Resumen

En este trabajo se presenta la preparación de películas multicapas  $ZrO_2/Ag/ZrO_2$  depositadas a temperatura ambiente sobre sustratos de vidrio comercial soda-lime por evaporación mediante haz de electrones, como candidatos para aplicaciones en espejos transparentes reflectantes de calor (THM). Las propiedades ópticas de transmitancia y reflectancia se investigaron en función de los espesores de las capas componentes de Ag y  $ZrO_2$ , estos se variaron para lograr una alta transmitancia visible y una reflectancia máxima en el NIR en los sistemas dieléctrico/metal/dieléctrico (D/M/D). La película multicapa  $ZrO_2(45nm)/Ag(22nm)/ZrO_2(45nm)$  optimizada presentó una alta transmitancia visible de 73% y alta reflectancia NIR > 92% con una figura de mérito factor-Z máxima de 0,56 y una longitud de onda de corte  $\lambda_c$  de 807 nm mostrando la mejor selectividad espectral como recubrimiento THM.

**Palabras claves:** espejo de calor transparente; divisor de haz; películas delgadas; transmitancia; evaporación por haz de electrones

### Abstract

This work presents the preparation of multilayer  $ZrO_2/Ag/ZrO_2$  films deposited at room temperature on commercial glass substrates soda-lime by electron beam evaporation, as candidates for applications in transparent heat reflective mirrors (THM). The optical properties of transmittance and reflectance were investigated based on the thickness of the Ag and  $ZrO_2$  component layers, these were varied to achieve high visible transmittance and maximum reflectance at NIR in dielectric/metal/dielectric systems (D/M/D). The optimized  $ZrO_2(45nm)/Ag(22nm)/ZrO_2(45nm)$  multilayer film had a high visible transmittance of 73% and a high NIR reflectance > 92% with a maximum factor-Z figure of 0,56 and a cutoff wavelength  $\lambda_c$  of 807 nm presenting the best spectral selectivity as coating THM.

**Keywords:** Transparent heat mirror; Beam splitter; Thin films; Transmittance; Electron beam evaporation

### Introducción

Los recubrimientos dieléctricos de película delgada multicapa se han utilizado ampliamente para fabricar componentes ópticos como espejos de alta reflexión<sup>1</sup>, filtros de paso de banda y divisores de haz<sup>2</sup>. El óxido de Zirconio (zirconia,  $ZrO_2$ ) es uno de los óxidos de metales de transición mejor estudiados en campos ópticos. Debido a las propiedades como el alto índice de refracción, el intervalo de la brecha de banda óptica (5,1-7,8 eV) y la transmitancia en la región visible. Este material se emplea en áreas de la óptica que incluyen espejos de alta reflectancia, filtros de interferencia de banda ancha y dispositivos electro-ópticos<sup>3-6</sup>. Por su parte, la plata (Ag) es uno de los metales adecuados que se manejan en aplicaciones optoelectrónica debido a su alta transmitancia en el visible en pelí-

culas delgadas, índice de refracción bajo en la región visible del espectro solar  $n_{Ag} = 0,05^7$  y también es una película conductora que exhibe una alta reflectancia en las regiones del infrarrojo cercano NIR e infrarrojo IR debido a su densidad de electrones, con la absorción más baja en la región visible del espectro solar<sup>8</sup>. La combinación de estas propiedades permite que estos materiales puedan utilizarse como recubrimientos en tecnologías de dispositivos de espejos transparentes reflectantes de calor (THM), que consisten en la construcción de tres capas de dieléctrico/metal/dieléctrico (D/M/D) sobre un sustrato de vidrio para recubrimientos espectralmente selectivos con diversos fines, incluida la eficiencia energética<sup>9-11</sup>. Uno de los requisitos ópticos importantes para el THM es la alta transmitancia en la región visible<sup>12</sup>. Las capas dieléctricas proporcionan varias ventajas, actúan como recubrimientos

antirreflectantes<sup>13</sup> y protegen la película metálica intermedia de los efectos ambientales como la abrasión y corrosión<sup>14</sup>. Los THM son transparentes para la luz visible y reflejan la radiación solar infrarroja IR. Estos espejos se utilizan para obtener eficiencia energética cuando el sobrecalentamiento por un aporte solar es un problema. Las capas D/M/D sobre un sustrato de vidrio podrían usarse como un filtro que refleja la radiación IR y transmite la mayor parte del espectro visible<sup>15</sup>.

Recientemente, ha habido interés en la búsqueda de nuevas rutas de fabricación para la preparación de este tipo de sistemas multicapas D/M/D a través de diversos métodos de deposición<sup>16-18</sup>. Pero pocos reportes se han encontrado con el material dieléctrico  $ZrO_2$ <sup>19</sup>. Como parte de los estudios en curso sobre los THM, se presenta en este trabajo la fabricación y el estudio de las propiedades ópticas de las multicapas  $ZrO_2/Ag/ZrO_2$  con diferentes espesores a través de la técnica de deposición por evaporación mediante haz de electrones.

### Parte experimental

Las películas delgadas multicapa  $ZrO_2/Ag/ZrO_2$  se depositaron en forma consecutiva sobre sustratos de vidrio comercial soda-lime mediante un sistema de evaporación por haz de electrones<sup>20,21</sup> Ferrotec EVM-4 en el equipo de deposición de recubrimientos ORTUS-700 IZOVAC. Los blancos utilizados fueron el cerámico  $ZrO_2$  (Umicore 99,99%) y Ag (Plasmaterials 99,995%) a temperatura ambiente bajo una presión base  $1,3 \times 10^{-3}$  Pa. Antes de cargar los sustratos con dimensiones (40 mm x 3,5 mm) dentro de la cámara de deposición, todos fueron limpiados con acetona, etanol, y agua desionizada durante 15 min para cada agente limpiador en un baño ultrasónico, y finalmente secados en un flujo de  $N_2$ . Los blancos granulares fueron pre- evaporados durante 30 min para remover los contaminantes de su superficie. Posteriormente, el  $ZrO_2$  fue evaporado utilizando un voltaje de aceleración y una corriente de haz de electrones de 7 kV y 80 mA, respectivamente. Para la Ag los valores correspondientes fueron de 7 kV y 15 mA. Durante la deposición los sustratos de vidrio fueron rotados a una velocidad constante de 20 rpm. Las tres capas se depositaron sin romper el vacío en la cámara con una presión de trabajo de  $2,6 \times 10^{-3}$  Pa y una velocidad de deposición de  $3 \text{ nm s}^{-1}$ . Los espesores de las capas del dieléctrico  $ZrO_2$  se fijaron en un valor arbitrario entre (43-48 nm) cercano al espesor óptimo calculado de 43,60 nm con el software *OpenFilters* empleando el método de Needle<sup>22</sup>. Los espesores de las películas delgadas se controlaron con un monitor de cuarzo.

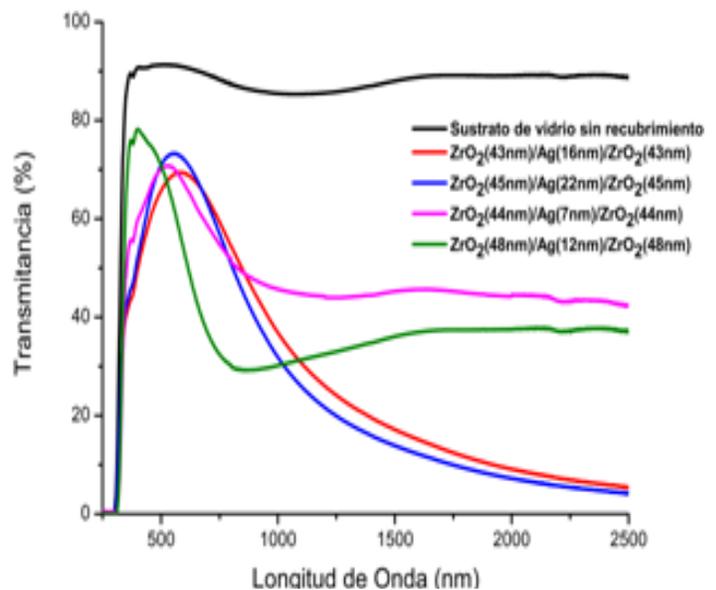
Las medidas ópticas de transmitancia (T) y reflectancia (R) con incidencia normal de las películas delgadas multicapa fueron realizadas en el rango de longitud de onda 250-2500 nm utilizando un espectrofotómetro Cary Series 5000 UV-VIS-NIR. El rendimiento de los sistemas multicapa se evaluó mediante la figura de mérito factor-Z previamente reportada<sup>23</sup>. La morfología de la capa Ag se realizó me-

dante microscopía de fuerza atómica (AFM) con el equipo NaniteAFM en modo dinámico (*tapping*) con una frecuencia de 170 kHz.

### Resultados

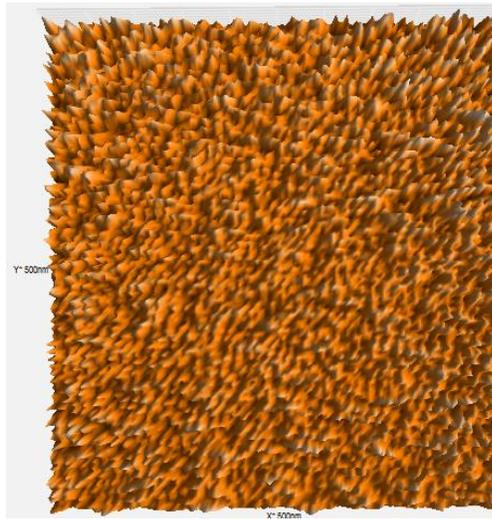
#### *Transmitancia y reflectancia de las películas multicapa $ZrO_2/Ag/ZrO_2$*

En la figura 1 se muestran los espectros de transmitancia de las películas multicapas  $ZrO_2/Ag/ZrO_2$  depositadas sobre sustrato de vidrio comercial soda-lime. A partir de estos se identificaron los efectos del espesor de la capa  $ZrO_2$  sobre las propiedades ópticas del recubrimiento dieléctrico/metal/dieléctrico. La transmitancia en la región visible de 400-800 nm aumentó en función del espesor, esto se debe a la propiedad antirreflectante de la película delgada de  $ZrO_2$ <sup>24</sup>. Por su parte, cuando el espesor de la capa de Ag es más bajo, la transmitancia fue alta, pero la reflectancia en la región del NIR de 800-2500 nm fue muy débil de 55%. Esto demuestra que las películas multicapas con espesores de Ag menores siguen crecimiento Volmer-Weber (es decir morfología tipo isla)<sup>25</sup>.

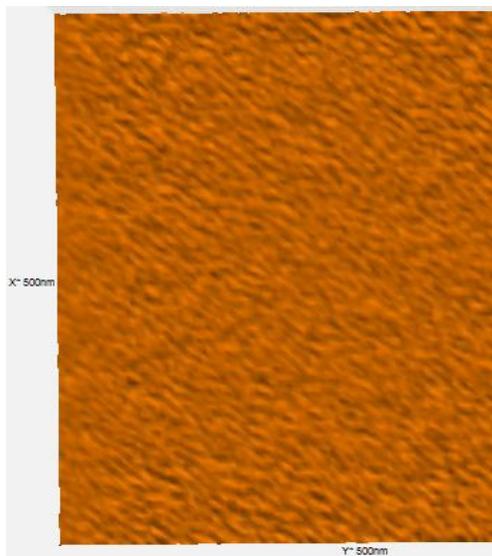


**Fig. 1:** Espectro de transmitancia de las películas multicapa  $ZrO_2/Ag/ZrO_2$  a diferentes espesores de  $ZrO_2$  y Ag.

La figura 2 muestra las imágenes AFM de la topografía de las películas de Ag depositadas con un espesor de 7 nm y 22 nm. Se observa que el aumento del espesor de la capa de Ag presenta como resultado una transición de la forma de la superficie de islas a una película continua. El crecimiento en isla no es adecuado según lo informado previamente para aplicaciones de THM<sup>16,26</sup>. Se requiere una película de Ag continua para obtener una buena selectividad y estabilidad en el sistema multicapa dieléctrico/Ag/ dieléctrico D/M/D<sup>7,25</sup>. Como consecuencia al aumentar el espesor de Ag entre 16-22 nm se mejora la reflectancia por encima del 90% como se observa en la figura 3.

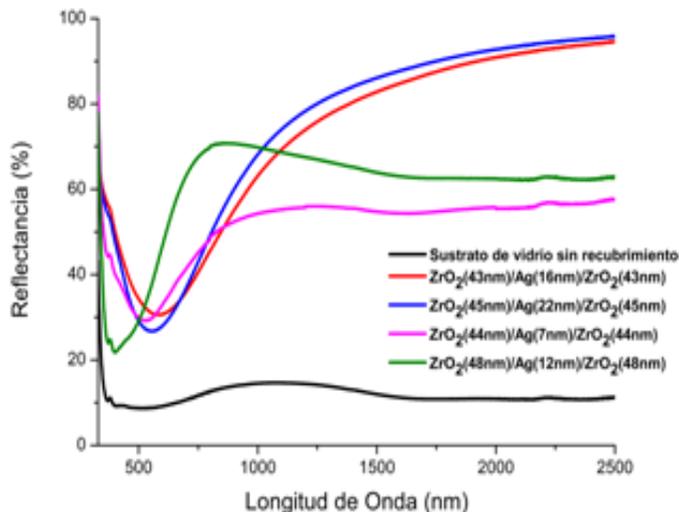


(a)

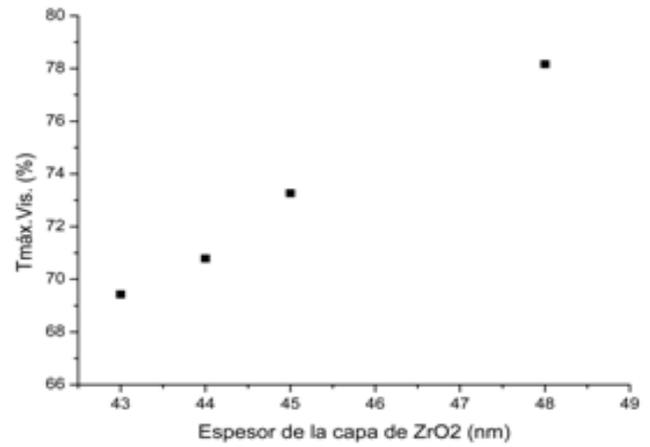


(b)

**Fig. 2:** Imágenes AFM en modo tapping ( $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ ) de las películas de Ag depositadas en una capa de 45 nm de espesor de  $\text{ZrO}_2$  para diferentes espesores de Ag: (a) 7 nm Ag, (b) 22 nm Ag.



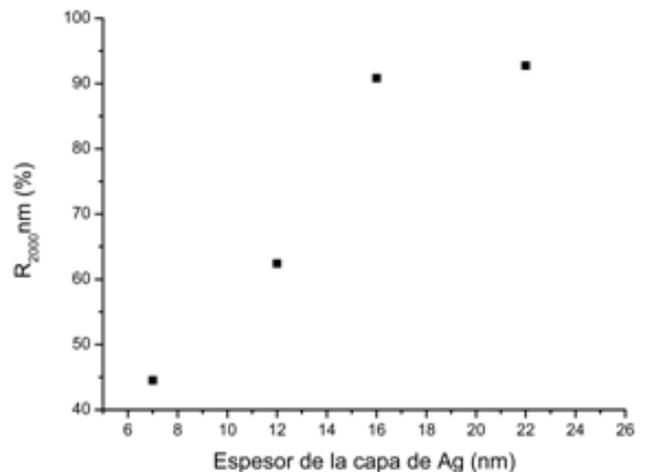
**Fig. 3:** Espectro de reflectancia de las películas multicapa  $\text{ZrO}_2/\text{Ag}/\text{ZrO}_2$  a diferentes espesores de  $\text{ZrO}_2$  y Ag.



**Fig. 4:** Transmitancia máxima en el visible de las películas multicapa  $\text{ZrO}_2/\text{Ag}/\text{ZrO}_2$  a diferentes espesores de  $\text{ZrO}_2$ .

La figura 4 proporciona el gráfico de la variación de la transmitancia máxima en el visible con el aumento del espesor de la capa de  $\text{ZrO}_2$  para cada sistema multicapa. A partir de estos estudios, se observó un aumento en la transmitancia máxima del visible desde un 69% hasta el 78% en función del espesor, evidenciando el efecto antirreflectante de la película delgada de  $\text{ZrO}_2$  y lo informado previamente donde las capas del dieléctrico superior e inferior deben tener el mismo espesor para obtener la máxima transmitancia en un divisor espectral  $D/M/D$ <sup>7,16,27</sup>.

La figura 5 muestra el cambio de la reflectancia a una longitud de onda de 2000 nm con una variación del espesor de la capa de Ag. La película de Ag es la principal responsable de la alta reflectancia en la región NIR debido a su alta densidad de electrones libres<sup>25</sup>. Por lo tanto, cuando el grosor de Ag aumenta en el sistema de capas múltiples  $D/M/D$  ( $\text{ZrO}_2/\text{Ag}/\text{ZrO}_2$ ) de 7 a 22 nm, la reflectancia en el NIR aumentó sustancialmente de 44 a 93% a 2000 nm. Cabe señalar que los resultados (es decir, alta transmitancia en el visible y alta reflectancia NIR) obtenidos en el presente estudio están a la par con las películas multicapas de divisores de haz espectral informados en otros reportes<sup>19,28,29</sup>.

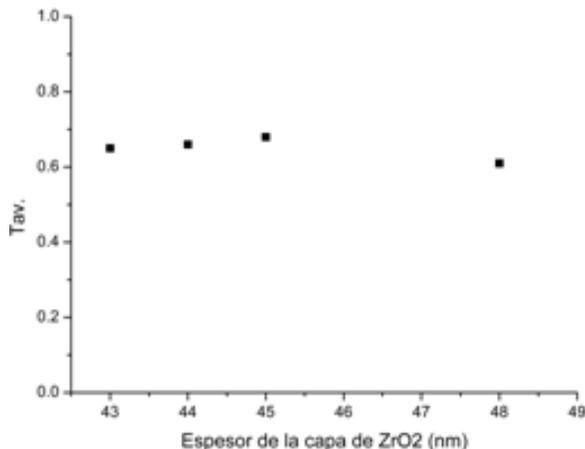


**Fig. 5:** Reflectancia a 2000 nm en función del espesor de Ag en las películas multicapa  $\text{ZrO}_2/\text{Ag}/\text{ZrO}_2$ .

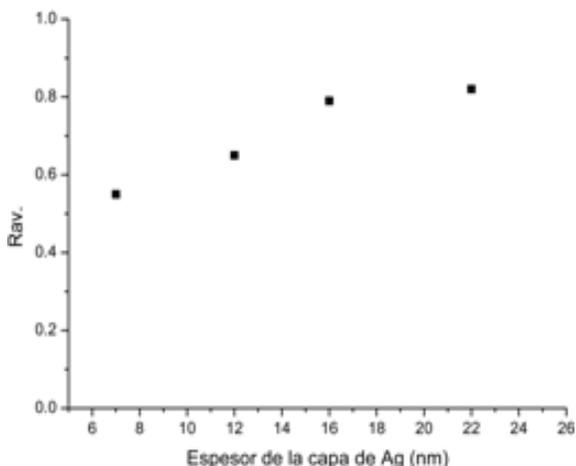
### Figura de mérito factor-Z de las películas multicapa $ZrO_2/Ag/ZrO_2$

El rendimiento de las películas multicapa  $ZrO_2/Ag/ZrO_2$  como espejos transparentes reflectantes de calor (THM) se evaluaron mediante la figura de mérito factor-Z, un divisor de haz espectral ideal debería poseer el factor-Z más alto. Pero en la práctica, no es posible lograr una transmitancia visible integrada  $T_{av}=1$  en la región visible y una reflectancia integrada en el NIR  $R_{av}=1$  al mismo tiempo. En consecuencia, el factor-Z siempre será menor que 1. La figura 6 y 7 muestran la  $T_{av}$  y  $R_{av}$  de las multicapas en función del espesor de la capa de  $ZrO_2$  y Ag, respectivamente. Se evidencia que a mayores espesores de la capa de Ag,  $R_{av}$  aumentó. Mientras tanto,  $T_{av}$  aumentó marginalmente con el incremento del espesor de la capa de  $ZrO_2$ .

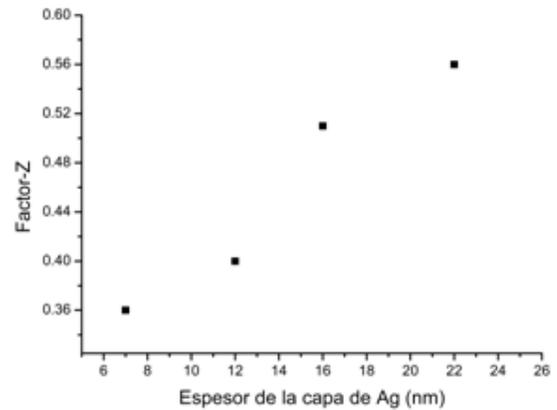
Hemos calculado el factor-Z para diferentes espesores de Ag y los datos se muestran en la figura 8. Cuando el espesor de Ag está por debajo del espesor crítico necesario para una película de Ag continua, es decir, por debajo de  $15\text{ nm}^7$ , el factor-Z era más bajo. Y al aumentar el espesor de la película de Ag, el factor-Z aumentó. El factor-Z máximo de 0,56 se logró cuando el grosor de Ag fue de 22 nm.



**Fig. 6:** Transmitancia visible integrada ( $T_{av}$ ) en función del espesor de  $ZrO_2$  en las películas multicapa  $ZrO_2/Ag/ZrO_2$ .



**Fig. 7:** Reflectancia integrada en el NIR ( $R_{av}$ ) como función del espesor de Ag en las películas multicapa  $ZrO_2/Ag/ZrO_2$ .



**Fig. 8:** Figura de mérito factor-Z a diferentes espesores de Ag en el sistema multicapa  $ZrO_2/Ag/ZrO_2$ .

Con ello se evidencia que la mejor selectividad espectral para el sistema multicapa de  $ZrO_2/Ag/ZrO_2$  como requerimientos de recubrimientos en tecnologías de dispositivos de espejos transparente reflectantes de calor (THM), se puede lograr cuando el espesor de Ag es cercano a 22 nm. Este sistema con esas condiciones presentó una longitud de onda de corte  $\lambda_c$  de 807 nm, aproximado al rango adecuado para aumentar la eficiencia energética en aplicaciones de sistemas híbridos fotovoltaico/termoeléctrico (PV/TE) según lo calculado en el reporte anterior<sup>30</sup>.

### Conclusiones

Se desarrollaron las películas delgadas multicapa  $ZrO_2/Ag/ZrO_2$ . Los espesores de la capa metálica de Ag y el material dieléctrico  $ZrO_2$  se variaron para lograr una alta transmitancia en el visible y una alta reflectancia NIR. Los resultados de la figura de mérito factor-Z demostraron que los espesores de las capas de Ag e  $ZrO_2$  optimizados fueron de 22 y 45 nm, respectivamente. El recubrimiento multicapa (D/M/D) optimizado presentó una alta transmitancia en el visible de 73% y alta reflectancia NIR de 93%, con características prometedoras para la implementación a gran escala en aplicaciones de espejos transparentes reflectantes de calor (THM).

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado gracias al Centro de investigaciones de Astronomía (CIDA) en el departamento del Centro Nacional de Tecnologías Ópticas (CNTO)

### Referencias

1. J Gonzáles-Hernández, BS Chao, SR Ovshinsky, DD Allred. The Structure of W/C ( $0.15 < \gamma < 0.8$ ) multilayers Annealed in argon or air. **Journal of X-Ray Science and Technology**, **6(1)**, 1-31 (1996).
2. D Bhattacharyya, NK Sahoo, S Thakur, NC Das. Spectroscopic ellipsometry of multilayer dielectric coatings. **Vacuum**, **60(4)**, 419-424 (2001).
3. WH Lowdermilk, D Milam, F Rainer. Optical coatings for laser

- fusion applications. **Thin Solid Films**, **73(1)**, 155-166 (1980).
4. HJ Qi, LH Huang, ZS Tang, CF Cheng, JD Shao, ZX Fan. Roughness evolution of ZrO<sub>2</sub> thin films grown by reactive ion beam sputtering. **Thin Solid Films**, **444(1)**, 146-152 (2003).
  5. S Shao, Z Fan, J Shao, H He. Evolutions of residual stress and microstructure in ZrO<sub>2</sub> thin films deposited at different temperatures and rates. **Thin Solid Films**, **445(1)**, 59-62 (2003).
  6. A Hojabri. Structural and optical characterization of ZrO<sub>2</sub> thin films grown on silicon and quartz substrates. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, **10(3)**, 219-224 (2016).
  7. C Lee, S Chen, C Jaing. Optical monitoring of silver-based transparent heat mirrors. **Applied Optics**, **35(28)**, 5698-5703 (1996).
  8. CC Fan, J Bachner. Transparent heat mirrors for solar-energy applications. **Applied Optics**, **15(4)**, 1012-1017 (1976).
  9. MF Al-Kuhaili, AH Al-Aswad, SM Durrani, IA Bakhtiari. Energy-saving transparent heat mirrors based on tungsten oxide-gold WO<sub>3</sub>/Au/WO<sub>3</sub> multilayer structures. **Solar Energy**, **86(11)**, 3183-3189 (2012).
  10. GK Dalapati, SM Panah, ST Chua, M Sharma, TI Wong, HR Tan, *et al.* Color tunable low cost transparent heat reflector using copper and titanium oxide for energy saving application. **Scientific Reports**, **6(1)**, 1-14 (2016).
  11. CG Granqvist. Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices. **Thin Solid Films**, **564(15)**, 1-38 (2014).
  12. MM Hasan, AB Malek, AS Haseeb, HH Masjuki. Investigations on TiO<sub>2</sub> and Ag based single and multilayer films for window glazings. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, **5(9)**, 22-28 (2010).
  13. H Kostlin, G. Frank. Optimization of transparent heat mirrors based on a thin silver film between antireflection films. **Thin Solid Films**, **89(3)**, 287-293 (1982).
  14. CM Lampert. Heat mirror coatings for energy conserving windows. **Solar Energy Materials**, **6(1)**, 1-41 (1981).
  15. AM Al-Shukri. Thin film coated energy-efficient glass windows for warm climates. **Desalination**, **209(1)**, 290-297 (2007).
  16. MF Al-Kuhaili, AH Al-Aswad, SM Durrani, IA Bakhtiari. Transparent heat mirrors based on tungsten oxide-silver multilayer structures. **Solar Energy**, **83(9)**, 1571-1577 (2009).
  17. HJ Kim, KW Seo, YH Kim, J Choi, H Kim. Direct laser patterning of transparent ITO-Ag-ITO multilayer anodes for organic solar cells. **Applied Surface Science**, **328(5)**, 215-221 (2015).
  18. M Alam, M Rahman, M Basher, M Vasiliev, K Alameh. Optical and chromaticity properties of metal-dielectric composite-based multilayer thin-film structures prepared by rf magnetron sputtering. **Coatings**, **10(3)**, 251-254 (2020).
  19. D Dimova, K Lovchinov, M Petrov, D Karashanova, O Angelov. Structural, optical and electrical properties of multilayer stacks ZnO:Al/Ag/ZnO:Al and ZrO<sub>2</sub>/Ag/ZrO<sub>2</sub>. **Energy Procedia**, **60(17)**, 143-147 (2014).
  20. J Domaradzki, D Kaczmarek, M Mazur, D Wojcieszak, J Halarewicz, S Glodek, *et al.* Investigations of optical and surface properties of Ag single thin film coating as semitransparent heat reflective mirror. **Materials Science-Poland**, **34(4)**, 747-753 (2016).
  21. S Wu, H Zhang, G Tian, Z Xia, J Shao, Z Fan. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>2</sub> thin films deposited by electron beam evaporation: Structural, morphological characterization and laser induced damage threshold. **Applied Surface Science**, **253(3)**, 1561-1565 (2006).
  22. S Larouche, L Martinu. OpenFilters: open-source software for the design, optimization, and synthesis of optical filters. **Applied optics**, **47(13)**, C219-C230 (2008).
  23. SM Durrani, EE Khawaja, AM Al-Shukri, MF Al-Kuhaili. Dielectric/Ag/dielectric coated energy-efficient glass windows for warm climates. **Energy and Buildings**, **36(9)**, 891-898 (2004).
  24. WJ Shin, WH Huang, M Tao. Low-cost spray-deposited ZrO<sub>2</sub> for antireflection in Si solar cells. **Materials Chemistry and Physics**, **230(10)**, 37-43 (2019).
  25. Z Wang, X Cai, Q Chen, L Li. Optical properties of metal-dielectric multilayers in the near UV region. **Vacuum**, **80(5)**, 438-443 (2006).
  26. H Lee, J Na, Y Moon, T Seong, S Kim. Design of near-unity transmittance dielectric/Ag/ITO electrodes for GaN-based light-emitting diodes. **Current Applied Physics**, **15(7)**, 833-838 (2015).
  27. K Hong, K Kim, S Kim, I Lee, H Cho, S Yoo, *et al.* Optical properties of WO<sub>3</sub>/Ag/WO<sub>3</sub> multilayer as transparent cathode in top-emitting organic light emitting diodes. **The Journal of Physical Chemistry C**, **115(8)**, 3453-3459 (2011).
  28. K Lin, R Lin, W Hsiao, Y Kang, C Chou, Y Wang. Effects of the structural properties of metal oxide/Ag/metal oxide multilayer transparent electrodes on their optoelectronic performances. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, **28(16)**, 12363-12371 (2017).
  29. H Nezhad, H Haratizadeh, M Kari. Influence of Ag mid-layer in the optical and thermal properties of ZnO/Ag/ZnO thin films on the glass used in buildings as insulating glass unit (IGU). **Ceramics International**, **45(8)**, 9950-9954 (2019).
  30. X Ju, Z Wang, G Flamant, P Li, W Zhao. Numerical analysis and optimization of a spectrum splitting concentration photovoltaic-thermoelectric hybrid system. **Solar Energy**, **86(6)**, 1941-1954 (2012).