

# Estudio espectroscópico de la morfología de películas delgadas de oro generadas mediante Sputtering

D. Peluso y F. Yulita

Departamento de Física, FCEyN, UBA, CABA, Argentina  
(2 de diciembre, 2019)

En esta experiencia resultó de principal interés el estudio morfológico de películas delgadas de oro hechas mediante sputtering utilizando técnicas espectroscópicas. Se discutieron dos criterios para reconocer la coalescencia de estas películas, basados en espectroscopía y conductividad. La espectroscopía es una técnica que se basa en el estudio de la interacción de la radiación con la materia. El sputtering es una técnica que se utiliza para depositar delgadas capas de algún material sobre un substrato. También se caracterizaron las líneas emisión de algunas lámparas y en base a las líneas medidas del hidrógeno se obtuvo la constante de Rydberg.

## I. INTRODUCCIÓN

En la espectroscopía se busca obtener espectros que relacionen la longitud de onda de la luz con distintas propiedades de los materiales. Uno de sus usos más comunes es la identificación de la composición química de materiales y sustancias.

El método de sputtering utilizado durante la experiencia es el de la **Figura 1**. Se utiliza argón ionizado en una cámara, en la cual previamente se realizó vacío hasta una presión de 0,04 mbar, para arrancar átomos del material deseado (llamado “blanco”) y que sean depositados sobre un substrato. La cantidad depositada es directamente proporcional al tiempo de exposición.

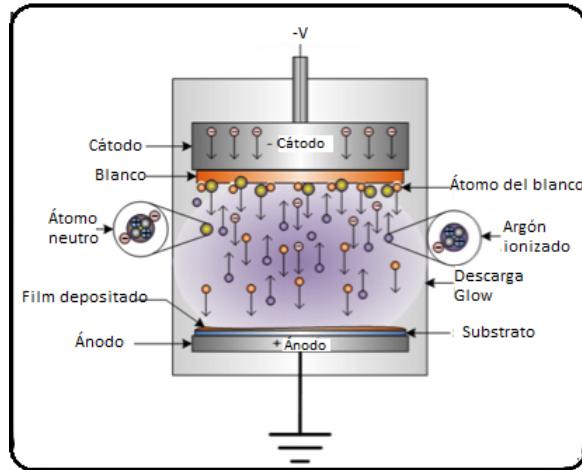


Figura 1: Técnica de sputtering utilizada.

La propuesta de esta experiencia es poder estudiar la deposición de oro sobre cubreobjetos mediante sputtering. Pudiendo identificar entre las muestras preparadas, aquellas conformadas por partículas diferenciadas (o “islas”), de aquellas donde el oro ha comenzado a formar una película superficial. Se propusieron dos criterios para la diferenciación entre las islas y la película superficial. El primero se basa en los efectos del fenómeno de plasmones para una superficie de metal infinita y los plasmones localizados en acumulaciones esféricas de metal [1]. Los

plasmones son oscilaciones de los electrones en un metal cuando se los excita con un campo electromagnético que varía con una frecuencia similar a la frecuencia del plasma del modelo de Drude para conducción en metales [2]. Dependiendo de cuál conformación esté presente en el substrato, la longitud de onda más absorbida será distinta. Se espera que para las muestras con mayor deposición de oro haya un mínimo de absorbancia de la longitud de onda correspondiente al color amarillo, mientras que en el caso de menor deposición se espera ver un máximo de absorción en esta longitud de onda conocido como “banda de plasmón”. Para esto se requiere analizar espectros de absorción obtenidos a partir de la siguiente ecuación:

$$A = -\ln \left( \frac{I}{I_0} \right), \quad (1)$$

donde  $I_0$  es la intensidad de la fuente utilizada e  $I$  es la intensidad de la luz de la misma fuente que no ha sido absorbida por la muestra.

El segundo criterio dicta que cuando el oro ha coalescido en una superficie, esta puede conducir una corriente eléctrica. Si sólo hubieran islas la muestra presentaría una resistencia significativamente mayor al caso anterior debido a los espacios entre las partículas.

## II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se utilizó un espectrómetro CCS 100 de Thorlabs [3] durante toda la experiencia. Para medir los espectros de emisión de las lámparas del laboratorio se utilizó el montaje de la **Figura 2**. Para medir los espectros de absorbancia de las distintas láminas de oro se utilizó el montaje de la **Figura 3**.

Durante la medición de las líneas de emisión de la lámpara de hidrógeno se utilizó la serie de Balmer para hallar el valor de la constante de Rydberg. Para esto se debió usar la fórmula de Rydberg:

$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (2)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la línea medida,  $n_1$  es el nivel final de la transición ( $n_1 = 2$ ) para la serie de

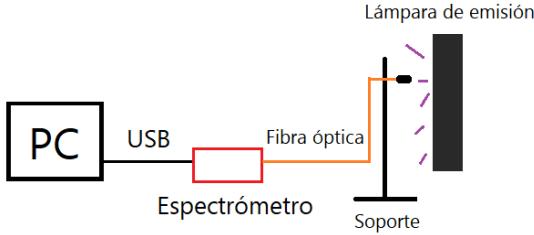


Figura 2: Montaje para la medición de los espectros de emisión de las lámparas.

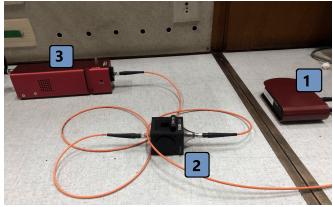


Figura 3: Montaje para la medición de los espectros de absorción de las muestras. Espectrómetro (1), portacubetas (2), lámpara halógena (3).

Balmer,  $n_2$  es el nivel inicial de la transición y  $R_\infty$  es la constante de Rydberg del hidrógeno.

### III. ANÁLISIS

#### A. Calibración del espectrómetro

Se midieron las longitudes de onda y las intensidades relativas de algunas líneas de emisión de lámparas de sodio, hidrógeno, helio, argón y kriptón. En la **Figura 4** puede verse un gráfico de las longitudes de onda de líneas de emisión de las lámparas utilizadas con sus respectivas longitudes de ondas tabuladas [4]. Se halló un corrimiento de las longitudes de onda de  $(11 \pm 4)$  Å debido a un error en la calibración automática del espejito del portacubetas. Con esta corrección se halló que todas las longitudes de onda medidas incluían a la tabulada. En el Apéndice se encuentra una tabla con las líneas medidas.

Para hallar las intensidades relativas de cada línea se calibró la intensidad percibida para una línea (valor entre 0 y 1) en función del tiempo de integración del espectrómetro. Se tomó una línea poco intensa y se le aumentó el tiempo de integración para ver cómo cambiaba la intensidad. Se obtuvo el gráfico de la **Figura 5**.

Con este gráfico se puede ver que la relación es lineal y se obtuvo una pendiente de  $0,007 \text{ s}^{-1}$ . Con esta calibración se pudieron medir las intensidades relativas entre cada línea de emisión de cada lámpara. Sin embargo, los resultados que se obtuvieron no fueron similares a los tabulados, ya que muchas líneas que eran las más intensas según la bibliografía no resultaron serlo durante esta experiencia. Esto no es sorprendente, ya que las intensi-

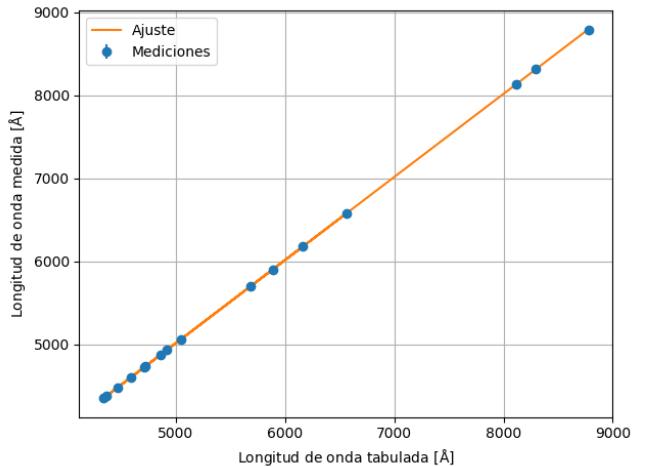


Figura 4: Longitudes de onda de las líneas medidas.

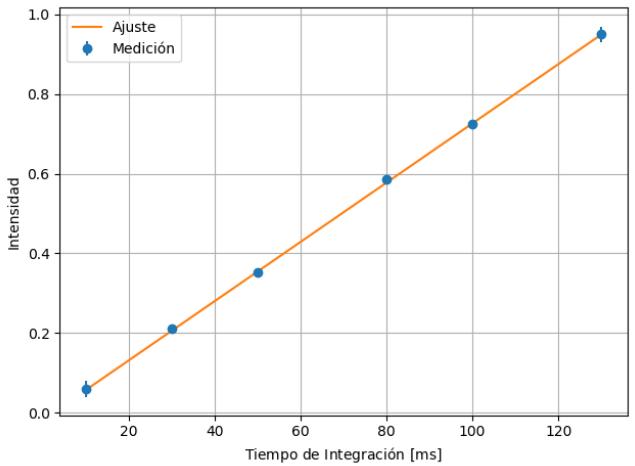


Figura 5: Calibración de la intensidad percibida por el espectrómetro en función de su tiempo de integración.

dades relativas dependen de la fuente, de las condiciones de excitación y de la distancia de la fuente al detector. Suelen no concordar con valores tabulados [5].

#### B. Medición de la constante de Rydberg

Usando la calibración de las longitudes de onda y la **Ecuación 2** se logró medir la constante de Rydberg. Las líneas medidas para la lámpara de hidrógeno fueron la de 4337 Å, la de 4859 Å y la de 6563 Å. Debido a que estas líneas están entre los 300 nm y 600 nm entonces pertenecen a la serie de Balmer. Por lo tanto, sabemos que los electrones caen al nivel  $n_1 = 2$ . Como la energía es inversamente proporcional a la longitud de onda entonces la línea más intensa que se obtuvo, la de 6563 Å, debe ser la caída del electrón desde el tercer nivel. Entonces, tomando  $n_2 = 3$  y despejando  $R_\infty$  de la fórmula de Rydberg (**Ecuación**

2) se obtiene un valor de  $R_\infty = (1,1 \pm 0,6) \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ . Nótese que este valor contiene al valor tabulado de la constante de  $R_\infty = 1,096 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  [6].

### C. Morfología de las películas de oro

Se prepararon ocho cubreobjetos para depositar películas delgadas de oro mediante sputtering, con tiempos de exposición de 5 s., 10 s., 20 s., 22 s., 25 s., 30 s., 40 s. y 120 s.. En la **Figura 6** puede verse una foto de las muestras obtenidas, donde las que están al fondo son las de menor tiempo y las que están por delante son las de mayor tiempo. Nótese que los colores de las muestras cambian a medida que el tiempo de exposición incrementa, siendo las de menor tiempo más oscuras y azules y las de mayor tiempo más amarillas.

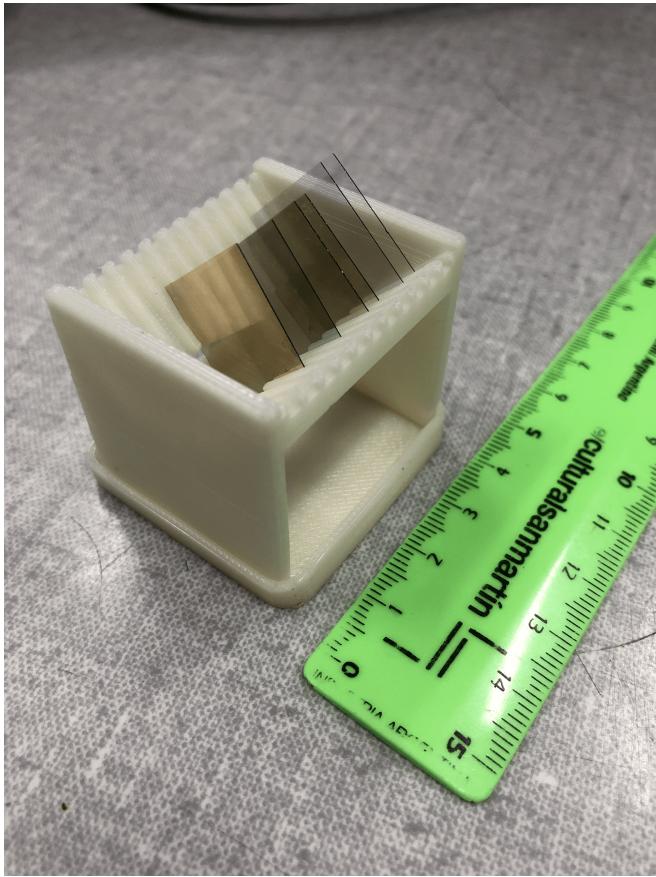


Figura 6: Cubreobjetos con láminas de oro generadas mediante sputtering.

Una vez obtenidas las muestras se introdujeron en el portacubetas y se midieron sus espectros y sus absorbancias. En la **Figura 7** pueden verse los espectros de las láminas preparadas y en la **Figura 8** pueden verse las figuras de absorbancias de las láminas, calculada usando la **Ecuación 1**.

Nótese que, a excepción de los espectros de 22 s. y 25

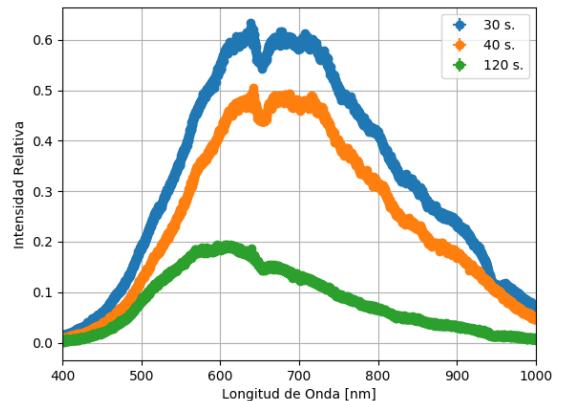
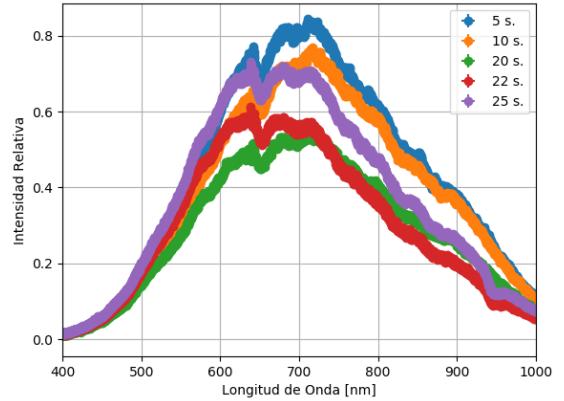


Figura 7: Espectros de las láminas de oro preparadas.

s., la intensidad de los espectros disminuye a medida que el tiempo de exposición durante sputtering incrementa. Esto es razonable, ya que mientras más tiempo está expuesta la muestra la capa de oro se engrosa y, por lo tanto, la intensidad de la luz que atraviesa la muestra decrece. También, nótese que la forma de todos los espectros es esencialmente la misma, lo que significa que el oro depositado no deforma el espectro de luz incidente. Esto significa que su respuesta a las ondas incidentes es lineal.

Nótese que en los gráficos de absorbancia las figuras menores a 20 s. presentan un máximo local mientras que las figuras mayores a 20 s. presentan un mínimo local. Para las figuras menores a 20 s. el oro depositado en el cubreobjetos puede considerarse como esferas aisladas de oro conductor que incrementan en radio a medida que el tiempo de exposición incrementa. Esto significa que los plasmones generados pueden oscilar a ciertas frecuencias determinadas por el radio de las esferas, incrementando a medida que el radio incrementa. Esto explica por qué los colores percibidos de las láminas pasa de los azules a los verdes. Sin embargo, para las figuras mayores a 20 s. ya no es válido considerar al oro depositado como esferas aisladas y se lo debe considerar como una fina capa de

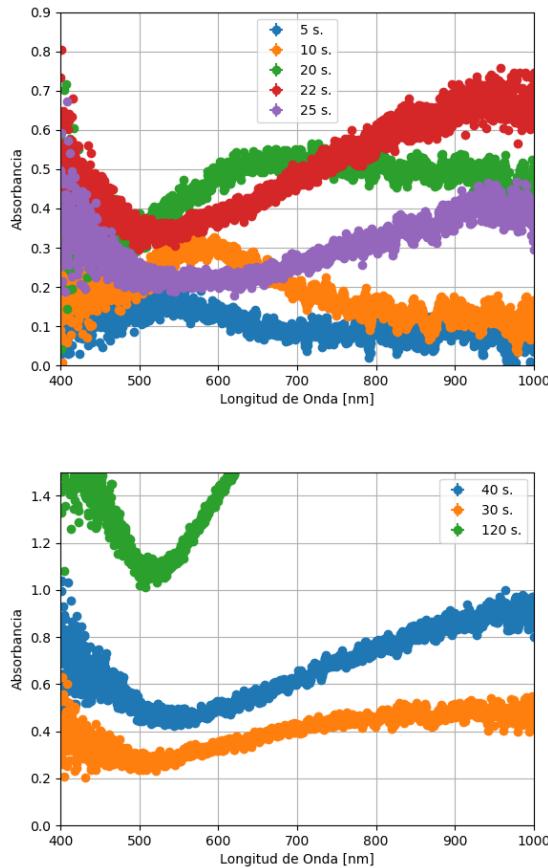


Figura 8: Absorbancias de las láminas de oro preparadas.

oro. Debido a esto, la muestra es conductora y entonces refleja más longitudes de onda. En este caso, el mínimo representa la longitud de onda del color de la muestra. En la muestra de 22 s., por ejemplo, el mínimo se encuentra entre 500 nm y 600 nm que representa un color amarillo y verde. A medida que el tiempo de exposición incrementa el mínimo se localiza más tendiendo al conocido color

amarillo del oro.

Este cambio de concavidad de las figuras de absorbancia caracteriza el punto en donde la muestra deja de estar compuesta de esferas aisladas y empieza a ser más bien un capa delgada. Para comprobar esto se midió con un multímetro la resistencia de las muestras de un extremo al otro. Se halló que para las muestras menores a 20 s. la resistencia era infinita, es decir, el multímetro no lograba detectar una corriente en el material. Sin embargo, para tiempos de exposición mayores a los 20 s. se halló que la resistencia de las muestras era del orden de los  $100 \Omega$ . La medición de una resistencia precisa no fue posible ya que la misma cambiaba su valor dependiendo de la posición exacta de los cables. Sin embargo, lo importante es que se logró comprobar que la muestra era conductora y esto es compatible con los discutido anteriormente.

#### IV. CONCLUSIÓN

Se midieron las longitudes de onda y las intensidades relativas de algunas líneas de emisión de lámparas de sodio, hidrógeno, helio, argón y kriptón. Las longitudes de onda medidas concuerdan con las tabuladas, pero las intensidades no.

Con estas líneas se calibró el espectrómetro y se logró medir la constante de Rydberg usando el espectro del hidrógeno. Se obtuvo  $R_\infty = (1,1 \pm 0,6) \times 10^{-3} \text{ Å}$  que contiene al valor tabulado de  $R_\infty = 1,096 \times 10^{-3} \text{ Å}$ .

Luego, se vieron los espectros y las absorbancias de películas delgadas preparadas usando el método de sputtering. Se relacionaron las figuras de absorbancias a los colores de las muestras y en base a su concavidad se pudo determinar la estructura del oro depositado. Se obtuvo que para muestras de 20 s. de exposición o menores el oro se podía modelar como esferas aisladas mientras que para muestras de mayor tiempo de exposición la estructura se podía modelar como una capa plana de oro. Se comprobó esto midiendo la conductividad de la muestra y se obtuvo que efectivamente las muestras de tiempo de exposición mayor a 20 s. eran conductoras, mientras que las otras no.

- 
- [1] Daniel A. Cruz et al., *Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: Una relación profunda*, Universidad de La Laguna, 2011.
  - [2] Andrés G. Martínez, Ramón A. Álvarez Puebla y Luis M. Liz Marzán, *Nanoplásmina basada en Química Coloidal*, Universidad de Vigo, 2011.
  - [3] CCS Series Spectrometer Operation Manual, Thorlabs inc., 2014.
  - [4] The NIST Basic Spectroscopic Data, <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?ryd>
  - [5] The NIST Basic Spectroscopic Data, <https://www.nist.gov/pml/basic-atomic-spectroscopic-data-handbook#IIIB>
  - [6] The NIST Reference on Constants, Units and Uncertainty,

### Apéndice: Líneas espectrales medidas

En la **Tabla I** se encuentran las líneas espectrales medidas con el espectrómetro. Las longitudes de onda y las intensidades están en el orden que les corresponde, es decir, para el sodio, por ejemplo, la primera línea es la de  $(5687 \pm 4)$  Å con una intensidad relativa de  $(7 \pm 1)$ . Se decidió establecer a la línea de máxima intensidad con el valor de 1000.

Elemento	Líneas Halladas ( $\pm 4$ Å)	Intensidades Halladas ( $\pm 1$ )
Na	5687, 5891, 6174	7, 1000, 2
H	4337, 4859, 6563	10, 70, 1000
He	4468, 4709, 4918, 5044	1000, 290, 470, 180
Ar	4370, 4592, 4719	1000, 400, 500
Kr	8117, 8302, 8779	1000, 380, 250

Tabla I: Líneas de emisión medidas para cada lámpara.