



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**  
**CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO**

**MICROESTRUCTURACIÓN DE PELÍCULAS  
DELGADAS PARA SENSORES FOTÓNICOS**

**TESIS**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**FÍS. FRANCISCO TENOPALA CARMONA**

**TUTOR:**

**DR. CRESCENCIO GARCÍA SEGUNDO**  
**CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO**

**COMITÉ TUTOR:**

**DR. JUAN A. HERNÁNDEZ CORDERO**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**DR. JORGE A. REYES ESQUEDA**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**

**MÉXICO, D. F.**

**JUNIO DE 2014**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



# Agradecimientos

Agradezco sinceramente:

- Al Dr. Crescencio García Segundo, por su dirección en este trabajo más allá del ámbito académico.
- A los doctores Juan Hernández Cordero y Alejandro Reyes Esqueda, por su gran apoyo como tutores.
- A la Dra. Citlali Sánchez Aké, por su guía y ayuda durante la realización de este trabajo y por la revisión del mismo.
- A la Dra. Laura Oropeza Ramos, al Dr. Alejandro Reyes Coronado y al Dr. Stephen Muhl Saunders por la revisión de este trabajo.
- A la Dra. Beatriz de la Mora Mojica, por su valiosa ayuda y entusiasmo.
- Al Maestro José Campos Álvarez, por su apoyo invaluable.
- Al Maestro Gustavo Velásquez Rodríguez por su gran ayuda con el análisis de imágenes.
- Al Dr. Tupak García por su ayuda y sus consejos.
- Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM, por brindar el espacio y los materiales necesarios para la realización de este trabajo.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo.
- A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM, por su apoyo parcial para la realización de este trabajo a través del proyecto PAPIIT No. IT102013.
- Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, por brindar las facilidades para desarrollarme como investigador.
- A los laboratorios LUME del IIM y LCM del IF de la UNAM, así como al LME de la UAM-I por prestar las facilidades necesarias para la realización de este trabajo.

- A mis padres, por todo lo que me han dado.
- A María, por su apoyo constante e incondicional.

# Resumen

En esta tesis se presenta y discute la caracterización de un método de nanoestructuración de películas delgadas de oro sobre silicio cristalino tipo  $p$ . Las nanoestructuras fabricadas son islas de oro cuyo diámetro varía entre 1 nm y varias decenas de nanómetros, según las condiciones de fabricación. Las películas delgadas fueron depositadas por la técnica de *Sputtering* y la estructuración se realizó mediante el tratamiento térmico de recocido de las superficies en un horno con temperatura y rampa de calentamiento controladas.

A su vez se discuten las propiedades geométricas de las nanoestructuras fabricadas en función de la temperatura del tratamiento, la rampa de calentamiento y la duración del tratamiento. La discusión se basa en modelos teóricos existentes fundamentados en primeros principios. Posteriormente, se discute el alcance de su aplicación en la técnica de Espectroscopia Raman Amplificada por Superficie (SERS, por sus siglas en inglés) y en otras técnicas basadas en la resonancia de plasmón de superficie, tales como espectroscopia por Resonancia de Plasmones de Superficie (SPR, por sus siglas en inglés), que son la motivación de este trabajo.

Este tipo de superficies estructuradas es de fundamental importancia en las aplicaciones arriba mencionadas, en las cuales están interesados actualmente varios grupos de investigación en el Instituto de Física, el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, el Instituto de Investigaciones Biomédicas y el Instituto de Investigaciones en Materiales, todos ellos en la UNAM, y en el Centro de Investigaciones en Óptica y la Universidad de Guanajuato fuera de ella. Sin embargo, la caracterización de la metodología de fabricación de las superficies de interés aún es limitada.

En este trabajo se desarrolló una técnica caracterizada y sistematizada de fabricación de superficies nanoestructuradas con resultados suficientes para su reproducción. Más aún, una corta extensión de este estudio podría permitir su implementación inmediata en las áreas de interés. Por ello, la importancia de este trabajo es su impacto directo en las mismas, como es el caso particular de estudios dentro del área de la biomedicina, los cuales se pueden llevar a cabo próximamente en México.



# Índice general

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>9</b>
1.1	Motivación . . . . .	9
1.2	Antecedentes . . . . .	10
1.2.1	Estado del arte de la técnica de recocido . . . . .	11
1.3	Objetivos de esta tesis . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Marco teórico</b>	<b>15</b>
2.1	Técnicas de depósito de películas delgadas . . . . .	15
2.1.1	Generalidades del depósito de películas delgadas . . . . .	15
2.1.2	<i>Sputtering</i> . . . . .	19
2.1.3	Ablación láser . . . . .	22
2.2	Reducción de adherencia de películas delgadas en estado sólido . . . . .	27
2.2.1	Conceptos termodinámicos . . . . .	27
2.2.2	Fenomenología de la reducción de adherencia . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Metodología</b>	<b>37</b>
3.1	Depósito de películas delgadas . . . . .	37
3.1.1	PLD . . . . .	38
3.1.2	<i>Sputtering</i> . . . . .	41
3.2	Tratamiento térmico de películas delgadas . . . . .	42
3.2.1	Recocido con atmósfera controlada . . . . .	42
3.2.2	Recocido a presión atmosférica . . . . .	43
3.3	Microscopía de las muestras . . . . .	44
3.3.1	Análisis de las micrografías . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Resultados y Discusión</b>	<b>47</b>
4.1	Depósito de películas delgadas por ablación láser . . . . .	47
4.1.1	Estudio con diferentes atmósferas . . . . .	48
4.1.2	Estudio con disminución de la fluencia . . . . .	49
4.2	Tratamiento de películas delgadas con atmósfera controlada . . . . .	51
4.2.1	Influencia de la atmósfera en el proceso de reducción de adherencia . . . . .	52

4.2.2	Influencia de la temperatura y del tiempo de tratamiento . . . . .	54
4.3	Tratamiento de películas delgadas a presión atmosférica . . . . .	55
4.3.1	Influencia del espesor de la película delgada en las nanoestructuras obtenidas . . . . .	58
4.3.2	Influencia del tiempo de tratamiento en las nanoestructuras obtenidas .	61
4.3.3	Influencia del tiempo de tratamiento en las nanoestructuras obtenidas .	64
<b>5</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>67</b>
5.1	Síntesis de resultados . . . . .	67
5.1.1	Depósito de películas delgadas por ablación láser . . . . .	67
5.1.2	Reducción de la adherencia de películas delgadas depositadas por <i>sputtering</i> . . . . .	68
5.2	Repercusión de los resultados en el contexto de la investigación . . . . .	70
	<b>Bibliografía</b>	<b>71</b>

# 1

## Introducción

### 1.1. Motivación

A lo largo de los últimos años, la importancia, el interés y el desarrollo en la nanoestructuración de superficies han aumentado considerablemente, en especial en aquellas superficies con propiedades fotónicas y plasmónicas, gracias a sus aplicaciones en la biomedicina y las telecomunicaciones [1, 2, 3, 4, 5, 6]. En particular, las superficies con nanoestructuras de metales nobles como el oro y la plata son de especial interés para las aplicaciones plasmónicas debido a las características espectrales que presentan sus índices de refracción. Dichas características se deben, a su vez, a la gran cantidad de electrones libres que tienen estos materiales. Más aún, tratándose de películas delgadas, la densidad de electrones libres depende fuertemente del espesor de las películas cuando éste se encuentra en el régimen nanométrico [7] y esto puede influir fuertemente en las aplicaciones deseadas.

Algunos ejemplos de técnicas basadas en resonancia de plasmones de superficie en las que se utilizan superficies nanoestructuradas se describen a continuación. La técnica de espectroscopia por resonancia de plasmones de superficie (SPR, por sus siglas en inglés) [8, 9, 10], que consisten en medir el cambio en la reflectancia de un sustrato que se encuentra en contacto con la muestra de interés. Otro caso es la técnica de medición de resonancia de plasmón de superficie localizado (LSPR, por sus siglas en inglés) [11], que consiste en la detección de cambios en el índice de refracción de un medio, tanto locales como en bulto, de una muestra en particular; o bien, un último caso es la espectroscopia por esparcimiento Raman amplificado por superficie (SERS, por sus siglas en inglés) [5], que consiste en amplificar el espectro Raman característico de la molécula de interés cuando ésta se encuentra en presencia de un campo eléctrico amplificado por LSPR. Existen además otras aplicaciones de superficies metálicas nanoestructuradas en técnicas tales como la elaboración de obleas de silicio poroso [12, 13], la fabricación de transductores [14] y los láseres de plasmón [15].

En particular, en la Universidad Nacional Autónoma de México existen diferentes grupos de investigación interesados en las aplicaciones plasmónicas para el estudio de moléculas biológicas. Sin embargo, los métodos de fabricación de superficies nanoestructuradas como las

que se requieren para las aplicaciones de interés dependen en gran medida tanto del proceso de fabricación como del equipo experimental particular con el que se elaboren; es decir, son, en gran medida, artesanales. Esto se debe a la gran cantidad de factores involucrados en el proceso de su fabricación, tales como las condiciones de temperatura, presión y ambiente en el que se elaboren, así como de los materiales y los instrumentos involucrados en el proceso, y del control que se pueda tener de todos los factores relativos. Dado que en la mayoría de los procesos de fabricación es difícil tener un control riguroso sobre todas estas variables, por lo general es necesario realizar una caracterización de los mismos sin esperar necesariamente los mismos resultados que se han obtenido en otros laboratorios. Por ello, para implementar la utilización de superficies con propiedades plasmónicas es necesario caracterizar sus procesos de fabricación y definir de manera específica una metodología de aplicación. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo se centra particularmente en la estructuración de superficies de oro sobre sustratos de silicio mediante procesos térmicos.

La elección de este tipo de superficies se debe a que tiene aplicaciones en las técnicas de espectroscopia basadas en la resonancia de plasmones (SPR, LSPR y SERS), de manera que una exitosa caracterización y el perfeccionamiento de un método de fabricación de estos materiales pueden tener impacto efectivo en el sensado de muestras de material biológico. De lograrlo, esto sería un nicho de oportunidad en investigación aplicada, ya que en México este tipo de desarrollo es aún limitado.

## 1.2. Antecedentes

Existen varias técnicas para la nanoestructuración de películas delgadas metálicas para aplicaciones plasmónicas, ejemplos de las cuales son el enmascarillado, la litografía óptica y el *recocido*. El primero consiste en colocar un arreglo de nanoestructuras de material polimérico en un sustrato. Posteriormente se deposita una película delgada metálica sobre las nanoestructuras y entre ellas, y finalmente se retira el material polimérico, ya sea por métodos químicos o físicos. De esta manera, al retirar esta especie de molde, lo que queda en la superficie son nanocavidades en donde se encontraba dicho material. Por este método también es posible obtener nanoarreglos metálicos compuestos por los patrones geométricos que se forman en los intersticios entre las partículas poliméricas [16, 17]. La ventaja de esta técnica es el control que se puede tener en las dimensiones de las estructuras metálicas formadas, ya que dependen únicamente de las dimensiones del material polimérico depositado originalmente, para lo cual existen métodos estandarizados. La desventaja de este método es la precisión que se debe tener en el método de depósito tanto del mismo material polimérico como de la película delgada metálica. Generalmente, el depósito del primero se realiza por las técnicas de *Dip Coating* o *Spin Coating*, mientras que el de la segunda se realiza por *sputtering* [18, 17].

La técnica de litografía óptica es similar a la de enmascarillado, y su diferencia consiste en que el patrón deseado se graba, generalmente con un haz láser UV enfocado, sobre una

superficie previamente depositada [19, 17]. La precisión de esta técnica depende del equipo óptico con el que se cuente y de la facilidad con la que se puedan retirar los residuos del proceso de grabado.

Finalmente, la técnica de estructuración de superficies metálicas por *recocido* consiste en elevar la temperatura de una película delgada hasta su temperatura de recristalización. Gracias a que durante el depósito de las películas delgadas se generan inhomogeneidades de energía superficial, y a que los pequeños granos de la película quedan atrapados en un estado metaestable al formarse la misma, dichos granos se reacomodan y cambian de tamaño al tener la energía suficiente para que sus átomos se muevan a lo largo de la superficie mediante el fenómeno de difusión, que se desencadena gracias al aumento en la temperatura. Como se detallará más adelante en este trabajo, el proceso de cambio en la morfología de la superficie termina cuando los dominios metálicos han alcanzado su forma de equilibrio (mínima energía superficial), que consiste en un arreglo de nanoislas metálicas [20].

Como se mencionó anteriormente, las aplicaciones de estos métodos son tan variadas como las características de los procesos involucrados en cada uno de ellos, y la elección de cada método depende tanto de la disponibilidad del equipo necesario como de las especificaciones del producto que se quiera fabricar. Más aún, en casos particulares estas técnicas ofrecen la ventaja de que el uso de una técnica no excluye el de otra, y se ha llegado a utilizar más de una de ellas en el mismo proceso para la obtención de propiedades particulares de materiales estructurados [18, 17].

Para la realización de este trabajo se eligió la técnica de recocido debido a que es accesible y a que en el grupo de investigación involucrado ya se contaba con experiencia en dicha técnica [13]. Si bien las otras técnicas también son accesibles, su control es aún más sofisticado y eso puede llevar a perder el sentido de practicidad.

Es importante recalcar la condicionante sobre la precisión que se debe tener sobre los métodos de depósito relativos a los fines de interés, pues en general, los procesos son complejos y la reducción de algún grado de complejidad es deseable a fin de evitar perder los objetivos en términos de su poder utilitario. A continuación se comentan los avances y retos más recientes en torno a la técnica de recocido de películas metálicas delgadas.

### 1.2.1. Estado del arte de la técnica de recocido

Las aplicaciones de esta técnica en películas delgadas requieren, en general, de la formación de estructuras cuyas dimensiones varían entre 1 nm y 100 nm. Normalmente esta escala representa un reto en la ciencia de materiales, ya que para el desarrollo de un modelo teórico de los procesos que ocurren en este régimen el uso de teorías puramente clásicas no contempla las interacciones cuánticas que los generan y, por otro lado, el número de átomos involucrados en el proceso es demasiado grande para realizar cálculos basados puramente en la mecánica cuántica. Más aún, los dominios metálicos que componen la película delgada de la que se parte para la estructuración de las superficies están ordenados y localizados de manera aleatoria, lo

que impide utilizar la teoría de cristales.

Sin embargo, gracias al trabajo individual de diferentes grupos que han considerado condiciones específicas en modelos y simulaciones, actualmente existe un modelo descriptivo de la formación de las superficies estructuradas mediante recocido, que considera, en particular, la formación de nanoislas metálicas [20]. Este trabajo es una reseña que integra resultados tales como ecuaciones semiempíricas, producto tanto de estudios experimentales como de simulaciones, con la descripción del modelo a primeros principios. De esta manera, actualmente se cuenta con ecuaciones que describen el tiempo de formación de las nanoestructuras, su dependencia en el tamaño de los granos que componen la película delgada inicial y la influencia del tipo de materiales utilizados en la morfología de las estructuras.

Es importante mencionar que, como se verá más adelante, la naturaleza aleatoria del proceso de formación de las películas delgadas da lugar a una alta inhomogeneidad de la estructura cristalina de las películas delgadas metálicas (sin que esto signifique inhomogeneidad en la composición ni en el espesor). Esto representa de una alta densidad de fronteras de granos con tamaños aleatorios dentro de la misma película y, consecuentemente, tanto el tamaño como la localización de las nanoislas en la estructura final son esencialmente aleatorias. A este respecto, los modelos aceptados establecen que las dimensiones de los granos que conforman la película deben obedecer a una distribución Log-normal [20, 21, 22]. Sin embargo, la posición de las islas es puramente aleatoria a menos que se les fuerce a crecer en posiciones determinadas mediante la estructuración de la película inicial. Tal es el caso de las técnicas que combinan recocido con enmascarado [18].

Por otro lado, otros trabajos han comprobado la influencia de la estructura del sustrato tanto en la estructura cristalina de las islas formadas como en su geometría [23, 24, 25], que es el caso del crecimiento epitaxial durante el proceso de recocido, dando lugar a formas alargadas o semipoligonales. Sin embargo, estas estructuras sólo se han observado cuando las dimensiones de las islas formadas son del orden de cientos de nanómetros, que está más allá del régimen buscado en las aplicaciones plasmónicas.

Otros estudios de interés que se han realizado a las películas delgadas estructuradas mediante recocido son pruebas de resistencia eléctrica, brecha de energía óptica y resonancia de plasmón. Estos han servido ya sea como métodos de evaluación de la formación de las nanoestructuras o como búsqueda de posibles aplicaciones de las mismas [26, 27, 28, 24]. En general, se ha determinado que la resistividad eléctrica de estas superficies aumenta después de la estructuración y que las propiedades ópticas se modifican debido a la aparición de interacciones plasmónicas, las cuales dependen tanto del tamaño como de la separación entre las islas formadas.

En cuanto a la influencia directa del método de fabricación en las propiedades de la superficie estructurada, es decir, de la temperatura, la atmósfera y el tiempo de duración de los tratamientos térmicos, se han obtenido los siguientes resultados:

- El tiempo de duración de los tratamientos térmicos influye directamente en el tamaño

de las nanoislas formadas, siendo éste mayor en tanto más larga sea la duración del tratamiento [28].

- La presencia de oxígeno ( $O_2$ ) en la atmósfera que rodea a la película delgada favorece y acelera la estructuración de las superficies, mientras que no se han encontrado grandes diferencias entre los depósitos llevados a cabo en atmósfera de gases nobles y en vacío [27, 29].
- No se ha observado influencia evidente de la presión atmosférica sobre el fenómeno de reestructuración.
- Aunque se sabe que la temperatura del tratamiento es un factor que favorece directamente la difusión de los átomos en la superficie tanto de los sustratos como de la película, no se ha realizado un estudio concluyente acerca de la influencia de este parámetro en la estructura final de las superficies, pues se han obtenido resultados con diferentes tendencias dependiendo del tipo de sustrato utilizado, la rampa de temperatura y la temperatura final del tratamiento [30, 26, 28, 29, 25].
- El parámetro que ha mostrado ser más influyente en los estudios realizados hasta ahora es el espesor de la película inicial [30, 28, 24, 25], y la mayoría de los resultados obtenidos hasta ahora concuerdan con lo que se señala en el modelo teórico propuesto en [20].

Tomando en cuenta las condiciones anteriormente anotadas y las necesidades prácticas asociadas a las mismas, los objetivos de este trabajo se trazaron como se señala a continuación.

### 1.3. Objetivos de esta tesis

#### Objetivo principal

Se buscó obtener una metodología reproducible para la estructuración de superficies con estructuras metálicas con posibles propiedades plasmónicas, así como disponer de esta plataforma tecnológica en la UNAM, con el fin de desarrollar aplicaciones biomédicas en el área de análisis molecular. Dado el objetivo general y la disponibilidad de equipo, tiempo y material, y con base en los intereses de la investigación desarrollada actualmente en los laboratorios involucrados en este proyecto, se optó por elegir como objeto de estudio a las películas delgadas de oro sobre sustratos de silicio. Así pues, el objetivo principal de este trabajo fue la caracterización del método de estructuración de películas delgadas de oro sobre silicio mediante la técnica de recocido.

#### Objetivos particulares

Al inicio de este trabajo se había montado un sistema de depósito de películas delgadas por ablación láser. Por tal motivo, uno de los objetivos particulares considerados fue optimizar la

técnica de depósito en ese sistema, con la meta de fabricar películas delgadas con la mayor homogeneidad posible.

Por otro lado, como se mencionó en la sección anterior, actualmente no se ha realizado un estudio detallado de la influencia de la presión atmosférica en el proceso de recocido de las superficies metálicas. Por lo tanto, se tomó como objetivo particular adicional la realización de dicho estudio.

Finalmente, se planteó la caracterización de la relación entre el espesor de las películas delgadas y el tamaño de las nanoestructuras obtenidas mediante el recocido de las mismas. Se resalta este objetivo como sustancialmente relevante ya que a la fecha la información en la literatura no es clara, es incompleta y los argumentos de la metodología no son concluyentes.

Adicionalmente, luego de realizar varias pruebas, identificamos que lograr acotar los valores del espesor de las películas delgadas, así como lograr establecer qué tan fundamentales son en el proceso de estructuración, representan los resultados más significativos para dicho proceso si lo que se busca es establecer condiciones sistemáticas de reproducibilidad y estructuración controlada.

El contenido de esta tesis está estructurado de la siguiente manera: en el capítulo dos, se revisan brevemente los conceptos más importantes para la comprensión y guía respecto del análisis realizado y de los resultados obtenidos. Es importante señalar que la descripción teórica se realizará de manera muy general, con detenimiento únicamente en los conceptos más significativos para este trabajo, pero se mencionarán fuentes relevantes para un conocimiento más profundo de los conceptos tratados. Se eligió presentar la información de ese modo debido a la cantidad de procesos relacionados con la metodología utilizada, pues el ahondamiento en cada uno de ellos implicaría la revisión de trabajos que pueden ser demasiado específicos o, en ocasiones, redundantes.

En el capítulo tres se describen todos los procedimientos realizados, tanto experimentales como de análisis de los datos obtenidos dada la naturaleza estadística del fenómeno a tratar.

En el capítulo cuatro se presentan los resultados del presente estudio al tiempo que se realiza la discusión de los mismos para ayudar al lector a tener una idea más clara de su significado y de la evolución del mismo en términos fenomenológicos. Al final del capítulo cuatro, y a manera de capítulo adicional, se discuten los resultados más importantes de esta tesis y se propondrán correcciones al método y líneas de continuación de esta investigación.

## 2

# Marco teórico

Este capítulo se compone de dos secciones en las que se describen las etapas fundamentales de elaboración de las superficies nanoestructuradas. En la primera sección se describen los dos métodos físicos de depósito de películas delgadas utilizados y comparados en este trabajo: por *sputtering* y por ablación láser. A su vez, se describen los conceptos y parámetros fundamentales que influyen en estos procesos, con las ventajas y desventajas de la implementación de cada uno de ellos.

En la segunda sección se describe el proceso de estructuración de películas delgadas por recocido con horno. De la misma manera que para la primera sección, se describen los parámetros fundamentales que gobiernan este proceso y sus ventajas y desventajas al compararlo con otros procesos de estructuración.

### 2.1. Técnicas de depósito de películas delgadas

En su mayoría, la descripción teórica realizada en esta sección, así como los datos y ecuaciones mostradas, se obtuvieron de la referencia [22]. Se ha tratado de ser breve en dicha descripción, tocando simplemente los puntos fundamentales del proceso de crecimiento de películas delgadas. Por ello, si se desea un mayor detalle en los conceptos descritos o en el origen de los datos mostrados se recomienda revisar dicha fuente, a menos que en el texto se encuentren señaladas citas complementarias.

#### 2.1.1. Generalidades del depósito de películas delgadas

En general, los métodos de depósito de películas delgadas se pueden describir en tres etapas principales:

- Producción de los elementos a depositar, es decir, las partículas que formarán la película delgada.
- Transporte de dichos elementos hacia el sustrato a través de un cierto medio.

- Condensación del sustrato, ya sea por métodos físicos, químicos o electroquímicos.

Sin embargo, también se pueden describir de una manera más detallada mediante las siguientes etapas [31, 32, 22, 33]:

1. Las partículas a depositar impactan el sustrato, pierden su velocidad y son adsorbidas físicamente en la superficie.
2. Las partículas adsorbidas se mueven en la superficie debido a que no están en equilibrio termodinámico, de modo que forman cúmulos de partículas para disminuir la energía superficial.
3. Los cúmulos, también llamados *núcleos*, aumentan o disminuyen su tamaño (generalmente lo primero) hasta ser estables termodinámicamente. Se dice entonces que se ha alcanzado la *barrera de nucleación*, por lo que a esta etapa también se le conoce como *etapa de nucleación*.
4. Aumenta el número de núcleos estables hasta alcanzar la llamada *densidad de saturación de núcleos*. Ésta y el tamaño de los núcleos estables dependen de varios factores como la energía de las partículas incidentes, la tasa de depósito, y las energías de activación de adsorción, desorción y difusión térmica, así como la temperatura, topología y naturaleza química del sustrato. Un núcleo puede crecer en dirección paralela a la superficie por difusión superficial de las partículas adsorbidas, o perpendicular a ella si es impactado por las partículas incidentes. En general, en esta etapa la tasa de crecimiento paralelo a la superficie es mayor que la de crecimiento perpendicular, de manera que los núcleos crecen formando *islas* más grandes sobre la superficie.
5. Posteriormente las islas comienzan a aglomerarse en una etapa llamada de coalescencia. Este proceso se puede acelerar incrementando la movilidad de las partículas adsorbidas mediante, por ejemplo, el incremento en la temperatura. En esta etapa también se pueden formar nuevos núcleos en zonas del sustrato que fueron expuestas como consecuencia de la coalescencia.
6. Las islas más grandes se unen unas con otras formando canales y hoyos, y dando lugar a estructuras porosas sobre el sustrato. Finalmente, cuando el depósito continúa y se cubren estos hoyos, se da lugar a una película continua.

El crecimiento de la película se inicia por los átomos adsorbidos en la superficie del sustrato, es decir, atrapados por un pozo de potencial debido a fuerzas de van der Waals. Una vez adsorbidos, estos siguen un movimiento Browniano hasta ser atrapados por un centro de nucleación. El tiempo medio que un átomo permanece en uno de estos centros se estima como:

$$\tau_s = \tau_v \exp\left(\frac{E_{ad}}{kT}\right) \quad (2.1)$$

en donde  $\tau_v$  es el periodo de vibración perpendicular a la superficie, estimado en alrededor de  $10^{-13}$  s,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura del sistema y  $E_{ad}$  es la energía de adsorción de los átomos en los sustratos, que varía entre 0.1 y 1 eV.

El tiempo de equilibrio térmico de los átomos adsorbidos sigue que:

$$\tau_e \propto \left(\frac{-E_{ad}}{kT}\right) \quad (2.2)$$

de manera que si  $E_{ad} \gg kT$ , los átomos permanecerán en los sustratos en los que  $\tau_s \gg \tau_e$ . En cambio, si  $E_{ad} \approx kT$ , los átomos adsorbidos se reevaporarán.

Como se mencionó anteriormente, los átomos adsorbidos se mueven en la superficie de los sustratos mediante movimiento Browniano durante un tiempo:

$$\tau_d = \tau_p \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right) \quad (2.3)$$

debido a su difusión en la superficie, en donde  $\tau_p$  es el periodo de vibración paralela a la superficie, estimado en  $10^{-13}$  s, y  $E_d$  es la energía de difusión de la superficie para los átomos adsorbidos contra la barrera de potencial en la superficie del sustrato.

De esta manera la distancia promedio que recorren los átomos una vez adsorbidos se expresa como:

$$X = (D_s \tau_s)^{1/2} \quad (2.4)$$

con

$$D_s = \frac{a_0^2}{\tau_d}, \quad (2.5)$$

en donde  $a_0$  es el parámetro de red de la estructura del sustrato. Finalmente, como  $\tau_p \approx \tau_v$ ,  $X$  se expresa como:

$$X = a_0 \exp\left(\frac{E_{ad} - E_d}{2kT}\right). \quad (2.6)$$

Debe notarse que el proceso de crecimiento de películas delgadas está gobernado en su etapa inicial tanto por  $E_{ad}$  como por  $E_d$ , pues estos parámetros determinan la velocidad de formación de las películas y el espaciamiento entre los núcleos.

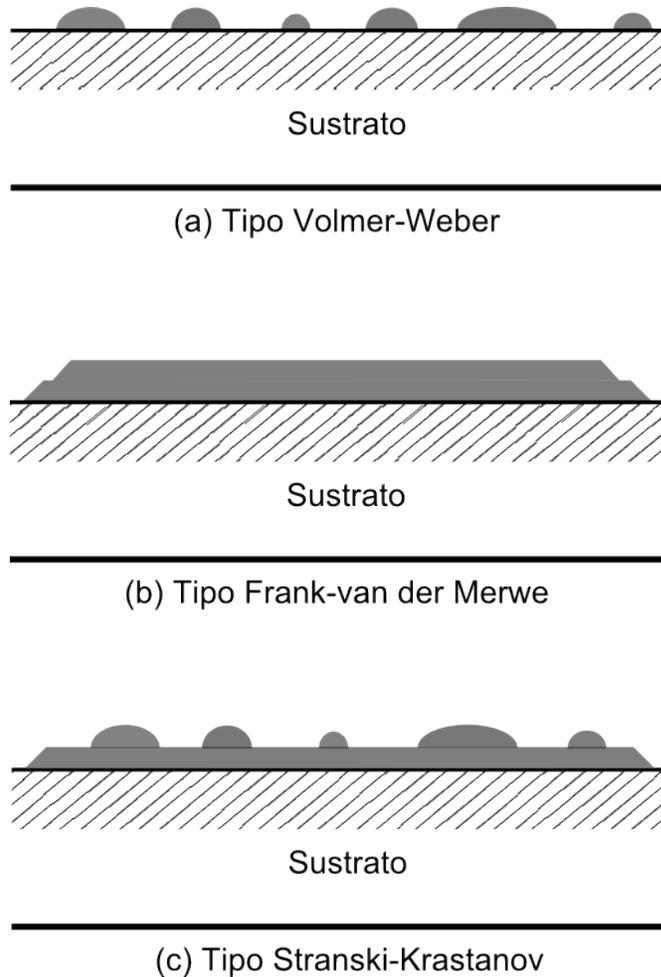


Figura 2.1: Diferentes procesos de nucleación en las primeras etapas del crecimiento de películas delgadas. En el tipo Volmer-Weber (a) se forman islas del material depositado, en el tipo Frank-van der Merwe (b) se forma una película uniforme compuesta de monocapas de átomos depositados y en el tipo Stranski-Krastanov (c) se forma una película uniforme compuesta de algunas monocapas y posteriormente se forman islas sobre dicha película.

Dependiendo de los parámetros termodinámicos, tanto del depósito como de la superficie del sustrato, el proceso inicial de nucleación y de crecimiento de la película se puede describir como [22, 34, 35]: (a) tipo Volmer-Weber, que involucra formación de islas; (b) tipo Frank-van der Merwe, que involucra una película uniforme; o (c) tipo Stranski-Krastanov, que involucra tanto una película uniforme en sus primeras etapas como la formación de islas en etapas posteriores. Estos procesos se muestran esquemáticamente en la figura 2.1.

Cabe mencionar, considerando el objetivo de este trabajo, que en la mayoría de los procesos de depósito de películas delgadas metálicas sobre semiconductores se observan procesos que

involucran la formación de islas en las etapas tempranas de crecimiento y nucleación [22, 32, 33, 34, 35, 36], es decir, los casos (a) y (c).

Las islas formadas en la etapa de nucleación tienen orientaciones cristalográficas diferentes entre ellas, salvo en el caso en el que se fabriquen películas delgadas con crecimiento epitaxial, en las que la estructura de red del material depositado se acopla con la del sustrato [37, 38, 35]. Sin embargo, este último tipo de películas requiere de condiciones de depósito muy específicas y no ocurre en los sistemas de depósito convencionales.

Cuando se alcanza la etapa de coalescencia en el crecimiento de las películas, las diferentes orientaciones cristalográficas de los núcleos generan esfuerzos en la película por la aparición de fronteras de grano, dislocaciones, defectos puntuales y lineales, y esfuerzos debidos al desfase entre la estructura del material depositado y la del sustrato. Estos defectos generan energía superficial que no puede ser liberada de la película en su configuración de depósito, y esto da lugar a un estado metaestable de la misma. Estas características se describen con mayor detalle en la sección 2.2.

Aunque la densidad de nucleación inicial determina el tamaño lateral de los granos, en la etapa de coalescencia también pueden ocurrir procesos de recrystalización debidos a fenómenos térmicos en la película. Esto ocasiona que el tamaño lateral de algunos granos crezca hasta alcanzar un diámetro mayor que la separación inicial promedio entre núcleos, dando como resultado que el número de núcleos en un área determinada de la película se reduzca. En películas gruesas este proceso ocurre tanto paralela como normalmente a la superficie del sustrato y puede dar lugar a columnas dentro de la película.

Una vez revisados los conceptos más importantes involucrados con la formación de películas delgadas, se revisarán a continuación las propiedades específicas de las técnicas de depósito. Éstas se pueden dividir en dos categorías principales: Depósitos mediante métodos físicos y depósitos mediante métodos químicos, dependiendo, como su nombre lo indica, del tipo de procesos involucrados.

Para los fines de este trabajo, el interés se centra en los primeros, que son más comúnmente conocidos como métodos de ‘Depósito físico de vapores’ (PVD), y que a su vez se subdividen en métodos térmicos y *sputtering*.

En la siguiente sección se revisan los conceptos principales de los dos métodos utilizados en este trabajo: depósito por *sputtering* y depósito por el método térmico de ablación láser.

### 2.1.2. *Sputtering*

El fenómeno de *sputtering*, conocido en español como ‘pulverización catódica’, o también como ‘bombardeo iónico’ dependiendo de su aplicación, es muy utilizado en varias áreas como el depósito de películas delgadas para recubrimiento de superficies o para la fabricación de dispositivos semiconductores (en donde se le conoce con el primer nombre), así como para la estructuración mediante el grabado de superficies (en donde se le conoce con el segundo término) [39, 40, 41]. En particular, para esta tesis se centrará el interés en la primera apli-

cación mencionada.

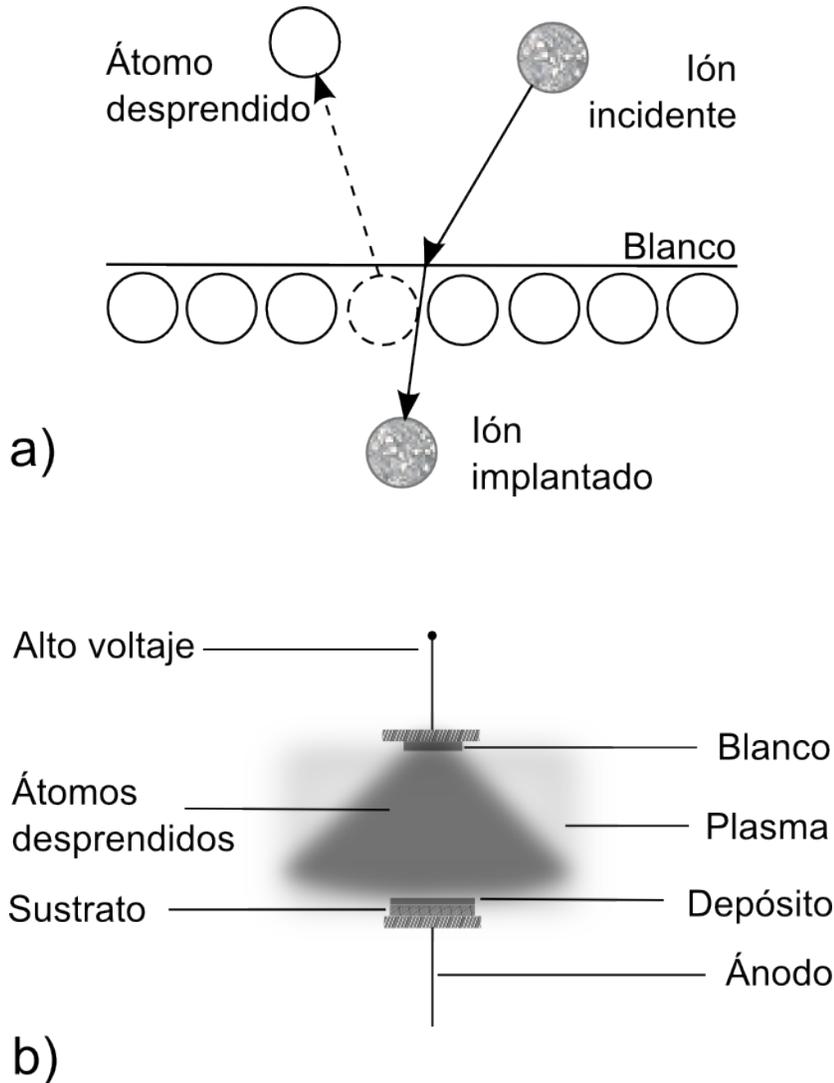


Figura 2.2: a) Diagrama del fenómeno de *sputtering*: Los iones incidentes se impactan contra átomos del blanco y pueden implantarse. Los átomos impactados son desprendidos si el ión les transfiere suficiente energía cinética. b) Diagrama de la técnica de depósito de películas delgadas por *sputtering*. Los depósitos se realizan en una cámara de vacío con atmósfera controlada. En la imagen se muestra la nube de plasma que inunda la región que rodea al blanco y el cono de átomos desprendidos que se depositan en un sustrato.

Esta técnica consiste en bombardear una superficie sólida denominada ‘blanco’ con partículas muy energéticas. El material del que está compuesto el blanco es aquél que se desea depositar, mientras que las partículas con las que se bombardea el blanco, que normalmente son iones acelerados, deben tener la suficiente energía como para remover los átomos de la superficie al impactar contra ellos. Después del impacto, los átomos removidos son esparcidos en la dirección contraria a aquélla en la que inciden las partículas energéticas y se depositan en la superficie que se desee recubrir (ver Figura 2.2). De esta manera se pueden fabricar películas

delgadas de diferentes materiales, ya sean sustancias puras (si se utiliza sólo un blanco) o dopadas (si se utiliza más de un blanco), de espesor variable y controlado a escala nanométrica con gran control en su homogeneidad dependiendo de las condiciones del depósito.

En la figura 2.2b se muestra el diagrama de una cámara de depósito de películas delgadas por *sputtering*. En ella se colocan dos electrodos entre los cuales se mantiene una diferencia de potencial eléctrico. Sobre el cátodo se coloca el blanco y sobre el ánodo se coloca el sustrato sobre el que se hará el depósito. El plasma se genera por medio de una descarga eléctrica que se repite durante todo el depósito para mantener el gas ionizado. De esta manera, los iones son atraídos y acelerados hacia el cátodo y, cuando impactan sobre el blanco, los átomos desprendidos son expulsados en la dirección opuesta y se depositan sobre el sustrato. Este sistema se conoce como ‘Sistema de diodo de corriente continua’, y algunas de sus variantes son las más utilizadas en los sistemas de depósito de películas delgadas por *sputtering*.

### Tasa de depósito

Dadas las aplicaciones de interés, en el desarrollo de esta técnica se ha puesto especial atención en la identificación de los factores que permiten tener control sobre el espesor y la homogeneidad de las películas depositadas. El control que se puede tener en el espesor de las películas delgadas depende de dos factores: la tasa de depósito y el tiempo de depósito.

La tasa de depósito se define como:

$$S = \frac{\text{número de átomos removidos}}{\text{número de iones incidentes}} \quad (2.7)$$

y depende, a su vez, de los siguientes factores [42, 22]:

- La energía de las partículas incidentes: a mayor energía, mayor es el número de átomos por partícula que pueden ser desprendidos. Las partículas energéticas incidentes son, generalmente, gases nobles ionizados como argón o neón, aunque también se suele utilizar gas de mercurio. El uso de iones ofrece la ventaja de poder acelerarlos al aplicar una diferencia de potencial eléctrico dentro de la cámara sobre la que se vaya a hacer el depósito y así darles una energía suficiente para que produzcan *sputtering*.
- El material que se pulveriza: la tasa de depósito de los diferentes elementos que se pueden utilizar como blanco presenta incrementos periódicos conforme se llenan las capas  $d$  de los átomos que los conforman, pues el aumento en la dureza química de los átomos incrementa la transferencia de energía a los mismos.
- El ángulo de incidencia de las partículas energéticas: el esparcimiento de los átomos pulverizados no es el mismo en todas direcciones, y consecuentemente depende fuertemente del ángulo de incidencia de las partículas que lo provocan.

- La estructura cristalina del blanco: la manera en la que están atados los átomos a la red del blanco puede favorecer o perjudicar el fenómeno de *sputtering*.

La relación detallada entre estos factores y la tasa de depósito va más allá del alcance de esta tesis, por lo que simplemente se considerará el hecho de que se puede tener control sobre ellos y, consecuentemente, sobre el espesor de las películas delgadas a fabricar.

### Homogeneidad de las películas

En los dispositivos de depósito de películas delgadas por *sputtering*, la mayoría (95%) de los átomos desprendidos del blanco son átomos individuales neutros [43], aunque puede ocurrir que estos átomos estén ionizados si se encuentran cerca de la región de descarga, o que se desprendan cúmulos de átomos si las partículas incidentes tienen energías del orden de keV [22]. Dado que la mayoría de estos dispositivos aceleran los iones hasta alcanzar energías del orden de cientos de eV, en ellos se pueden fabricar películas altamente homogéneas gracias a que la nube de material pulverizado está compuesta, en su mayoría, de átomos neutros individuales que se depositan lentamente en el sustrato.

Por otro lado, la homogeneidad de las películas está garantizada, normalmente, en un radio aproximado al radio del blanco que se utilice. Esto se debe a que los átomos expulsados del material pulverizado usualmente chocan con varios átomos de gas antes de depositarse [22]. Esto genera el cono mostrado en la figura 2.2b, ya que los choques entre átomos del blanco y átomos de la atmósfera desvían poco a poco a los átomos que se busca depositar.

De esta manera, cada dispositivo de depósito tiene una cierta área dentro de la cual se garantiza la homogeneidad en el espesor de las películas. Fuera de esta área el espesor disminuye radialmente.

#### 2.1.3. Ablación láser

El método de depósito por ablación láser, también conocidos como *Depósito por Pulsos Láser* (PLD), es utilizado en diversas aplicaciones, desde la fabricación de materiales compuestos, metálicos o poliméricos, hasta la construcción de guías de onda. Este método consiste en enviar un pulso láser de alta densidad de energía ( $\sim 10^9$  W/cm<sup>2</sup>) al material que se quiera depositar. Dependiendo de la longitud de penetración del pulso en el material, y de la longitud de difusión térmica del mismo material, éste se calienta hasta que los átomos que se encuentren en la región de incidencia del pulso se funden y posteriormente se evaporan (en fracciones de segundo). Los átomos evaporados salen expulsados del blanco y se depositan en un sustrato. Este proceso debe llevarse a cabo en una cámara de vacío con atmósfera controlada para aumentar la eficiencia, tanto de la absorción de energía del material a depositarse como la del depósito de material en el sustrato. Esto se debe a que los átomos evaporados chocan con los de la atmósfera que se encuentra entre el blanco y el sustrato y si no se tiene control de su composición y densidad, los depósitos pueden no ser reproducibles.

Este método presenta la ventaja de que es fácil de implementar si se cuenta con el equipo adecuado. Además, se puede tener control sobre el espesor de las películas delgadas al variar únicamente el número de pulsos y se pueden elaborar también películas de materiales compuestos, lo que es de gran interés para la fabricación de semiconductores. Sin embargo, este método tiene la desventaja de que normalmente es difícil obtener películas altamente homogéneas, como se describirá más adelante. Los detalles de la descripción realizada en esta sección, así como de las ecuaciones y datos mencionados, se pueden encontrar en la referencia [44].

### Arreglo experimental estándar

En la figura 2.3 se muestra el diagrama de un arreglo experimental estándar para *PLD*. En él, un láser pulsado de alta energía (de alrededor de 1 J/pulso) se hace incidir en la superficie del objetivo, el cual está compuesto por el material que se desee depositar. Comúnmente se utiliza una lente de cuarzo para incrementar la densidad de energía del haz hasta valores de 0.5 a 5 J/cm<sup>2</sup> en la superficie del material [44], ya que se desea fundir y evaporar la región de interacción entre el pulso y el objetivo.

El pulso láser también puede arrancar electrones a algunos átomos en el proceso de evaporación, de manera que tanto éstos como los iones y los átomos neutros forman una ‘pluma’ de material evaporado que se traslada en todas las direcciones en las que puede ser expulsado de la superficie.

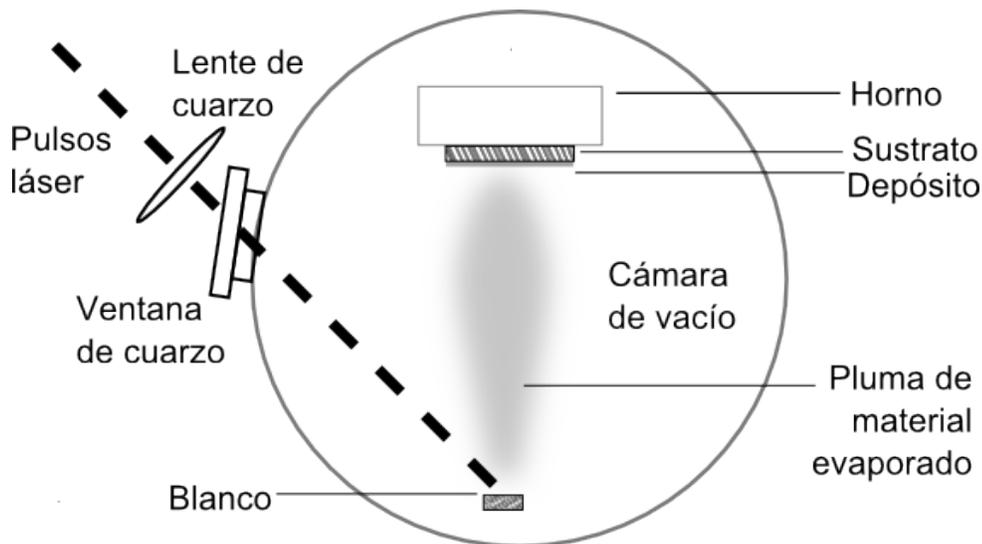


Figura 2.3: Diagrama experimental de un sistema de depósito por ablación láser. El arreglo está compuesto por un láser pulsado de alta energía, una cámara de vacío, el blanco de material a depositar, un sustrato y, en algunos casos, un horno sobre el que se coloca el sustrato.

Dado que tanto el blanco como el sustrato se encuentran dentro de la cámara de vacío, el interior de la misma se comunica con el exterior mediante ventanas de cuarzo por las que

pueden pasar los pulsos láser. Por otro lado, en algunas ocasiones el sustrato se suele colocar sobre un horno con el objetivo de realizar tratamientos térmicos *in situ* a las películas delgadas depositadas, ya sea durante el depósito o después del mismo.

### **Formación de gotas**

Además de iones y átomos, en el proceso de ablación láser también se producen pequeñas gotas del material que se desprende del blanco, con tamaños que pueden alcanzar varias micras [45]. El número de gotas depositadas en el sustrato depende de la fluencia del láser, de las propiedades del material evaporado y de la rugosidad de la superficie del blanco. Consecuentemente, éste aumenta con el número de pulsos en la misma región del blanco.

Para aplicaciones prácticas se desea obtener una superficie con la mayor homogeneidad posible, y por ello se han desarrollado varias técnicas para evitar la formación de gotas. Por ejemplo, se ha visto que variar el ángulo de incidencia del haz en el blanco reduce la formación de estructuras cónicas en el mismo y con ello se puede reducir la inhomogeneidad de la superficie que da lugar a la formación de gotas. A su vez, se ha observado que el incremento en la fluencia del láser reduce el número de gotas depositadas pero aumenta el tamaño de las mismas. Por otro lado, si lo que se se desea es reducir el tamaño de las gotas, se puede disminuir la fluencia del láser y se puede optimizar la posición del sustrato buscando un ángulo fuera del eje. Además, la reducción en el tamaño de las gotas también se puede lograr incrementando la densidad del blanco y disminuyendo la rugosidad de su superficie. Con métodos más elaborados, se han obtenido películas delgadas completamente libres de gotas implementando filtros mecánicos de velocidad que permiten que los iones y átomos ligeros (que pueden alcanzar velocidades de hasta 10 km/s [46]) sean depositados, pero remueven a las gotas que viajan más lento ( $v < 200$  m/s) durante su trayecto hacia el sustrato. En configuraciones aún más elaboradas, se han utilizado arreglos con dos haces en los que se bloquea la dirección directa entre el blanco y el sustrato con compuertas que bloquean las gotas.

En conclusión, la formación de gotas es algo que normalmente se desea evitar si se quiere tener una película delgada homogénea y la elección de un método de eliminación de las mismas depende de la dificultad de su implementación en el dispositivo experimental con el que se cuenta, contemplando que la efectividad en la reducción del número de gotas puede llevar a un método de depósito más elaborado.

### **Energía de las partículas evaporadas**

En la mayoría de los sistemas de depósito de películas delgadas por *PLD* se utilizan pulsos láser ultravioleta para producir la ablación del blanco. Esto se debe a que los metales utilizados presentan alta absorción de radiación UV (salvo el aluminio), de entre 50 % y 90 % [47]. En el caso del oro, la absorbancia es de alrededor del 60 % [48].

Este hecho, combinado con una profundidad de absorción de la radiación de entre 10 y 20 nm, ocasionan que un pulso de varios nanosegundos pueda calentar una profundidad de hasta una micra con tasas de calentamiento del orden de  $10^{12}$  K/s. Sin embargo, el proceso de ablación normalmente se describe termodinámicamente por la ecuación Hertz-Knudsen [49]

$$J(T) = \frac{p_e(T)}{\sqrt{2\pi m_A k T}}, \quad (2.8)$$

que modela la tasa de evaporación en equilibrio ( $J(T)$ ) como función de la temperatura ( $T$ ), de una presión de equilibrio ( $p_e(T)$ ) dada por la ecuación de Clausius-Clapeyron, de la constante de Boltzmann ( $k$ ) y de la masa de los átomos del blanco ( $m_A$ ).

Además de la expansión térmica, las partículas evaporadas también son aceleradas debido a que absorben energía del pulso láser por el proceso *bremsstrahlung inverso*, formando un plasma altamente ionizado cerca de la superficie del blanco. Posteriormente, este plasma sigue absorbiendo energía del pulso láser y puede llegar a temperaturas de hasta 10,000K o más. Sin embargo, el blanco no alcanza estas temperaturas ya que el plasma genera apantallamiento sobre su superficie.

La expansión del plasma se describe normalmente con termodinámica e hidrodinámica con una distribución de velocidades, en la dirección perpendicular a la superficie del blanco ( $v_z$ ), tipo Maxwell-Boltzmann desplazada por colisiones entre los iones con una velocidad centro de masa  $u_{cm}$ , que se representa como

$$f(v_z) \propto v_z^3 \exp \left[ \frac{-m_A (v_z - u_{cm})^2}{2kT_{ef}} \right] \quad (2.9)$$

para una temperatura efectiva  $T_{ef}$ , que es la temperatura que alcanzaría la pluma en el equilibrio [50].

Finalmente, después de la expansión con colisiones, ocurre una expansión adiabática sin colisiones en la que las partículas se depositan sobre el sustrato.

Para fluencias de alrededor de  $1$  J/cm<sup>2</sup>, la energía promedio de los iones varía entre 10 y 20 eV, valor que es comparable al de la energía que alcanzan las partículas durante el proceso de *sputtering*. Sin embargo, esta energía puede incrementar con la fluencia del láser hasta 150 eV para fluencias de  $12$  J/cm<sup>2</sup>. Debe considerarse también que esta energía depende del ángulo con el que las partículas sean expulsadas de la superficie, disminuyendo considerablemente para ángulos alejados de la normal. Para ángulos cercanos a la normal, se ha medido que iones de plata pueden alcanzar energías de hasta 500 eV [51].

Estas variaciones en la energía de las partículas generadas en el proceso de ablación son importantes, ya que afectan directamente el proceso de crecimiento de las películas delgadas de la siguiente manera:

- Átomos (energías menores a 10 eV): estos átomos simplemente se depositan y se difunden en la superficie, dando lugar a procesos de nucleación y de crecimiento de la película.
- Iones (energías del orden de 100 eV): estas partículas pueden producir implantación iónica y *sputtering* sobre la película en formación, dando lugar a esfuerzos de compresión e implantación iónica sobre la misma. Esto a su vez genera vacancias, defectos intersticiales, aglomeración de defectos y dislocaciones en el interior de la película.

### Tasa de depósito y distribución angular

Una de las grandes ventajas de este método es el control que se puede tener en la tasa de depósito. Ésta varía de 0.01-0.05 nm por pulso para fluencias de 0.5-5  $J/cm^2$ , dependiendo del material utilizado. Consecuentemente, con una frecuencia de repetición de pulsos de 10 Hz se pueden obtener tasas de depósito de algunos angstroms por segundo.

Sin embargo, para la realización de los depósitos se debe considerar que durante los primeros pulsos el flujo puede disminuir en un factor de 2 [52], tanto por la absorción inhomogénea del pulso debida al aumento en la rugosidad del blanco [53] como por la interacción de los iones con la película depositada [54, 55]. Además, la atmósfera en la que se realice el depósito juega un factor fundamental en la tasa de depósito, disminuyendo ésta conforme se incrementa la densidad de la atmósfera ya que las partículas evaporadas son frenadas por los átomos que la componen. Las atmósferas más comunes en los sistemas de depósito son gases nobles como Ar o N<sub>2</sub>.

Por otro lado, también se debe considerar que la distribución angular de la tasa de depósito no es homogénea. De hecho, ésta se modela con la función  $\cos^n(\theta)$ , para algún valor de  $n$  entre 8 y 40 [56], con  $\theta$  el ángulo con respecto a la normal al sustrato. Para obtener películas homogéneas se puede aumentar la distancia entre el blanco y el sustrato, pero ello implica una tasa de depósito más baja. Otros métodos para lograrlo incluyen el desplazamiento del haz láser sobre un área del blanco comparable a la del sustrato o el desplazamiento rotacional o traslacional de éste último durante el depósito.

### Estructura de las superficies depositadas

Se ha observado [44] que la mayoría de las películas fabricadas mediante este método son nanocristalinas o amorfas, con tamaños de grano de alrededor de 5 nm. Esto se debe a que la tasa momentánea de depósito durante el pulso láser es entre  $10^5$  y  $10^6$  veces mayor que en los depósitos por *sputtering*. Esta alta tasa de depósito momentánea induce esfuerzos de compresión en la película de hasta 2 GPa. Estos también se pueden encontrar en los depósitos por *sputtering*, aunque en menor intensidad.

## 2.2. Reducción de adherencia de películas delgadas en estado sólido

Esta sección está basada principalmente en la teoría desarrollada en la referencia [20]. Aquí se realiza una descripción breve de la fenomenología y se mencionan las ecuaciones más importantes. Para una revisión más detallada acerca de los conceptos, de las ecuaciones y de los datos mencionados se recomienda consultar esta referencia.

Como se mencionó en las secciones anteriores de este capítulo, en la formación de películas delgadas la movilidad de los átomos en la superficie es limitada y eso da lugar a la formación de estructuras amorfas, tanto inestables como metaestables. En el caso de las primeras, los granos que las forman se reordenan hasta alcanzar su mínima energía superficial alcanzable en esas condiciones, que en general da lugar a otras estructuras metaestables. Este tipo de estructuras son capaces de reordenarse en su estructura de mínima energía si se les provee la energía necesaria para salir de su estado metaestable a lo largo de los estados adecuados. Este proceso se logra calentándolas hasta que alcancen temperaturas suficientemente altas para incrementar la movilidad de los átomos mediante difusión de superficie.

Aunque este fenómeno se puede tratar termodinámicamente mediante análisis de tensión superficial, debe remarcarse que su naturaleza es cuántica debido al fenómeno de difusión de superficie. A continuación se presentan las diferentes etapas del proceso; desde la formación de agujeros en la película hasta la configuración de la misma en la que se alcanza la mayor estabilidad.

### 2.2.1. Conceptos termodinámicos

#### Energía capilar

Considérese una isla, hecha de un cierto material, que se encuentra sobre un sustrato sólido. Considérese también que ésta tiene una cierta energía superficial por unidad de área  $\gamma_f$  que es isotrópica, y que el sustrato tiene a su vez una energía superficial por unidad de área  $\gamma_s$ . Si se minimiza la energía superficial total del sistema, se puede obtener la ecuación de Young-Laplace,

$$\gamma_s = \gamma_i + \gamma_f \cos(\theta), \quad (2.10)$$

en donde  $\gamma_i$  es la energía superficial de la superficie de contacto entre la isla y el sustrato, y  $\theta$  es el ángulo de contacto en el equilibrio (ver figura 2.4).

Si se cumple que

$$\gamma_s > \gamma_i + \gamma_f, \quad (2.11)$$

la película es estable, lo que quiere decir que no tenderá a reducir su adherencia al sustrato y  $\theta$  permanecerá constante. En cambio, si esta condición no se satisface, la película reducirá su adherencia siempre y cuando la velocidad a la que ocurran los procesos cinéticos necesarios sea suficientemente alta.

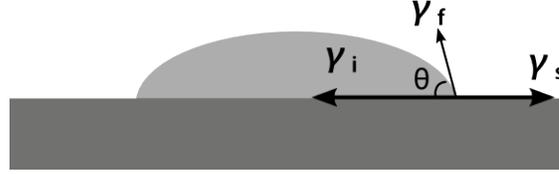


Figura 2.4: Diagrama de las fuerzas de tensión superficial en las superficies de contacto entre la isla y el medio en el que se encuentra inmerso el sistema  $\gamma_f$ , el sustrato y el medio en el que se encuentra inmerso el sistema  $\gamma_s$ , y la isla y el sustrato  $\gamma_i$ .

### Energía debida a esfuerzos mecánicos

Como se mencionó en secciones anteriores, las películas delgadas están sujetas a esfuerzos mecánicos desde su formación. Adicionalmente, si estas películas se calientan pueden aparecer esfuerzos mecánicos adicionales debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica según la siguiente relación

$$\varepsilon_T = \int_{T_0}^T (\alpha_s - \alpha_f) dT + \varepsilon_0 \approx (\alpha_s - \alpha_f) \Delta T + \varepsilon_0; \quad (2.12)$$

en donde  $\alpha_s$  y  $\alpha_f$  son los coeficientes de expansión térmica del sustrato y de la película, respectivamente.  $\Delta T$  es la diferencia de temperatura desde la que el esfuerzo total en la película tiene un valor  $\varepsilon_0$  hasta la temperatura final  $T$ . Adicionalmente, debe considerarse que generalmente las deformaciones mecánicas dan lugar al reacondo plástico de alguna de las componentes del esfuerzo térmico, mientras que el esfuerzo de deformación,  $\sigma_y$ , generalmente disminuye con la temperatura.

#### 2.2.2. Fenomenología de la reducción de adherencia

El proceso de reducción de la adherencia de una película delgada se puede dividir en las siguientes etapas: formación de agujeros, crecimiento y ahondamiento de los mismos, y rompimiento de las conexiones entre las islas formadas. A continuación se describe cada una de estas etapas.

#### Formación de agujeros en la película delgada

Una película delgada completamente uniforme y sin defectos en su estructura es completamente estable ante perturbaciones menores que su espesor. Consecuentemente, una película

con estas características puede permanecer en su estado metaestable al ser calentada aún si su configuración de menor energía es un conjunto de islas. Sin embargo, si bajo alguna circunstancia se llegara a formar un agujero cilíndrico en esa película y el agujero fuera tal que su longitud igualara el espesor de la misma, la película entraría en un proceso de reconfiguración debido a reducción de adherencia ya que los cilindros en estos sistemas son formas inherentemente inestables. Es por esta razón que todo proceso de reconfiguración debido a reducción de adherencia debe ser iniciado por defectos en la estructura de las películas delgadas.

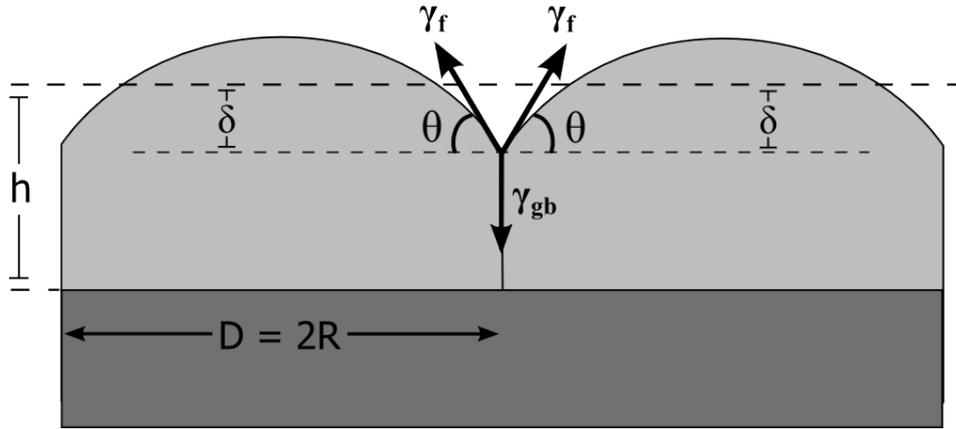


Figura 2.5: a) Diagrama del fenómeno de formación de agujeros en la película delgada: se muestra un corte transversal de una película policristalina con tamaño de grano  $D$  y radio de grano  $R$ . En su estado de equilibrio se forman surcos en su superficie con ángulos de contacto  $\theta$  dados por la energía de sus superficies en la región en la que se encuentran los granos y por la energía superficial en la misma frontera  $\gamma_{gb}$ . La profundidad relativa de los surcos se puede caracterizar como la distancia vertical entre el punto más profundo de los mismos y la altura de la película en el caso de que no se hubieran formado surcos.

En las películas policristalinas, las fronteras entre dos o tres granos juegan papeles fundamentales en la formación de agujeros. En la figura 2.5 se muestra el diagrama de una película policristalina en la que se ha formado un surco sobre la frontera entre dos granos.

El ángulo de contacto entre las superficies correspondientes a cada grano cumple la relación:

$$\text{sen}(\theta) = \frac{\gamma_{gb}}{2\gamma_f}, \quad (2.13)$$

en donde  $\gamma_{gb}$  es la energía superficial por unidad de área de la frontera entre los granos.

Cuando  $\theta > 0$  se forman surcos en la superficie de la película con una profundidad  $\delta$  relativa a aquella en el caso en el que la superficie permanece plana. Esta profundidad se puede calcular como

$$\delta = R \left( \frac{(2 - 3\cos(\theta) + \cos^3(\theta))}{3\text{sen}^3(\theta)} \right). \quad (2.14)$$

Si  $\delta$  es mayor que el espesor de la película  $h$ , el surco se convertirá en un agujero e iniciará el proceso de reducción de adherencia de la película. De modo que el tamaño necesario de los granos puede calcularse como función de su radio crítico siguiendo la relación

$$R_c = \frac{3\text{sen}^3(\theta)}{(2 - \cos(\theta) + \cos^3(\theta))} h. \quad (2.15)$$

De esta manera el número de agujeros formados en la película será mayor para espesores pequeños y para diferencias grandes entre  $\gamma_{gb}$  y  $\gamma_f$ . Un factor importante que debe notarse es que las películas delgadas no están formadas por tamaños de grano homogéneos y, además, la energía superficial en la frontera de los mismos tampoco es la misma para todos. Consecuentemente, el tamaño y la forma de los surcos formados tampoco serán homogéneos en la superficie de la película. Un ejemplo de ello es que la energía superficial en la frontera de tres granos es mayor que en la dos, por lo que el proceso de reducción de adherencia inicia normalmente en las uniones triples.

Otro factor que se debe tener en cuenta es que el calentamiento de las películas delgadas metálicas puede ocasionar que los granos que las conforman crezcan, aunque el crecimiento normal de los granos se estanca cuando el tamaño de los mismos alcanza el doble del espesor de la película. En ese momento dicho tamaño sigue una distribución monomodal descrita por la función Log-normal. El estancamiento del crecimiento de los granos se ha explicado considerando su forma como una catenoide [57]. Esto permite considerar dos curvaturas: una paralela al plano del sustrato, que gobierna el movimiento de la frontera de los granos durante su crecimiento, y otra perpendicular al plano del sustrato, que se opone al crecimiento del grano. Como resultado se obtiene que el estancamiento ocurre cuando el radio de los granos alcanza el valor

$$R_e \sim \frac{\gamma_f h}{\gamma_{gb}}. \quad (2.16)$$

Esto ha mostrado una buena correlación con lo observado en trabajos en los que se estudia el crecimiento de grano en películas delgadas metálicas [24], en los que el tamaño de los granos también sigue una distribución Log-normal. De esta manera, si  $R_e < R_c$  la película será estable ante las perturbaciones inducidas por los surcos formados en la misma.

El crecimiento de grano también depende fuertemente de la temperatura a la que se encuentren, y puede ocurrir en películas metálicas de alta pureza a una temperatura  $0.2T_f$ , en donde  $T_f$  es la temperatura de fusión del material puro en escala Kelvin. La influencia de

la temperatura en la tasa de reducción de adherencia se tratará en secciones posteriores.

El último de los factores a considerar en la formación de agujeros en las películas delgadas es el esfuerzo mecánico inducido por el sustrato durante su calentamiento. Cuando se forma un agujero en una película delgada sometida a esfuerzos mecánicos, éstos disminuyen parcialmente en los alrededores de la localidad en la que se formó el agujero. Esto disminuye el valor de  $R_c$  y ocasiona que la formación de agujeros sea más probable. Sin embargo, a las temperaturas a las que ocurre el fenómeno de reducción de adherencia, el esfuerzo térmico puede alcanzar valores del orden de 100MPa, que son considerablemente menores que los valores del orden de GPa que alcanzan los esfuerzos debidos al proceso de formación de la película. Además, en las películas metálicas en sustratos de silicio el esfuerzo mecánico debido al calentamiento generalmente es compresivo.

La tasa de reducción de adherencia de películas delgadas es de sumo interés en la fabricación de materiales nanoestructurados. Hasta ahora sólo se ha revisado el proceso de formación de agujeros, pero el tiempo que tarde una película delgada en alcanzar la estructura deseada por reducción de adherencia mediante su calentamiento depende tanto del proceso de formación de nuevos agujeros como del de crecimiento de los agujeros existentes. Aunque el tiempo de formación de agujeros depende de las propiedades particulares de cada uno de los surcos y fronteras de grano en los que se formen, se ha observado que su tiempo general de formación obedece [58]:

$$\tau_f \propto \frac{h^4}{D_s} \quad (2.17)$$

en donde  $D_s$  es el coeficiente de autodifusión de la película, que es el coeficiente de difusión de una especie química en ausencia de un gradiente de potencial químico [59].  $\tau_f$  se conoce como el tiempo de incubación para la reducción de adherencia de películas delgadas y ya ha sido caracterizado para películas de plata [58]. Si durante el proceso de crecimiento de los agujeros existentes se forman otros nuevos, en su caracterización se debe incluir la *tasa de nucleación de agujeros*. Los procesos de crecimiento y de nucleación se describen a continuación.

### Crecimiento de agujeros

Una vez que se ha formado un agujero con tamaño crítico, éste crecerá debido a la acción de la energía capilar en sus bordes. La tasa de crecimiento del agujero dependerá del ritmo al que se desplacen sus bordes y de cómo evolucione su forma.

Considérese un agujero en una película delgada tal que su borde forme un ángulo recto, como se muestra en la figura 2.6. Las fuerzas de tensión superficial tenderán a desplazar material fuera del borde para reducir su curvatura. Este proceso ocasionará un flujo neto de material desde la línea en la que se encuentran los tres medios (la atmósfera, la película y el sustrato) hacia la zona plana de la película. Este flujo ocasiona que la película se contraiga y

que al agujero crezca. Este proceso ocurre en su mayoría por difusión de superficie, aunque en casos muy particulares pueden ocurrir ciclos de evaporación y condensación o difusión en el bulto.

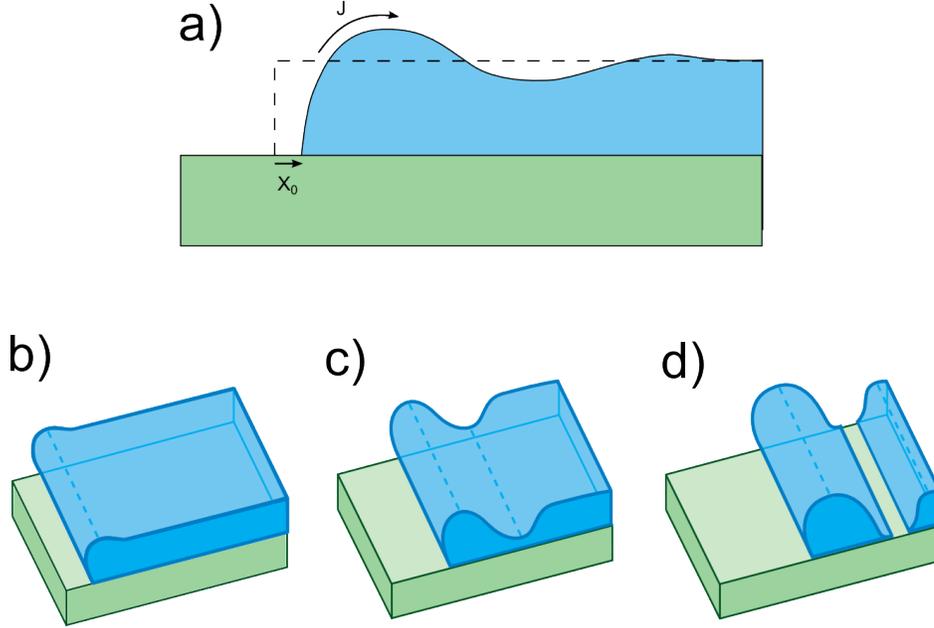


Figura 2.6: Diagrama del crecimiento de agujeros en las películas delgadas. (a) Corte transversal en el que se muestra el desplazamiento  $x_0$  del borde del agujero hacia la película delgada debido al proceso de reducción de adherencia, ocasionado por difusión de superficie. El flujo neto de material  $J$  se dirige hacia la zona plana de la película delgada y comienza a formar una especie de monte. A su vez, la reacción de la película lejos del borde ocasiona la formación de un valle dentro de la película delgada. (b-d) Mientras el borde se desplaza, el anillo formado por el flujo de material crece y el valle se vuelve más profundo hasta hacer contacto con el sustrato. Esto genera nuevos bordes y, consecuentemente, estructuras en forma de pequeños alambres o anillos a lo largo de la película. Este proceso de adelgazamiento de los bordes se puede repetir varias veces.

Para superficies con energías superficiales isotrópicas, el flujo debido a la difusión de superficie por curvatura se expresa como:

$$J = - \left( \frac{D_s \gamma_f N_s \Omega}{kT} \right) \nabla_s \kappa \quad (2.18)$$

en donde  $D_s$  es la constante de difusión de superficie del material,  $\gamma_f$  es la energía superficial de la película,  $N_s$  es el número de átomos en la superficie por unidad de área,  $\Omega$  es el volumen atómico,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura y  $\kappa$  es la curvatura local de la superficie.

Mientras el borde se repliega hacia la película, el material acumulado en la región adyacente al mismo hace que se forme un anillo de mayor espesor que el resto de la película. Sin embargo, mientras la curvatura decrece el flujo se reduce y esto también favorece la formación del anillo. Algunos modelos teóricos han estimado la evolución del crecimiento de un agujero circular

como [60, 61]

$$\dot{x}_0 \propto t^{-1/2}, \quad (2.19)$$

en donde  $x_0$  es el desplazamiento del borde de la película cuando se forma un agujero,  $t$  es el tiempo y se ha utilizado la notación de Newton ( $\dot{x}_0$ ) para indicar la derivada temporal. La potencia negativa de  $t$  es consistente con la tendencia del sistema a alcanzar el equilibrio.

En las figuras 2.6(c) y 2.6(d) se puede observar que además de la formación de un anillo adyacente al borde de la película, durante el proceso de reducción de la adherencia se forma además un valle adyacente a dicho anillo. Conforme la altura de este último aumenta debido al flujo de material, la profundidad del valle disminuye hasta hacer contacto con el sustrato. Esto genera la aparición de nuevos bordes y, consecuentemente, de nuevos valles y anillos. La amplitud de esta perturbación decrece rápidamente con la distancia al anillo, aunque la aparición de varios agujeros puede dar lugar a varias de estas estructuras a lo largo de la película, a tal grado que si dos perturbaciones se encuentran, se da lugar a la formación de islas en la película. Este fenómeno es llamado pinch-off, o ‘adelgazamiento de los bordes’, y fue descubierto a partir de la solución numérica de la ecuación que modela el flujo (ec. 2.18) [62]. Aunque la tasa de adelgazamiento de los bordes ha sido calculada en varios trabajos, dando lugar a resultados que varían de uno a otro, en todos ellos se concluye que dicha tasa aumenta con la constante de difusión de superficie y disminuye al aumentar el espesor de la película. Además, en todos los modelos la sección transversal del anillo también aumenta con el espesor mencionado.

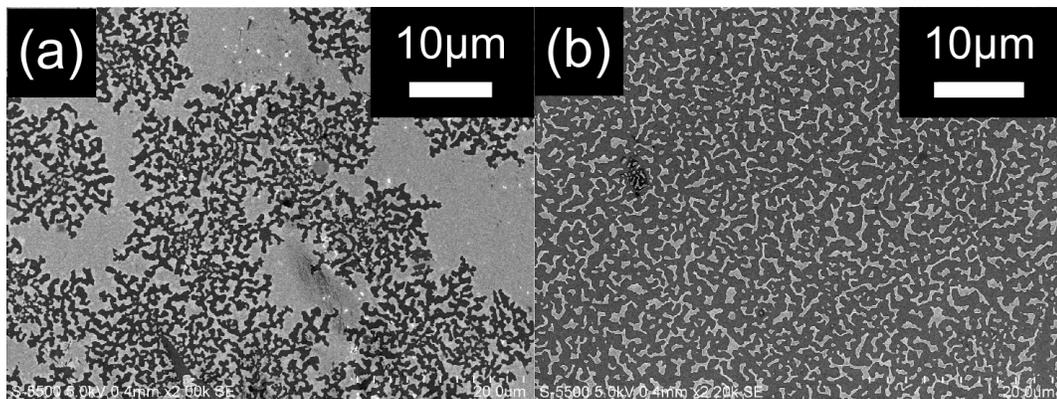


Figura 2.7: Micrografías SEM obtenidas durante la realización de este trabajo. En ellas se muestra una película delgada de 20 nm de oro sobre un sustrato de silicio después de: (a) un tratamiento térmico de una hora a 400 °C en una atmósfera de argón a 182.65 Pa; las inhomogeneidades en la película ocasionaron que los agujeros evolucionaran en estructuras tipo fractal, y no en anillos. (b) Después de un tratamiento térmico de tres horas a 500 °C en una atmósfera de aire a 13.33 Pa; el aumento en el tiempo y la temperatura del tratamiento térmico ocasionan que la película se desprenda en pequeñas fibras o islas alargadas.

El siguiente paso en el proceso de reducción de adherencia de películas delgadas es la

formación de estructuras tipo ‘dedo’, que ocurren cuando dos valles formados en el crecimiento de los agujeros se llegan a encontrar unos con otros o cuando existe alguna inhomogeneidad en el anillo formado alrededor de algún agujero que ocasiona que éste evolucione en una forma no-circular. Este comportamiento se conoce como *inestabilidad de Rayleigh-Plateau* y se observa en la figura 2.7, en la que se han formado estructuras semejantes a fractales en una película delgada debido a las inhomogeneidades en la misma. Éstas tienen como consecuencia que los bordes de los agujeros no crezcan como círculos, que sería el caso de una película completamente homogénea, sino como un camino que conecta puntos de inhomogeneidad en la energía superficial.

Estudios en películas delgadas de oro han estimado una relación entre la tasa de desplazamiento de la película en esta etapa y el espesor de la película como [63]

$$\dot{x}_0 \propto D_s h^{-3}. \quad (2.20)$$

Es importante notar que  $\dot{x}_0$  no depende del tiempo en esta etapa del proceso de reducción de adherencia. Esto quiere decir que la velocidad de retracción de la película es constante en el tiempo, en contraste con la etapa de formación de agujeros.

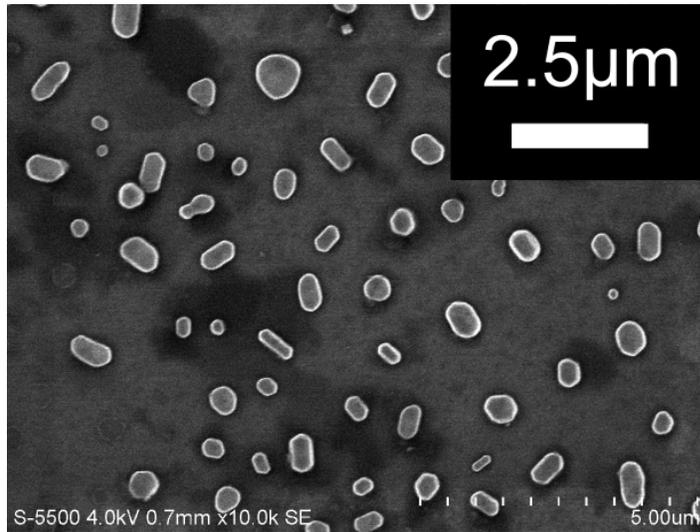


Figura 2.8: Micrografía SEM obtenida durante la realización de este trabajo. En ella se muestra una película delgada de 20 nm de oro sobre un sustrato de silicio después de un tratamiento térmico de seis horas a 600 °C en una atmósfera de aire a presión atmosférica; el proceso de reducción de adherencia está en su última etapa y ya se observa la formación completa de islas.

Una vez que se han formado estructuras con formas de fibras o islas alargadas, éstas tendrán geometrías cilíndricas por secciones. Así como la película delgada es inestable ante perturbaciones en la energía superficial, tales que puedan dar lugar a la formación de agujeros con profundidades mayores al espesor de la película, los cilindros formados en la etapa de

evolución de estructuras tipo dedo son inestables ante perturbaciones mayores a  $2\pi r_R$ , en donde  $r_R$  es el radio del cilindro. El resultado de estas perturbaciones será que las estructuras delgadas se desprenderán en islas (ver figura 2.8), las cuales tenderán a ser esféricas y estarán separadas por espaciamentos de magnitud

$$d = 2\sqrt{2}\pi r_R. \quad (2.21)$$

Como puede suponerse, el radio de dichas islas se escalará con  $r_R$ .

El proceso de formación de islas compone la última etapa del proceso de reducción de adherencia y se lleva a cabo en un tiempo

$$t_{Rayleigh} = \frac{r_R^4}{D_s}. \quad (2.22)$$

Cabe mencionar que el proceso de reducción de adherencia depende de varios factores, tales como la eficiencia con la que el sólido moje el sustrato, la estructura de grano de la película y la inhomogeneidad de la misma. Todos estos factores pueden llegar a contribuir de diferentes maneras con el análisis del proceso general. Sin embargo, en todos los casos se observa de manera consistente que el radio de las islas finales se escala de manera proporcional con el de los cilindros formados en la etapa de formación de fibras, y éste a su vez se escala proporcionalmente con el espesor de la película.



## 3

# Metodología

En este capítulo se describe el proceso experimental en sus diferentes etapas. En la primera sección se describen los métodos de depósito de películas delgadas, tanto por PLD como por *sputtering*. En la segunda se describe el procedimiento seguido para la realización de tratamientos térmicos de películas delgadas con horno en dos diferentes configuraciones, con atmósfera controlada y con presión atmosférica. Finalmente, en la tercera sección se describe el proceso de obtención de imágenes de microscopio de las muestras fabricadas y su análisis subsecuente. Dichas imágenes fueron utilizadas para corroborar el proceso de estructuración de las superficies.

El depósito de películas delgadas por *sputtering* se llevó a cabo en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, que cuenta con un sistema de depósito caracterizado capaz de elaborar películas de espesores menores a 50 nm con variación menor a 2 nm.

El depósito por *PLD* y los tratamientos térmicos de las muestras se llevaron a cabo en el Laboratorio de Fotofísica del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM, y la microscopía de las muestras se realizó en dos diferentes sedes: el Instituto de Energías Renovables y el Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica del Instituto de Investigaciones en Materiales, ambos de la UNAM.

### 3.1. Depósito de películas delgadas

Como se revisó en el capítulo anterior, el tamaño de los granos que conforman una película delgada es un factor fundamental en el proceso de estructuración de la misma mediante recocido. Ya que el método *PLD* puede dar lugar a un tamaño de grano menor que el método de *sputtering*, como primera etapa del trabajo se buscó comparar la estructuración de películas delgadas fabricadas mediante estos dos métodos.

Sin embargo, para realizar una comparación adecuada se requería antes que la homogeneidad del espesor de los depósitos fabricados por *PLD* tuvieran una homogeneidad comparable a la de los depósitos fabricados por *sputtering*. Por ello, esta primera etapa consistió en la

caracterización del sistema de *PLD* con el objetivo de eliminar la formación de gotas en la película y así obtener películas con espesor homogéneo.

A continuación se detalla el procedimiento realizado para llevar a cabo dicha caracterización.

### 3.1.1. PLD

Como se mencionó en la sección 2.1.3, el depósito de películas delgadas por ablación láser se debe llevar a cabo en una atmósfera controlada. Para ello se utilizó un dispositivo montado en el Laboratorio de Fotofísica del CCADET-UNAM, que consiste de una cámara de vacío con sistema de extracción de gases comprendido por una bomba mecánica y una bomba turbomolecular, sistema de introducción de gases con controlador de flujo, horno con portasustrato y control de temperatura, y sistema motorizado de movimiento del blanco. Adicionalmente, la cámara de vacío está comunicada al exterior mediante ventanas de cuarzo, de manera que se puede hacer incidir un haz láser a través de las mismas.

El diagrama experimental se muestra en la figura 3.1. La información detallada de cada componente experimental se muestra a continuación:

- **Láser pulsado:** se utilizó un láser pulsado Surelite I con una tasa de repetición de 10Hz, un ancho temporal de pulso de 7 ns y una longitud de onda de 355 nm. El láser permite la variación controlada de la energía por pulso mediante el control en el voltaje aplicado a la lámpara de flash. La relación entre estos factores se caracterizó utilizando un medidor de energía Scientech 365.
- **Blanco:** se utilizó también un blanco de oro colocado en el extremo de un brazo montado sobre una mesa mecánica, motorizada y automatizada, con posibilidad de dos direcciones de movimiento (en un plano cuya normal es paralela al brazo sobre el que se coloca el blanco). La finalidad de montar el blanco sobre este dispositivo fue obtener reproducibilidad de un depósito a otro, pues cada pulso desprende material del blanco y reduce la homogeneidad de su superficie.
- **Sustrato:** Al igual que para los depósitos por *sputtering*, los sustratos utilizados fueron fragmentos rectangulares de obleas de silicio cristalino tipo *p*. Cada sustrato tuvo dimensiones aproximadas de  $1 \times 0.5$  cm. Antes del depósito, los sustratos se limpiaron en un baño ultrasónico, primero con acetona y luego con etanol, y se soplaron con  $N_2$  inmediatamente después de ser extraídos del baño ultrasónico para evitar residuos de solventes en su superficie.
- **Cámara de vacío:** el dispositivo de vacío utilizado fue armado en el CCADET-UNAM. Para la generación del vacío se utilizan una bomba mecánica auxiliar y una bomba turbomolecular. Este sistema alcanza presiones de  $10^{-4}$  Pa.

- **Sistema de gases:** el sistema de gases consta de un controlador de flujo, conexiones y tanques de Ar, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. El controlador de flujo de gas tiene una precisión de centésimas de *SCCM* (centímetros cúbicos estándar por minuto) y está conectado a un medidor de presión tipo *baratrón*. Este tipo de medidor no depende del tipo de gas utilizado y tiene resolución de décimas de miliTorr (1.33 Pa).
- **Medidor de presión tipo cátodo caliente:** Adicional al *baratrón*, la cámara de vacío cuenta con un medidor tipo cátodo caliente, que es de utilidad en mediciones que no involucran flujo de gases puesto que está calibrado para N<sub>2</sub>.

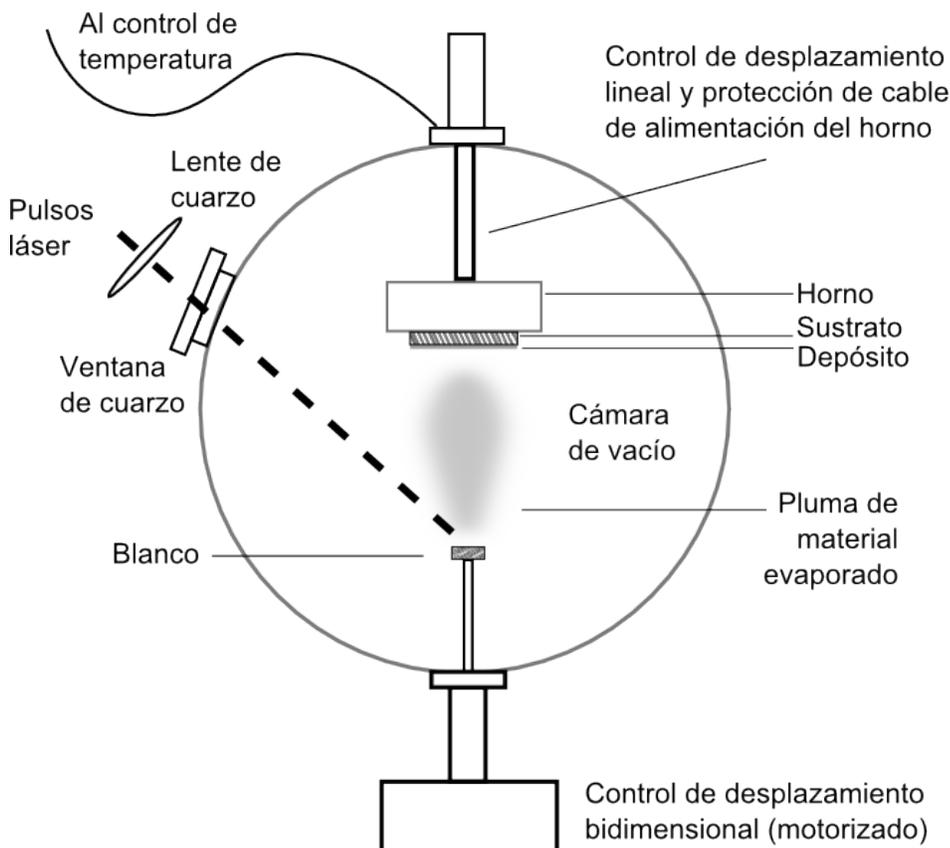


Figura 3.1: Diagrama experimental del sistema de depósito por ablación láser utilizado. El arreglo está compuesto por un láser pulsado de alta energía, una cámara de vacío, el blanco de material a depositar, un sustrato y un horno sobre el que se coloca el sustrato. La posición del blanco puede ser controlada mediante un sistema automatizado de movimiento en 2D y la del horno se puede variar linealmente mediante un sistema mecánico. El horno está conectado a un sistema de control de temperatura.

- **Horno:** el horno sobre el que se coloca el portasustrato funciona con dos lámparas de halógeno de 1000W. Estas se prenden y apagan en ciclos cuya duración depende de la temperatura que se desee obtener. Estos ciclos son regulados por un control de temperatura conectado a las lámparas y a un termopar que hace contacto con el portasustrato. Este horno se encuentra montado sobre una varilla capaz de tener desplazamiento a lo

largo de su eje. Dicho movimiento tiene la finalidad de poder variar y controlar la distancia entre el blanco y el sustrato para así caracterizar la tasa de depósito del sistema.

Como también se mencionó en el capítulo anterior, algunas propiedades de las películas delgadas metálicas depositadas mediante *PLD*, tales como la tasa de depósito y la formación de gotas, dependen de la fluencia de los pulsos láser en la superficie del sustrato. Para aumentar la magnitud de este parámetro hasta alcanzar los valores necesarios para producir ablación del blanco metálico, del orden de  $1J/cm^2$ , se utilizó una lente de cuarzo con una distancia focal de 60cm y montada en el exterior de la cámara.

### Consideraciones previas

Dado que la fluencia depende tanto de la energía del láser como del área de la sección transversal del pulso en el lugar de interés, esta última se caracterizó variando la posición de la lente cerca del punto en donde el blanco se encontró exactamente a la distancia focal. Las mediciones se llevaron a cabo impactando una hoja de papel fotosensible, colocada en la superficie del blanco, con pulsos láser individuales. La energía de cada uno de estos pulsos tuvo un valor cercano al utilizado para llevar a cabo los depósitos. Estas mediciones también se llevaron a cabo utilizando diez pulsos y se repitieron sobre una lámina delgada de aluminio, pero se optó por descartar éstas últimas debido a la degradación que sufre el papel fotosensible cuando es impactado por más de un pulso y a la dificultad de la medición del área del pulso sobre el aluminio.

Una vez caracterizada la fluencia del láser sobre la superficie del blanco se procedió a optimizar el controlador de movimiento del soporte del blanco. Esto se consiguió mediante la utilización de un programa escrito con el software *LabView*, que guía el movimiento de dos motores a pasos conectados al soporte mencionado. Dicho código permite programar un movimiento horizontal continuo del blanco, de un lado a otro del soporte, de manera que durante el proceso de ablación con miles de pulsos se dibuje una línea sobre el blanco de oro en vez de perforar un agujero de profundidad considerable que pueda reducir la tasa de depósito y aumentar el número de gotas formadas. A su vez, el movimiento vertical del blanco permite cambiar la zona de su superficie en la que se producirá ablación, de manera que se pueda obtener reproducibilidad de un depósito a otro.

Un detalle importante que se debe mencionar es que el blanco se tuvo que extraer y lijar con una lija de agua fina una vez que en su superficie no hubo espacio sin utilizar. Después de lijarse, la cara expuesta del blanco debió quedar lo más lisa posible para poder volver a llevar a cabo más depósitos.

### Depósito de películas delgadas

Una vez caracterizado el sistema se buscó optimizar los parámetros del mismo para producir películas delgadas de oro con la mayor homogeneidad posible. Con base en esta consideración,

el problema principal atacado fue la reducción de la formación de gotas con tamaños del orden de micras en la película.

Para ello se realizaron experimentos en dos diferentes etapas:

- Etapa 1 - Estudio de la influencia de la presión de la atmósfera en el depósito: En esta serie de experimentos se buscó observar la influencia de presión de la atmósfera de argón en la homogeneidad de las películas depositadas. Para ello se utilizó una fluencia fija de  $5.021 \pm 0.094 \text{ J/cm}^2$ , una distancia blanco-sustrato fija de 61 mm y un número fijo de 6000 pulsos por depósito. Las presiones utilizadas fueron de 0.36 mPa, 7.466 Pa y 13.33 Pa.
- Etapa 2 - Estudio de la homogeneidad como función de la fluencia: esta serie de experimentos consistió en reducir la fluencia del láser para estudiar su efecto en la homogeneidad de las películas depositadas. Para ello se redujo dicho parámetro a un valor de  $2.602 \pm 0.015 \text{ J/cm}^2$  y se estudió el efecto de esta reducción en películas elaboradas con 6000, 12000, 18000, 24000, 36000 y 48000 pulsos, depositadas en atmósferas iguales de argón a 7.466 Pa de presión.

Cabe mencionar aquí que aunque se logró reducir la formación de gotas, no fue posible eliminarlas del todo después de varios experimentos. Esto llevó a que se decidiera abandonar este método y se considerara únicamente el uso de películas delgadas fabricadas mediante *sputtering*.

### 3.1.2. *Sputtering*

Para estos depósitos se utilizó el sistema comercial *BAL-TEC SCD 050 Sputter Coater* del Laboratorio de Microscopía Electrónica de la UAM-Iztapalapa. Este sistema de depósito ya ha sido caracterizado para depósitos de oro por el personal de dicho laboratorio. Como parte de esta caracterización se ha medido que el espesor de las películas delgadas es lineal contra el tiempo de depósito en un intervalo de 20 s (5 nm) a 80 s (20 nm), por lo que se aprovechó este hecho para fabricar depósitos de 20, 30, 40, 50, 60, 70 y 80 segundos para producir películas de 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5 y 20 nanómetros, respectivamente. El error en el espesor de los depósitos fue de  $\pm 1$  nm, salvo en el caso de la película de 5 nm, en la que se llegó a observar un error de hasta  $\pm 2$  nm debido a que ese espesor es muy cercano a las etapas tempranas del crecimiento de las películas delgadas, en las que primero se forman islas sobre el sustrato.

Los depósitos se llevaron a cabo en una atmósfera de argón a una presión de 10 Pa, con una corriente en el cátodo de 37mA. La variación en el espesor se caracterizó con un microscopio de fuerza atómica.

### Limpieza de las muestras

En una etapa inicial se optó por limpiar cada depósito en un baño ultrasónico con etanol y acetona antes de ser sometido al tratamiento térmico. Sin embargo, al observar las muestras

finales se notó que éstas presentaron rayaduras en el depósito por fricción con las paredes del dispositivo utilizado, así que finalmente se optó por simplemente soplar cada muestra con aire comprimido antes de iniciar el tratamiento térmico.

## 3.2. Tratamiento térmico de películas delgadas

Una vez fabricadas las películas delgadas por *sputtering* se siguió con el tratamiento térmico de las películas para producir el fenómeno de reducción de adherencia. Esta fase se llevó a cabo mediante dos métodos diferentes: con atmósfera controlada y con aire a presión atmosférica.

### 3.2.1. Recocido con atmósfera controlada

Con este primer método se buscó estudiar la influencia tanto de la temperatura como de la presión de la atmósfera en la que se lleva a cabo el tratamiento, ya que la energía superficial de la película depende de estos dos factores. Para ello se utilizó el horno de la cámara de vacío para controlar la temperatura de la muestra y para poder tener control sobre la atmósfera del tratamiento al mismo tiempo.

Esta fase experimental se realizó en dos etapas: en la primera se buscó evaluar la influencia de la atmósfera del tratamiento en la evolución del fenómeno de reducción de adherencia de las muestras, mientras que en la segunda etapa experimental se estudió la influencia conjunta de la temperatura del tratamiento y de su duración en el fenómeno de interés.

#### Influencia de la atmósfera del tratamiento

En esta etapa se fijaron la duración y la temperatura del tratamiento en una hora y 400 °C respectivamente. Además se utilizó el sistema de gases en conjunto con el de vacío para obtener atmósferas de argón a 1.33 Pa, 13.33 Pa, 182.65 Pa y 1.826 kPa, además de atmósferas de aire a 0.36 mPa (prácticamente vacío), 13.332 kPa y presión atmosférica. Nótese que para las presiones menores a 53 kPa se utilizó el medidor baratrón, mientras que para las presiones mayores a ese valor se utilizó el medidor tipo cátodo caliente, que está calibrado para ser utilizado con nitrógeno y cuando se utiliza en argón se debe de considerar un factor de escala de 1.37, según mediciones anteriores realizadas por el encargado del equipo.

Cabe mencionar que en esta etapa sólo se utilizaron sustratos con depósito de oro de 20 nm para tener un solo espesor fijo. Esto se eligió así por tratarse de una etapa preliminar.

#### Influencia del tiempo y la temperatura del tratamiento

Una vez estudiada la influencia de la atmósfera en el tratamiento de las películas, se siguió con el estudio de la temperatura y el tiempo como factores influyentes en la estructuración.

Para ello se realizaron tratamientos térmicos a 500 °C con tres horas de duración en atmósferas de aire a 0.36 mPa, 13.33 kPa y presión atmosférica. Además se realizó un trata-

miento extra de seis horas a 600 °C y atmósfera de aire a presión atmosférica. Los resultados se compararon con los de la serie anterior y se evaluó este método de tratamiento.

Se decidió abandonar el uso de este sistema debido a los siguientes factores:

- Se encontró que los tratamientos pueden ser llevados a cabo a una mayor velocidad en aire a presión atmosférica, por lo que ya no fue necesario el uso de una atmósfera a menor presión.
- El tiempo necesario para que la cámara de vacío utilizada alcance una presión del orden de cientos de Pa puede ser de varias horas. Esto presenta una desventaja sustancial en términos de fabricación de las superficies estructuradas. Adicionalmente, la cantidad de gas utilizado para la realización de estos tratamientos puede disminuir su rentabilidad.

Estos puntos se discutirán a fondo en el capítulo 4.

### 3.2.2. Recocido a presión atmosférica

Una vez descartado el tratamiento térmico con atmósfera controlada, se decidió utilizar un horno tubular *Thermolyne Tube Furnace 21100* con rampa de calentamiento y temperatura controlables. La muestra se colocó sobre una varilla cilíndrica de cuarzo que se sostuvo con un soporte desde el exterior. De esta manera la posición de la muestra fue exactamente el centro del cilindro interior del horno, a algunos milímetros de distancia de un termopar encargado de monitorear la temperatura del mismo.

Dicho termopar está en comunicación con el control de temperatura del horno, por lo que es posible tener control en tiempo real de la temperatura. También es importante mencionar que el fabricante garantiza homogeneidad en la temperatura en la región central del cilindro, dentro de una longitud de aproximadamente 5cm. Estas dimensiones son mucho mayores que las de las muestras, por lo que se puede considerar que la temperatura fue uniforme en toda su superficie durante el tratamiento. Los extremos del tubo se taparon con fibra de carbono para impedir el paso de corrientes de aire.

Cada muestra se pegó a la varilla de cuarzo utilizando pintura de grafito coloidal en isopropanol de la compañía *Electron Microscopy Sciences (CAT#12660)*. Esto permitió mantener el sustrato sobre la varilla durante el tratamiento y retirarlo fácilmente dejándolo caer en un recipiente después del mismo, ya que el isopropanol se evaporó rápidamente y el grafito seco restante fue muy sensible ante pequeños movimientos de la varilla.

Una vez finalizado su tratamiento térmico, la parte posterior de cada muestra se limpió con un algodón remojado en acetona y ambas caras del sustrato se soplaron con aire a presión. Posteriormente, cada muestra fue almacenada individualmente en un recipiente cerrado para ser después llevada al microscopio SEM.

Se realizaron tratamientos de calentamiento de temperatura ambiente a 300 °C a depósitos de oro por *sputtering* con espesores de 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, y 20 nm. La rampa de calentamiento fue de 10 °C/min. Estos experimentos tuvieron el objetivo principal de caracterizar

el tamaño de las estructuras obtenidas como función del espesor de la película inicial, además de identificar un espesor ‘crítico’ con el que es posible obtener nanoislas de oro, considerando tanto la rampa de calentamiento como la temperatura particular utilizada.

Adicionalmente se realizaron dos series de experimentos en las que se buscó estudiar la influencia de la duración de los tratamientos térmicos y de la temperatura de los mismos en las propiedades de las superficies estructuradas. En la primera serie se realizaron cuatro tratamientos térmicos en los que diferentes sustratos con depósitos de 10 nm de espesor se calentaron a 300 °C. El primero consistió únicamente en el calentamiento de temperatura ambiente a la temperatura objetivo. El segundo, tercero y cuarto permanecieron en la temperatura objetivo durante 3.5, 7.5 y 11.5 horas respectivamente. En la segunda serie de experimentos se realizaron tres tratamientos térmicos en los que se elevó la temperatura desde la temperatura ambiente hasta la diferentes temperaturas objetivo. Los tres tuvieron una duración de 30 minutos y mediante la variación de las rampas de calentamiento se alcanzaron temperaturas de 300 °C, 450 °C y 600 °C respectivamente.

### 3.3. Microscopía de las muestras

Todas las muestras se observaron en dos microscopios electrónicos de barrido: uno de ultra alta resolución *Hitachi S-5500* del Instituto de Energías Renovables de la UNAM; y otro de emisión de campo térmico, propiedad del Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Este segundo microscopio se utilizó como apoyo para observar las mismas muestras pero con una menor resolución.

Para obtener las imágenes se utilizó el microscopio *Hitachi* con un voltaje de aceleración de 3.0kV y se obtuvieron imágenes con 50 mil, 100 mil, 200 mil y 500 mil aumentos.

#### 3.3.1. Análisis de las micrografías

Una vez obtenidas las imágenes de microscopio, éstas se procesaron con un programa capaz de reconocer bordes y formas elípticas, calcular el tamaño en pixeles de los semiejes, etiquetar y numerar cada forma elíptica, y calcular el área de cada forma reconocida. Con este programa se obtuvieron los datos de área y diámetro de cada área reconocida, así como el número de figuras en cada imagen. Los detalles de cada paso del programa se describen a continuación y un ejemplo de cada paso del proceso se muestra en la figura 3.2

Estructura del programa:

1. **Filtro:** el primer paso antes de correr el algoritmo de reconocimiento de bordes y figuras fue aplicar un filtro a la imagen para facilitar la tarea de dicho algoritmo. Para ello se utilizó un filtro de *difusión anisotrópica*, que reduce el ruido de la imagen sin eliminar los bordes importantes [64].
2. **Umbralizado:** una vez que se eliminó el ruido de las imágenes, se utilizó el método

de Otsu [65] para definir un valor en escala de grises a partir del cual se discriminó el sustrato de las islas. Este método consiste en identificar la distribución de frecuencias de los valores de escala de grises de los píxeles de la imagen. Dado que en estas imágenes se tienen dos tipos de objetos -sustrato e islas-, la distribución de valores es bimodal. Posteriormente, el método de Otsu encuentra el valor umbral en escala de grises tal que la varianza de cada modo de la distribución sea mínima. Finalmente, a los píxeles con valores mayores a dicho umbral les asigna el 1 y a los píxeles con valores menores al umbral les asigna el cero.

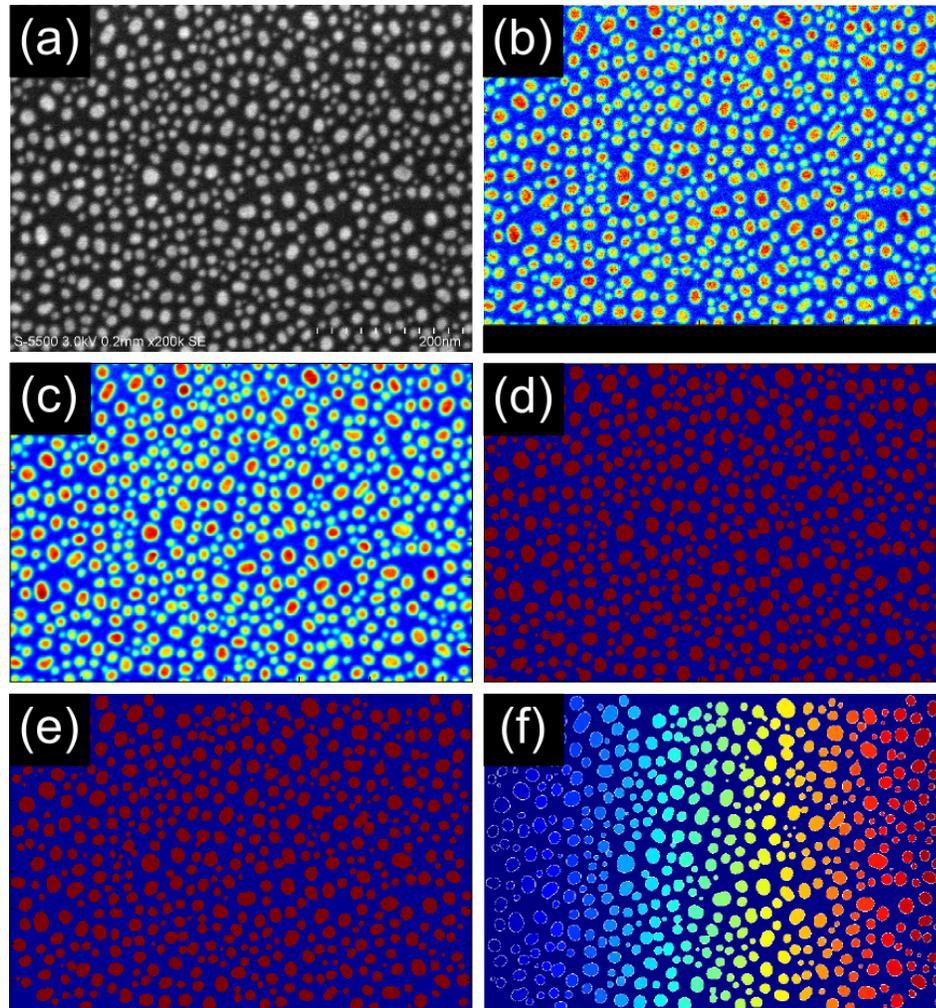


Figura 3.2: Imágenes resultantes de cada etapa del procesamiento de las imágenes de microscopio. (a) Imagen original en formato TIF. (b) Imagen original recortada y lista para ser procesada. (c) Imagen obtenida después de utilizar el filtro de difusión anisotrópica. (d) Imagen umbralizada. (e) Imagen sin objetos en los bordes. (h) Imagen final, etiquetada y caracterizada; la escala de color que se puede observar se debe al etiquetado y se representa de esa manera para facilitar el reconocimiento visual de las islas.

**3. Eliminación de objetos en los bordes:** si en una micrografía ‘umbralizada’ una de las islas se encuentra en un borde, el tamaño de dicha isla registrado por el programa será menor que el que realmente tiene. Para solucionar este problema se incluyó un

código encargado de eliminar los objetos que se encontraran en contacto con los bordes de la imagen. Esto aseguró que todas las islas consideradas realmente tuvieran el tamaño estimado.

4. **Reconocimiento, etiquetado y caracterización de las islas:** Una vez que las imágenes tienen píxeles con valores 0 o 1 y que se han eliminado los objetos en los bordes, el algoritmo reconoce los objetos elípticos, los etiqueta con un número y obtiene los valores de su área y sus ejes mayor y menor. Gracias a este algoritmo fue posible conocer el número de islas en cada micrografía y el tamaño de cada una de ellas.

Cabe señalar que la forma de las islas no es completamente circular sino elíptica. Por ello, el diámetro calculado a cada isla fue una aproximación realizada a partir del diámetro de un círculo cuya área fuera igual al área calculada a cada isla elíptica. Esta aproximación tuvo un error menor al 10% y se justifica en el siguiente capítulo junto con la presentación de los resultados.

Una vez obtenidos los datos deseados, estos se escalaron mediante la conversión de píxeles a nanómetros que se puede calcular de cada imagen graduada. Posteriormente se graficó la distribución de frecuencias de tamaño de isla para todas las imágenes obtenidas y se ajustó con una distribución Normal. De dicho ajuste se obtuvo el diámetro promedio de las islas y su desviación estándar y se estudió la variación de estos valores contra los parámetros variados en los experimentos. Es importante mencionar que en el capítulo dos se mencionó que el tamaño de las islas normalmente se ajusta con funciones de distribución Log-Normal [20]. Sin embargo, dicho ajuste se realiza al área de las islas por depender del cuadrado del radio de las mismas, mientras que tanto el radio como el diámetro de las islas se deben ajustar por una distribución Normal [66].

Adicionalmente se calculó la excentricidad de cada isla identificada y a partir del mismo análisis estadístico realizado para los diámetros se estudió su variación contra los parámetros variados en los experimentos.

Finalmente, en cada micrografía observada se calculó el número promedio de islas por unidad de superficie y la fracción de área cubierta por las mismas para después estudiar sus variaciones en los diferentes experimentos realizados.

## 4

# Resultados y Discusión

En este capítulo se revisan los resultados de esta investigación al tiempo que se realiza la discusión de los mismos. Esta integración tiene el objetivo de que el lector tenga un mayor entendimiento de las implicaciones de los resultados obtenidos, de la evolución de la metodología y de los problemas abiertos que dejó este trabajo.

La presentación de los resultados se ha dividido en tres secciones, de acuerdo con el orden de presentación de los objetivos planteados al inicio de esta tesis. En la primera sección se presentan los resultados relativos a la caracterización del sistema de depósito de películas delgadas por *PLD*, en la segunda se presentan aquéllos relativos al recocido con horno en atmósfera controlada y, finalmente, en la tercera sección se presentan los resultados relativos a la caracterización de la influencia del espesor inicial de las películas depositadas en el tamaño de las estructuras obtenidas.

### 4.1. Depósito de películas delgadas por ablación láser

Como se mencionó en el capítulo uno, el primer objetivo particular de este trabajo fue la caracterización del sistema de depósito por *PLD* con el fin de obtener películas delgadas con la mayor homogeneidad posible. Asimismo, en el capítulo dos se comentó que uno de los principales problemas para alcanzar dicho objetivo es la formación de gotas en las películas delgadas. Estas gotas se deben a inhomogeneidades en la superficie del blanco y se pueden reducir mediante la variación de la atmósfera, la distancia entre blanco y objetivo, y la fluencia del láser.

Ya que en el sistema de depósito utilizado se contaba con una estimación previa de la optimización de la distancia y entre el blanco y el sustrato, ésta se fijó en 61 mm. Como se mencionó en el capítulo tres, el estudio en torno al objetivo en cuestión consistió en dos series de experimentos: en la primera se estudio la influencia de la atmósfera del depósito y en la segunda la influencia de la variación de la fluencia del láser, como se muestra a continuación.

#### 4.1.1. Estudio con diferentes atmósferas

En la figura 4.1 se muestran micrografías de las tres diferentes muestras elaboradas en esta etapa experimental. En dichas imágenes se pueden observar dos tipos de inhomogeneidades. El primer tipo son zonas más claras que el resto de la película. Estas zonas, generalmente círculos, son las gotas formadas durante el proceso de depósito, y son las estructuras que se buscó eliminar.

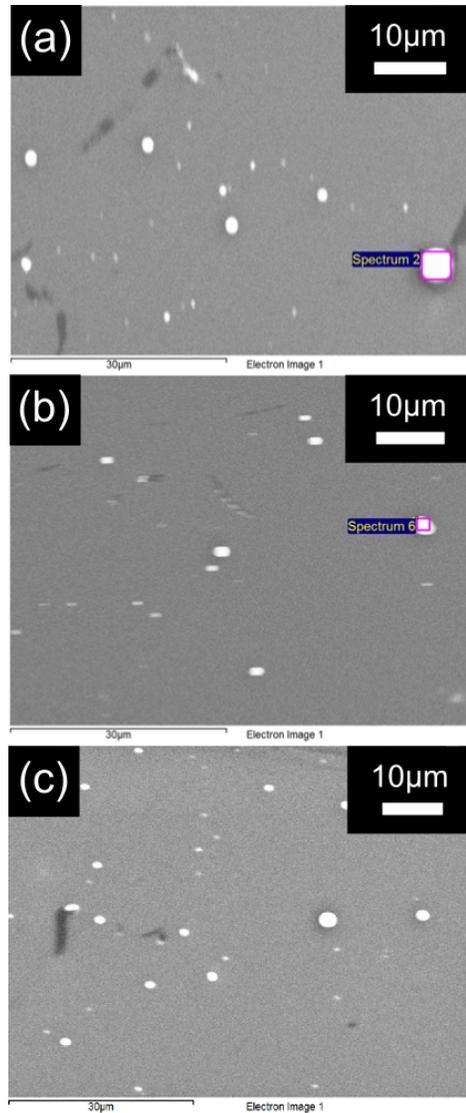


Figura 4.1: Variación en la homogeneidad de los depósitos por ablación láser al cambiar la atmósfera del depósito. (a) Depósito en vacío. (b) Depósito en atmósfera de argón a 6.67 Pa. (c) Depósito en atmósfera de argón a 13.33 Pa. Los recuadros indican las zonas en las que se realizó análisis de composición por la técnica de *EDS*.

El otro tipo de inhomogeneidades son zonas más oscuras en la micrografía de las películas. Estas zonas son rayaduras en la superficie, es decir, sectores de la película en los que algún

borde externo arrastró material en algún momento posterior al tratamiento. Estas inhomogeneidades se debieron al método de almacenamiento de las muestras utilizado en ese momento, que consistió en bolsas de plástico selladas herméticamente. Estas impurezas no se tomaron en cuenta para el análisis de la superficie debido a que son completamente ajenas al proceso de depósito y se pueden evitar cambiando el método de almacenamiento.

Por último, en las dos primeras micrografías mostradas se pueden observar recuadros sobre las gotas de mayor tamaño. Éstos se utilizaron como referencia para la realización de un análisis de composición de dichas impurezas por la técnica de *EDS* [67]. Dicho análisis se realizó con el objetivo de verificar si las impurezas observadas realmente estaban compuestas por el mismo material que la película, pues pudo haberse tratado de contaminación ajena al depósito. Después del análisis se comprobó que efectivamente las impurezas eran gotas de oro en la película.

Sin embargo, en relación al análisis de interés para esta sección no se observó una diferencia sustancial entre los diferentes depósitos; las tres muestras presentaron formación de gotas con diámetros del orden de micras. Adicionalmente, tampoco se observó una diferencia sustancial en el número de gotas formadas en la película.

Por otro lado, una observación importante que se puede realizar a partir de la serie de micrografías mostrada es que en todas ellas la película es homogénea fuera de las zonas en donde se tienen impurezas de gran tamaño. Esta observación fue importante para continuar con el siguiente paso en las pruebas de concepto realizadas en esta etapa, pues al lograr eliminar las impurezas presentes en la película mediante otro método se tendrían muestras con la homogeneidad deseada.

Después de este análisis cualitativo y al encontrar una diferencia apreciable entre las muestras, se decidió fijar la presión de la atmósfera de argón en el valor intermedio utilizado, 6.67 Pa -correspondiente a las condiciones atmosféricas del depósito de la figura 4.1(b)- y continuar con la siguiente etapa del estudio.

#### 4.1.2. Estudio con disminución de la fluencia

Una vez fijadas las condiciones atmosféricas de los depósitos se disminuyó la fluencia del láser con el objetivo de eliminar la formación de gotas en el depósito. Mientras que en la serie de experimentos anterior se utilizó una fluencia de  $5.021 \pm 0.094 \text{ J/cm}^2$ , en los experimentos relativos a esta subsección se redujo este valor a  $2.602 \pm 0.015 \text{ J/cm}^2$ , es decir, se redujo prácticamente a la mitad. Esto se logró mediante el desplazamiento de la lente exterior a la cámara de vacío a una posición más alejada de su distancia focal, de manera que el área de interacción con el blanco aumentó mientras que la energía de los pulsos se mantuvo constante.

En esta serie de experimentos se varió el número de pulsos en cada depósito aumentando el tiempo de duración del mismo, considerando que un mayor número de pulsos en el blanco ocasiona inhomogeneidades que también pueden llevar a la formación de gotas.

En la figura 4.2 se muestran las micrografías de las tres muestras más significativas de

este análisis: la de menor número de pulsos, una intermedia y la de mayor número de pulsos. En ellas se puede observar que en esta serie de experimentos tampoco se logró el objetivo de eliminar la formación de gotas en las superficies depositadas.

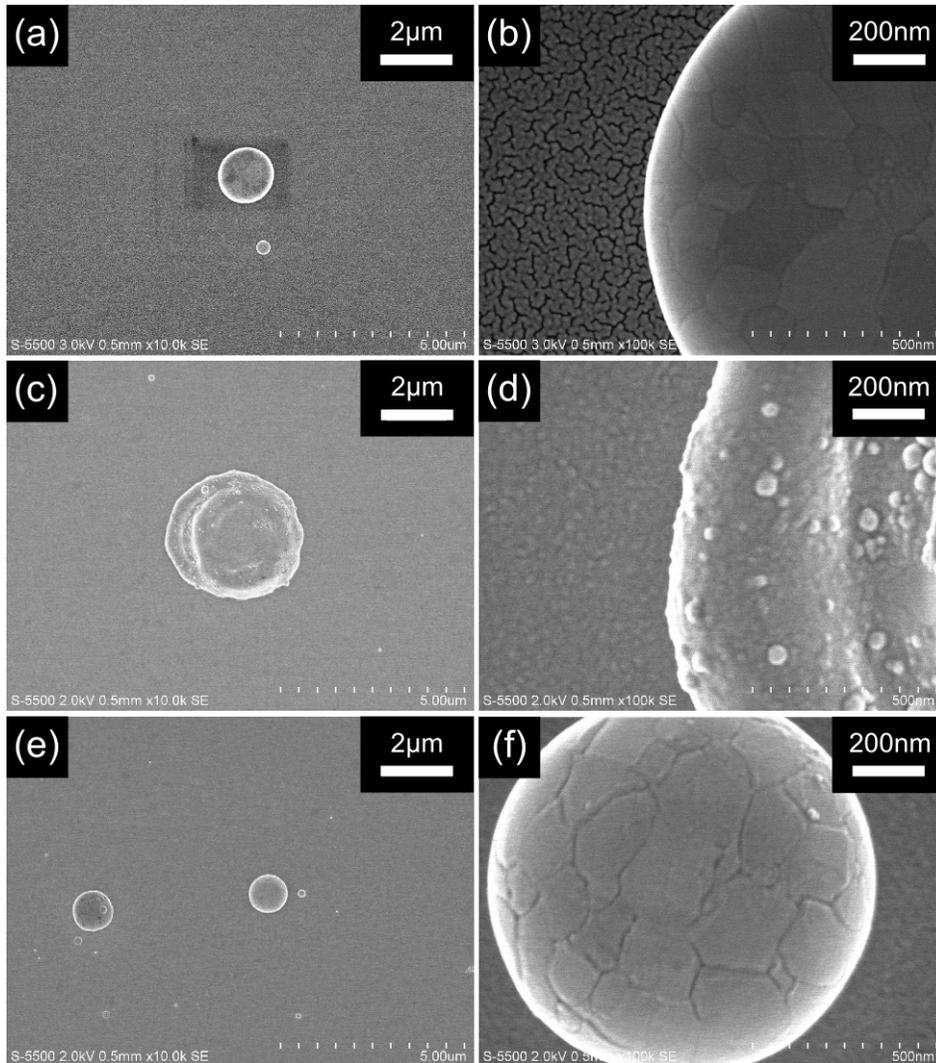


Figura 4.2: Micrografías de las muestras fabricadas con 6000 pulsos (a y b), 24000 pulsos (c y d) y 48000 pulsos (e y f). Las micrografías de la columna de la izquierda se obtuvieron con 10 mil aumentos y las de la derecha con 100 mil. Los círculos observados son gotas y el fondo es la película homogénea. En (b) y en (f) se pueden observar diferentes dominios dentro de las gotas.

Sin embargo, otra observación que es importante notar es que, tal como en la serie de experimentos anterior, la película delgada tiene una homogeneidad considerablemente alta fuera de las zonas en las que se formaron gotas. Si se observa el ‘fondo’ de las micrografías, se notará que éste está compuesto esencialmente por pequeños granos de tamaños similares. Estos son aquéllos que forman las películas delgadas con inhomogeneidades de energía superficial y que dan lugar a la formación de islas durante el recocido.

Por otro lado, en la figura 4.2(a) se puede notar, en la zona exterior a la gota, que en la película se han formado estructuras correspondientes al proceso de crecimiento tipo Volmer-Weber. Éstas se encuentran en una etapa intermedia entre la formación de islas y la homogeneización de la superficie. En ella se observan pequeños canales entre los granos que se comienzan a unir por el depósito de material, formando una especie de ‘película agrietada’. En cambio, en las figuras 4.2(d,f) se puede observar que las grietas en la película han desaparecido, siendo sustituidas por una superficie más homogénea compuesta de granos. Aunque no se procedió a la caracterización del espesor de estas películas debido a que no se logró eliminar completamente la formación de gotas, la etapa de crecimiento de la película delgada sugiere un espesor menor 10 nm. Sin embargo, para verificar esta estimación sería necesario un estudio enfocado al proceso de formación de estas películas.

Adicionalmente, en las micrografías 4.2(a,f) se puede observar que en la zona interior de las gotas depositadas se observan dominios de diferentes tamaños, mientras que esta fragmentación no se aprecia de manera clara en la gota de la figura 4.2(d). Estas observaciones podrían dar pie a un estudio posterior acerca de las propiedades de las gotas formadas en el método de *PLD*.

La homogeneidad de la película delgada fuera de las zonas impactadas por las gotas es importante para un estudio posterior, pues, como se mencionó en la sección 2.1.3, existen más métodos por los que se puede reducir la formación de gotas en la superficie una vez alcanzada la homogeneidad deseada en el resto de la película, como la variación de la posición angular del sustrato. Sin embargo, después de esta serie de experimentos se determinó interrumpir la caracterización del sistema de depósito. Esto se debió a que el tiempo requerido para llevar a cabo dicha caracterización misma interferiría con el objetivo principal de este trabajo, que fue la caracterización del proceso de estructuración de las películas delgadas mediante el tratamiento de recocido.

## 4.2. Tratamiento de películas delgadas con atmósfera controlada

Una vez que se determinó realizar tratamientos térmicos únicamente a películas delgadas depositadas por *sputtering* en un equipo comercial, se identificaron como factores de interés preliminares la atmósfera del tratamiento, la temperatura y el tiempo de duración del mismo. En este estudio preliminar se decidió trabajar únicamente con las películas delgadas de mayor espesor, de manera que fuera posible identificar todas las etapas del proceso de formación de las películas delgadas.

Los resultados correspondientes a esta sección también se presentarán en dos partes. En la primera se mostrarán aquéllos relativos a la serie de experimentos cuyo objetivo fue identificar la influencia de la atmósfera de depósito en la fabricación de la película delgada, mientras que en la segunda etapa se identificó la influencia tanto de la temperatura como del tiempo de

tratamiento.

#### 4.2.1. Influencia de la atmósfera en el proceso de reducción de adherencia

En el capítulo dos se mencionó que la energía superficial de las películas delgadas es determinante para la reestructuración de una superficie sometida a esfuerzos. A su vez, la composición del medio en el que la película se encuentre inmersa es determinante para la energía superficial de las películas. Sin embargo, el cálculo de dicha variable puede no ser tan simple cuando se trata de superficies complejas o con un gran número de inhomogeneidades. Por ese motivo, en este trabajo se realizó un análisis experimental y cualitativo de esta relación.

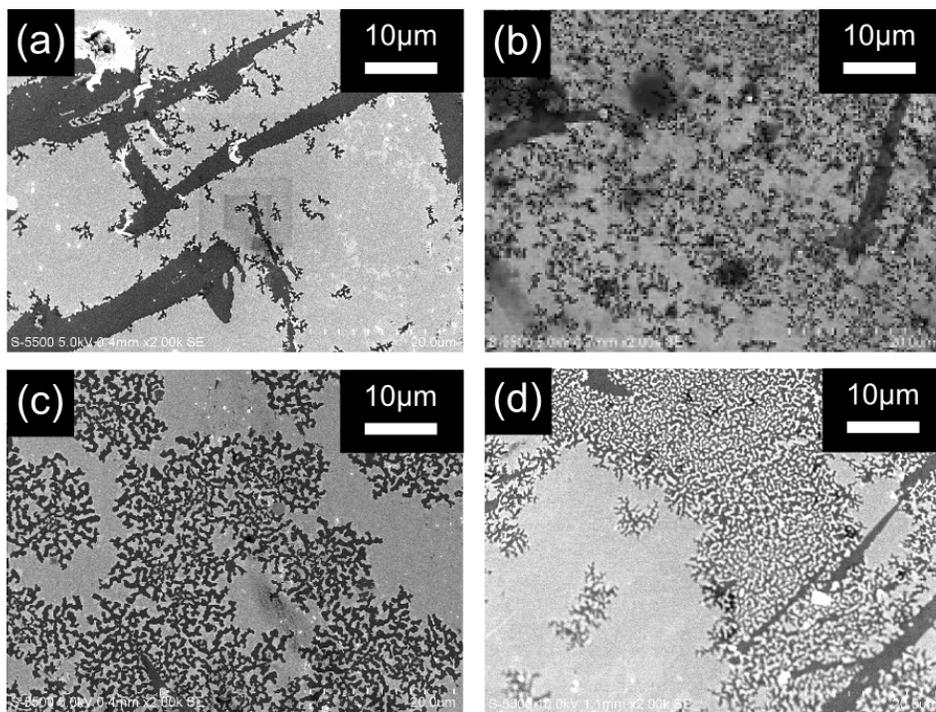


Figura 4.3: Películas delgadas de oro de espesor original de 20 nm después de tratamientos térmicos de una hora a 400 °C en atmósferas de (a) aire a 0.36 mPa ( $\sim$ vacío) y de argón a (b) 1.33 Pa, (c) 182.65 Pa y (d) 1.826 kPa.

Para este análisis se realizaron varios tratamientos térmicos en los que se fijaron el espesor de las películas, el tiempo de tratamiento y la temperatura del mismo en 20 nm, una hora y 400 °C, respectivamente. Las atmósferas utilizadas fueron de argón a 1.33 Pa, 13.33 Pa, 182.65 Pa y 1.826 kPa de presión por un lado, y de aire a 0.36 mPa ( $\sim$ vacío), 13.33 Pa y presión atmosférica por el otro. El uso de atmósferas de aire en los valores más altos de la presión se debió principalmente a dos factores: el primero fue la evaluación de la posibilidad de llevar a cabo los tratamientos térmicos en una atmósfera no controlada, en particular con tal de verificar si el depósito de oro se oxidaba en una atmósfera de aire; el segundo factor fue la cantidad de gas necesaria para llenar la cámara de vacío hasta las presiones deseadas,

ya que el tiempo de llenado podía llegar a varias horas. Así pues, se optó por realizar los tratamientos con presiones mayores en una atmósfera de aire.

En las series de figuras 4.3 y 4.4 se muestran las micrográficas más representativas de esta serie de experimentos. En las primeras se muestran los depósitos tratados en vacío y en atmósfera de argón, mientras que en las segundas se muestran los depósitos tratados en atmósfera de aire.

El resultado más evidente que puede observarse en estas series de micrográficas es que el aumento en la presión de la atmósfera facilita el proceso de reducción de la adherencia de la película delgada, pues de la figura 4.3(a) a 4.3(d) se observa que el número de grietas en la película aumenta hasta formar estructuras semejantes a fractales en la última figura. De la misma manera, en las figuras 4.4(a) y (b) se puede observar que el aumento en la presión facilita que la película se fragmente. En consecuencia se puede inferir que el aumento en la presión de la atmósfera del tratamiento incrementa la energía superficial de la película, incrementando la posibilidad del crecimiento de los agujeros existentes y de la generación de nuevos de ellos, así como la facilidad con la que ocurre el desprendimiento de la película.

Por otro lado, si se comparan las dos series de figuras se puede observar un mayor número de grietas en las películas de la serie 4.4 que en las de la serie 4.3. Sin embargo, debe señalarse que estos resultados no pueden ser concluyentes al hablar de la influencia de la composición de atmósfera en la energía superficial de las películas ya que los tratamientos en atmósfera de aire se llevaron a cabo a presiones mayores. A pesar de ello, algunos trabajos previos [27, 29] han reportado que la presencia de oxígeno favorece el proceso de reducción de adherencia de las películas y en un trabajo posterior se podría desarrollar un estudio enfocado en este punto.

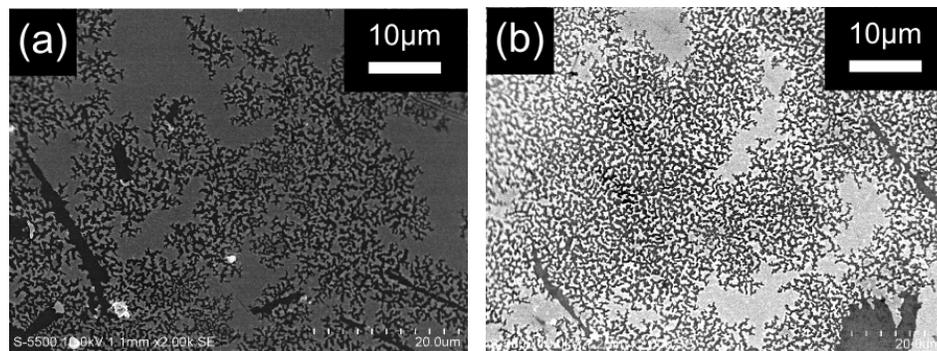


Figura 4.4: Películas delgadas de oro de espesor original de 20 nm después de tratamientos térmicos de una hora a 400 °C en atmósferas de aire a (a) 13.33 kPa y (b) presión atmosférica.

Finalmente, un resultado importante para esta parte del trabajo fue que no se observó que se formaran óxidos en los tratamientos con atmósfera de aire. Para ello se realizó un análisis de composición por la técnica *EDS*. Este resultado, aunado al hecho de que una mayor presión de la atmósfera favorece la estructuración, dio pie a la implementación de esta técnica en dispositivos que carecen de atmósfera controlada.

#### 4.2.2. Influencia de la temperatura y del tiempo de tratamiento

Para tener un panorama más amplio de la influencia de los factores que rigen el proceso de reducción de adherencia de películas delgadas, una vez estudiada la influencia de la atmósfera del tratamiento se estudió también la influencia conjunta de la temperatura y la duración del mismo.

En esta serie sólo se realizaron tres experimentos con tres diferentes condiciones de presión: 0.36 mPa, 13.33 kPa y presión atmosférica. La duración del tratamiento se extendió a tres horas y la temperatura se elevó a 500 °C. Cabe señalar que ya sólo se utilizó atmósfera de aire en estos tratamientos.

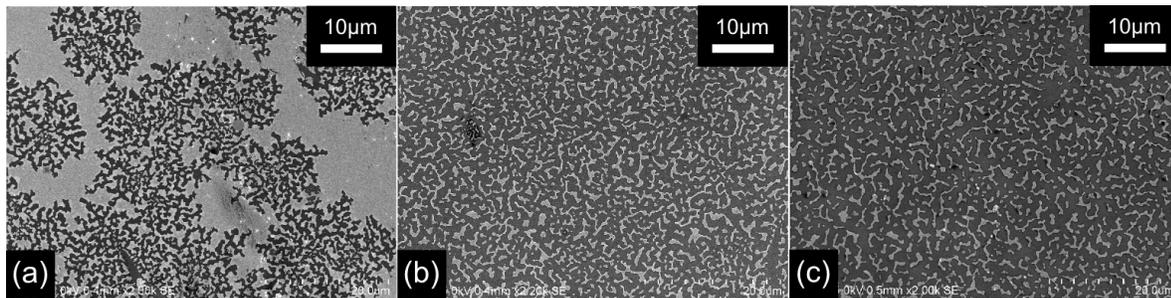


Figura 4.5: Películas delgadas de oro de espesor original de 20 nm después de tratamientos térmicos de tres horas a 500 °C en atmósferas de aire a (a) 0.36 mPa, (b) 13.33 kPa y (c) presión atmosférica.

En la figura 4.5 se observan micrografías de las películas obtenidas mediante estos tratamientos. Como primera observación, una vez más es clara la influencia de la presión atmosférica, pues se puede notar que la fracción de superficie expuesta del sustrato aumenta con la presión de la atmósfera. Más aún, se puede ver que de la figura 4.5(a) a la 4.5(c) la película pasa de una fase entre el crecimiento de agujeros y la formación de estructuras tipo fibra en (a) a una fase en la que sólo se observan estructuras tipo fibra en (b), para posteriormente alcanzar una fase en la que las fibras se han desprendido y la fase de formación de islas está empezando en (c).

Por otro lado, en la misma serie de figuras se puede observar la naturaleza aleatoria del fenómeno de reducción de la adherencia, que se hereda de la naturaleza aleatoria del crecimiento de las películas y se refleja en las orientaciones de las estructuras formadas en cada etapa del proceso.

Si ahora se comparan las tres figuras de la serie 4.5 con las figuras 4.3 (a), 4.4 (a) y 4.4 (b), se puede observar que tanto la temperatura como la duración del tratamiento favorecen la estructuración de las películas, pues películas de espesores iguales tratadas en atmósferas iguales pero con tiempos de tratamiento más largos y temperaturas más altas muestran etapas más avanzadas en el proceso de reducción de adherencia. Estos resultados son completamente acordes con el tratamiento teórico del capítulo dos y condujeron a la obtención de la superficie nanoestructurada de la figura 4.6:

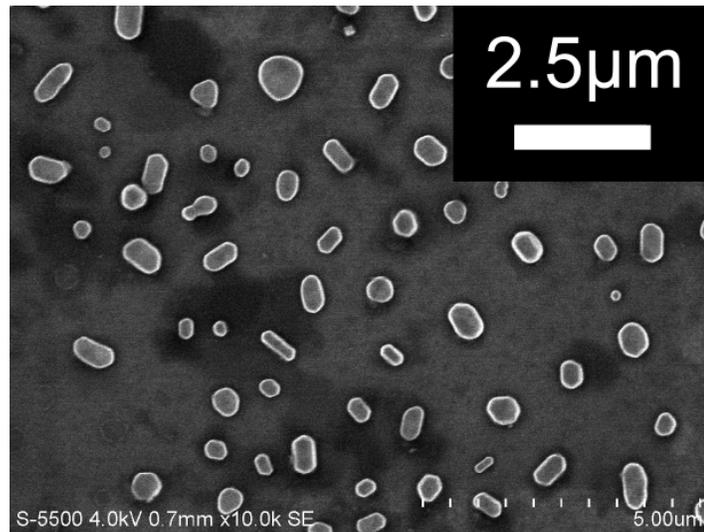


Figura 4.6: Película delgada de oro de espesor original de 20 nm después de un tratamiento térmico de seis horas a 600 °C en atmósfera de aire a presión atmosférica.

en ella se muestra la primera superficie nanoestructurada obtenida en este proyecto. Para obtenerla se decidió elevar las condiciones de temperatura y duración del depósito a valores tales que se asegurara la obtención de la superficie deseada, que fueron seis horas de tratamiento a 600 °C. Por otro lado, en esta figura se puede observar que el tamaño de las islas es de aproximadamente 500 nm. Como se mencionó en el capítulo dos, según la ecuación 2.2.2 las nanoislas obtenidas en este proceso tienden a estar separadas por distancias  $d = 2\sqrt{2}\pi r_R$  en su configuración final de equilibrio. Por otro lado, para las aplicaciones que son el objetivo de este estudio, es decir, las técnicas de espectroscopia basadas en resonancia de plasmones, se ha observado que los mejores sustratos son aquellos en los que las partículas están separadas algunas décimas de nanómetros o menos [4, 5]. Por lo tanto, para las aplicaciones objetivo se requieren sustratos con islas más pequeñas y con menor separación entre ellas. Sin embargo, la importancia de esta superficie radica en que sirvió como punto de partida para el estudio que se detalla en la siguiente sección, en el que se analiza el factor más influyente en las propiedades de las estructuras obtenidas mediante reducción de adherencia de películas delgadas: el espesor de las mismas.

### 4.3. Tratamiento de películas delgadas a presión atmosférica

En esta sección se presentan los resultados relativos al objetivo fundamental de este trabajo, que es la obtención y caracterización de las superficies estructuradas. Los experimentos relativos a esta etapa consistieron en someter varias películas delgadas de diferentes espesores a los mismos tratamientos térmicos. Todas estas películas fueron depositadas por *sputtering* en un dispositivo comercial, como se describió en el capítulo tres.

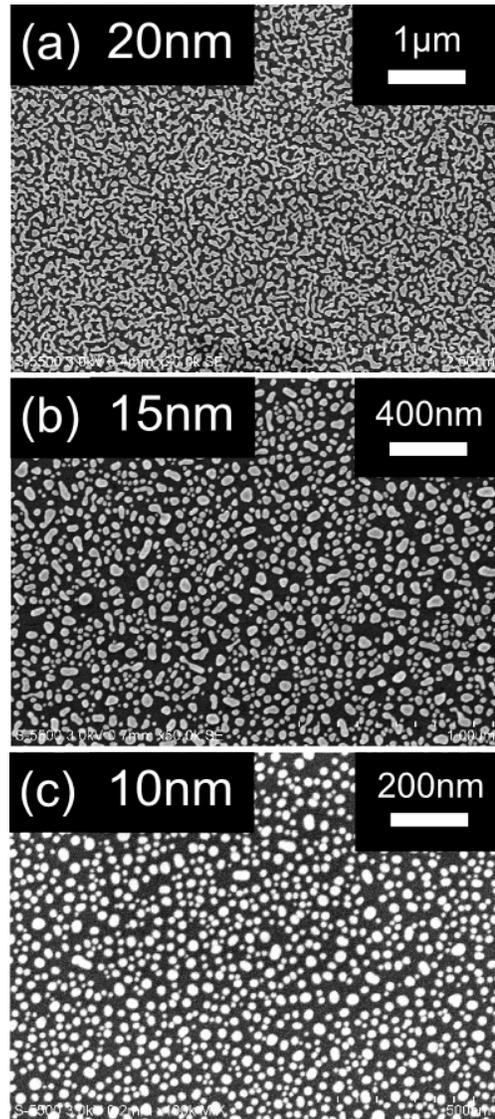


Figura 4.7: Formación de nanoislas en películas delgadas de diferentes espesores mediante reducción de adherencia. Las tres películas fueron sometidas al mismo tratamiento térmico. La duración del mismo fue de 30 minutos, en los que la temperatura se elevó desde la temperatura ambiente hasta 300 °C. (a-c) Micrografías correspondientes a las películas con espesores de 20 nm (a), 15 nm (b) y 10 nm (c). Las escalas se han variado a propósito con fines ilustrativos de dicho proceso. En (a) se observan estructuras tipo ‘fibra’, en (b) se observa que la mayoría de las fibras se han desprendido en islas debido a su inestabilidad y en (c) sólo se observan estructuras convexas.

El primer resultado notable obtenido en esta serie de experimentos fue la posibilidad de observar las diferentes etapas finales del proceso de reducción de adherencia de las películas delgadas. Éstas se ilustran en la figura 4.7(a-c), en la que se han variado las escalas con fines ilustrativos. Todas las películas mostradas en esa serie de figuras se sometieron al mismo tratamiento térmico, mismo que consistió en el calentamiento desde la temperatura ambiente ( $\sim 25$  °C) hasta 300 °C en 30 minutos. En esta comparación se ha aprovechado el hecho de

que el tiempo de estructuración de las películas aumenta con el espesor de las mismas. Se puede observar que en la película de mayor espesor (Figura 4.7(a)) no se llegaron a formar islas, sino que la película detuvo su estructuración en la etapa de formación de estructuras en forma de fibras. En la película de 15 nm (Figura 4.7(b)) se observa la separación de las fibras en estructuras más pequeñas, sin embargo aún se pueden observar formas cóncavas que no han alcanzado la geometría de mínima energía superficial. En cambio, se puede observar que en la película de 10 nm (Figura 4.7(c)) todas las estructuras presentes son convexas y de formas aproximadamente circulares. Las tres etapas mencionadas comprenden la última fase del proceso de estructuración.

Cabe recalcar que un análisis más adecuado para las etapas de formación de las islas debe realizarse utilizando películas de los mismos espesores y variando el tiempo del tratamiento térmico, sin embargo esta serie de experimentos tuvo como objetivo la determinación de un espesor ‘umbral’ para las películas sometidas a este tratamiento. El valor encontrado para este espesor fue de 10 nm y fue tal que en las películas de espesores menores o iguales se logró obtener únicamente estructuras convexas, mientras que en las de espesores mayores se observó la presencia de estructuras tipo fibra o con formas cóncavas.

Una vez identificados los sustratos con los que se pudo obtener las estructuras deseadas, se tomó en cuenta que el proceso de formación de las mismas hereda la naturaleza aleatoria del método de depósito utilizado. Esto repercute en el hecho de que mediante este método no es posible obtener nanoislas tales que el 100% de ellas tenga las mismas dimensiones; consecuentemente, sus propiedades fueron estimadas de manera estadística. Para ello se utilizó el algoritmo descrito en el capítulo tres para obtener el número de nanoislas por micrografía y el área de cada una de ellas. Posteriormente se asumió a cada una de ellas como un círculo y se calculó su diámetro a partir del área medida por el programa. Esta aproximación se realizó con el fin de establecer el diámetro como un único parámetro para el tamaño de las islas. Como fundamento para esta aproximación, en cada análisis se calculó la diferencia promedio entre el diámetro calculado en cada aproximación y los ejes de las elipses calculados en el procesamiento de las imágenes. Esta diferencia promedio fue menor al 10% del valor del diámetro promedio obtenido para cada muestra.

Una vez obtenido el diámetro de cada isla se graficaron los histogramas de las distribuciones de tamaños de cada muestra y se ajustaron a una distribución Normal, ya que el tamaño de las islas está determinado por factores aleatorios e independientes, como el tamaño de los granos y la formación de agujeros en la película.

Una vez realizados los ajustes se obtuvieron la media y la desviación estándar de la distribución, que fueron los factores en torno a los cuales se realizó el estudio estadístico. Este procedimiento sólo se aplicó a aquellas muestras en las que se observó la formación de nanoislas, es decir, a las superficies estructuradas a partir de películas de 5 nm, 7.5 nm y 10 nm.

#### 4.3.1. Influencia del espesor de la película delgada en las nanoestructuras obtenidas

Como se mencionó en el capítulo dos, al someter las películas delgadas metálicas a un tratamiento térmico en el que éstas adquieren la energía suficiente como para salir de su estado metaestable y reestructurarse. Durante este proceso, el material del que estaba conformada la película tiende a formar islas en la superficie del sustrato.

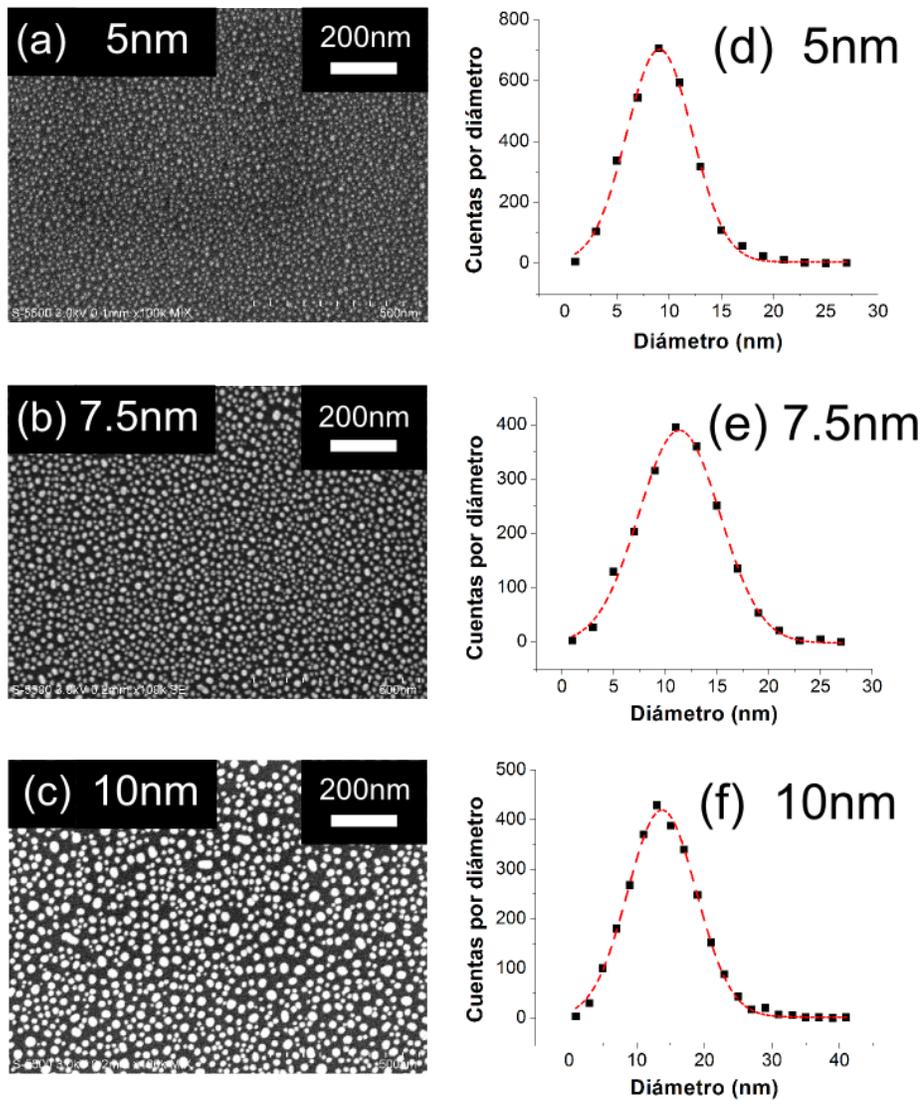


Figura 4.8: (a-c) Micrografías de las muestras con espesores de 5 nm (a), 7.5 nm (b) y 10 nm (c) sometidas a un tratamiento térmico de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 300 °C en 30 minutos. (d-f) Distribuciones estadísticas de los diámetros de las islas observadas en cada micrografa. Los histogramas de frecuencias por diámetro (cuadrados negros) se ajustaron con la función de distribución Normal (línea punteada).

En dicho capítulo también se mencionó que el factor más influyente en la geometría de las islas formadas es el espesor de la película inicial, pues éste determina tanto las dimensiones

máximas que pueden alcanzar los granos que crecen durante el tratamiento como la densidad de los agujeros que se pueden formar en la película.

Con base en la importancia de dicha influencia, y ya que en el análisis estadístico de estas estructuras se ha escogido como parámetro de interés el diámetro de las mismas, el primer parámetro estadístico con el que se tratará a continuación es su diámetro promedio.

### **Relación entre el espesor de la película y el diámetro de las islas**

En la figura 4.8(a-c) se muestran micrografías de muestras correspondientes a los tres espesores utilizados. Junto a dichas micrografías se muestran también las distribuciones estadísticas relativas a cada muestra (Figura 4.8(d-f)). Cabe señalar que el factor  $R^2$  de los ajustes tuvo un valor mayor a 0.990 en todos los casos analizados.

La primera observación que se puede realizar a partir de la figura 4.8 es que el diámetro de las islas formadas aumenta con el espesor de la película. Esto es acorde con la descripción teórica realizada en el capítulo dos, en la que se señala que el tamaño de las islas está fuertemente determinado por las dimensiones máximas que puedan alcanzar los granos durante el calentamiento, ya que dicho tamaño máximo es proporcional al espesor de la película (ver ecuaciones 2.15 y 2.16).

Esta tendencia se muestra de manera más clara en la figura 4.9(a), en la que se ha graficado el diámetro promedio de las islas en función del espesor inicial de la película utilizada para obtenerlas. En esta gráfica se ha realizado un ajuste lineal con el único fin de señalar la tendencia de la dependencia del diámetro de las islas en el espesor de la película, pues aunque el ajuste tuvo un factor  $R^2 = 0.9997$ , es claro que este estudio se debe extender a espesores mayores para determinar de una manera más precisa la relación entre estos dos parámetros. Sin embargo, esta gráfica establece un punto de partida para la futura caracterización del método para películas más gruesas que las utilizadas.

En la misma figura 4.9(a) se puede notar otra tendencia importante, que fue consistente en todas las micrografías. Ésta es que la desviación estándar de la distribución utilizada para el ajuste, representada por las barras de error en la gráfica, aumentó con el espesor de la película. Este resultado está directamente involucrado con el hecho de que a mayor espesor, mayor es el número de factores involucrados en el proceso, como lo es el cambio de tener un crecimiento de grano puramente bidimensional en la película muy delgada a que este crecimiento se vuelva tridimensional, con posibilidad de tener columnas de granos apilados en una película suficientemente gruesa.

Por otro lado, en una película de mayor espesor, el tiempo necesario para alcanzar la fase de desprendimiento de la película en estructuras tipo fibra es mayor, de modo que no sólo los agujeros existentes tienen más tiempo para crecer antes de que la película se fragmente, sino que además la probabilidad de que se formen agujeros de diferentes tamaños en la película también es mayor. Este conjunto de nuevas posibilidades al que se da paso en las películas de mayores espesores ocasiona que la distribución de tamaños de las estructuras finales se

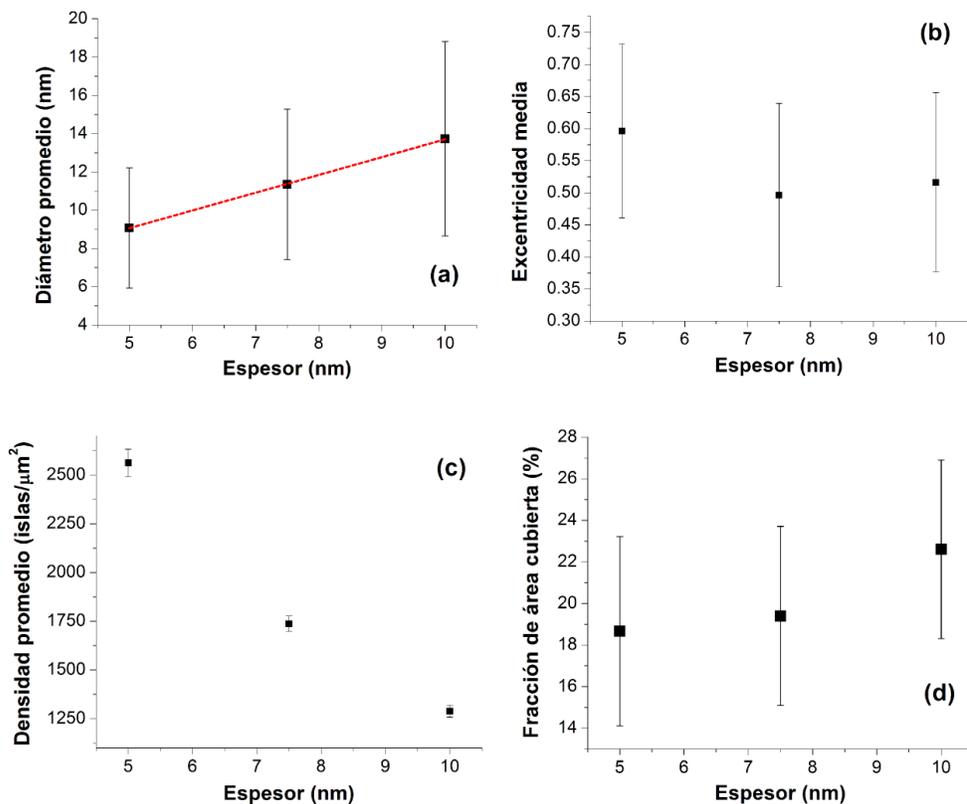


Figura 4.9: (a y b) Gráficas del diámetro promedio (a) y de la excentricidad media (b) de las islas obtenidas contra el espesor de la película inicial. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de las distribuciones utilizadas para el ajuste. (c) Gráfica de la densidad promedio de islas en el sustrato contra el espesor de la película inicial. Las barras de error se obtuvieron de la desviación estándar de los datos obtenidos en diferentes micrografías de la misma muestra. (d) Gráfica de la fracción de área del sustrato cubierta por las islas contra el espesor de la película inicial. Las barras de error se obtuvieron al propagar el error en la medición del área de cada isla.

ensanche.

Como se mencionó con anterioridad, para este análisis se aproximó a cada isla como un círculo a partir del valor del área calculado por el programa. Sin embargo, haciendo uso de los valores de los ejes mayor y menor -obtenidos por el programa utilizado- de las islas analizadas en cada micrografía, se calculó el valor de la excentricidad de cada isla y se realizó un análisis estadístico igual que el realizado para el valor de los diámetros.

Los resultados de este análisis estadístico se muestran en la figura 4.9(b), en la que se ha graficado la excentricidad promedio de las islas contra el espesor de la película inicial. Sin embargo, no fue posible observar una tendencia en la relación entre estos valores.

Por otro lado, en la figura 4.9(c) se muestra la gráfica de la densidad promedio de islas en función del espesor de la película inicial. En ella se puede observar que dicha densidad decrece al aumentar el espesor de la película. Esto se debe a que, como se mencionó en la ecuación 2.2.2, el la separación entre las islas en su estado final de equilibrio es proporcional

al diámetro de las estructuras cilíndricas tipo fibra y éste a su vez aumenta con el espesor de la película. Este hecho, combinado con el aumento del diámetro de las islas en función del espesor de la película, ocasiona que el número de islas por fracción de superficie sea menor para los espesores de película mayores.

Finalmente, en la figura 4.9(d) se muestra la relación entre la fracción de área del sustrato cubierta por las islas y el espesor de la película inicial. Las barras de error se obtuvieron al propagar el error en la medición del área de cada isla. Su magnitud, comparable a la del valor obtenido, se debe a que el límite de resolución del microscopio (0.8 nm) fue comparable al diámetro de las islas. Sin embargo, se puede observar una tendencia creciente en la fracción de superficie cubierta por las islas conforme aumenta el espesor de la película. Esta tendencia debe analizarse con cuidado, pues en el proceso de formación no sólo influye esta última variable sino también el tiempo del tratamiento.

Recordando la descripción teórica del capítulo dos, al promover el fenómeno de difusión en la película delgada ésta tiende a descomponerse en islas semiesféricas debido a que esta forma geométrica minimiza la energía superficial de la película al minimizar la razón área/volumen. Esto ocasiona que la superficie de la película se reduzca a costa del aumento en el espesor de las zonas en las que aún haya material.

Por otro lado, el tiempo que transcurre entre el momento en el que la película termina de desprenderse y el momento en el que todas las nanoestructuras han minimizado su energía superficial aumenta con el espesor de la película, pues la cantidad de material que se debe desplazar por difusión también aumenta. Por ello, es posible que en las superficies estudiadas que tuvieron un mayor espesor las estructuras no hayan finalizado el proceso de minimización de su energía superficial y su tamaño haya sido mayor del que alcanzarían las estructuras finales. Consecuentemente, para poder elaborar una interpretación más certera del significado de los resultados de la figura 4.9(d), es necesario un estudio de la influencia del tiempo de tratamiento en las variables de interés, como se realiza en la siguiente subsección.

#### 4.3.2. Influencia del tiempo de tratamiento en las nanoestructuras obtenidas

A continuación se muestra el análisis realizado en torno a la influencia de la duración del tratamiento térmico de recocido en las propiedades de las superficies estructuradas estudiadas. Cabe recordar que para esta serie de experimentos sólo se utilizaron sustratos con depósitos de 10 nm de espesor.

Para esta etapa se realizaron cuatro diferentes tratamientos térmicos. El primero consistió en el calentamiento de una de las muestras desde la temperatura ambiente ( $\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) hasta  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  a razón de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Una vez alcanzada esa temperatura, el horno se apagó y se dejó enfriar. El segundo tratamiento consistió en la misma rampa de calentamiento que el anterior, pero una vez alcanzada la temperatura de  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ésta se mantuvo durante 3.5 horas más. Posteriormente se apagó el horno y la muestra se dejó enfriar.

Para los últimos dos tratamientos se utilizó la misma rampa de calentamiento, pero la temperatura máxima de 300 °C se mantuvo durante 7.5 horas en el tercer tratamiento y durante 11.5 horas en el último tratamiento.

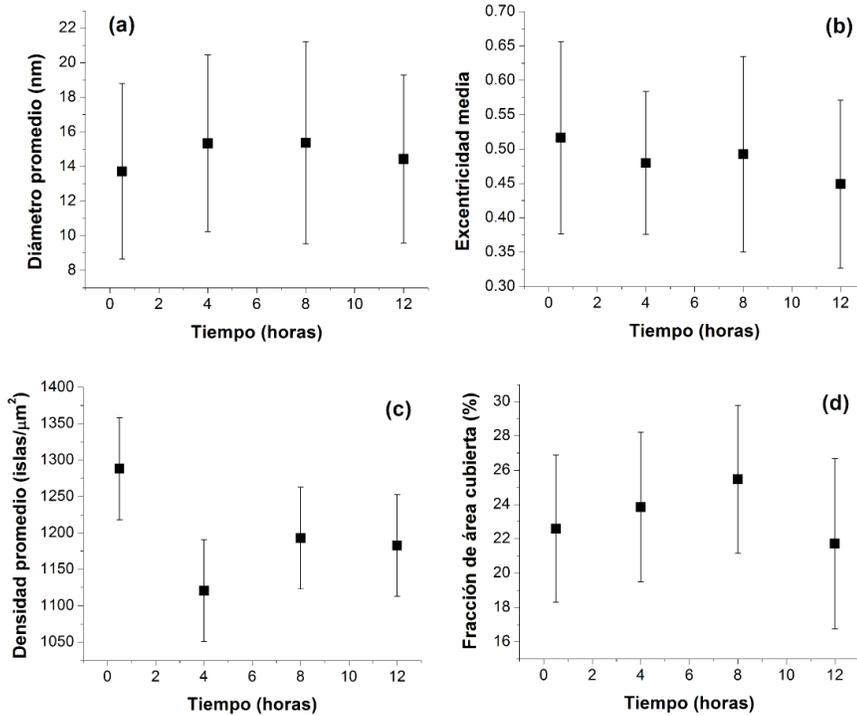


Figura 4.10: (a y b) Gráficas del diámetro promedio (a) y de la excentricidad media (b) de las islas obtenidas contra el tiempo de tratamiento. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de las distribuciones utilizadas para el ajuste. (c) Gráfica de la densidad promedio de islas en el sustrato contra el tiempo de tratamiento. Las barras de error se obtuvieron de la desviación estándar de los datos obtenidos en diferentes micrografías de la misma muestra. (d) Gráfica de la fracción de área del sustrato cubierta por las islas contra el tiempo de tratamiento. Las barras de error se obtuvieron al propagar el error en la medición del área de cada isla.

En la figura 4.10 se pueden observar las gráficas del diámetro promedio de las islas (a), de su excentricidad media (b), de su densidad promedio (c) y de la fracción de área del sustrato que cubren (d) contra el tiempo de tratamiento de las películas.

Como primera observación, se puede notar que el diámetro promedio de las islas parece tener un valor constante para las diferentes duraciones del tratamiento, mientras que la densidad promedio de islas tiende a decrecer para los tratamientos más largos en comparación con los cortos. Esto puede representar que mientras transcurre el tratamiento térmico hay coalescencia de las islas más pequeñas, ya sea entre ellas o con islas más grandes. Sin embargo, esto debería representar un aumento en el diámetro promedio de las islas y no se observó esa tendencia de manera clara. Por otro lado, la reducción del 10% en el número promedio de islas del tratamiento de 30 minutos al de 12 horas, comparada con un aumento menor a 1 nm en el diámetro promedio de la distribución, puede deberse a que el aumento en el volumen de

las islas de diámetros mayores es casi imperceptible al ‘coalescer’ con las islas de diámetros menores.

Por otro lado, en la figura 4.10(b) se puede observar que la excentricidad media de las islas disminuye ligeramente al aumentar el tiempo de tratamiento. Esto se debe a que las islas tienden a su configuración de equilibrio, que son formas de base circular. Esta tendencia debería verse reforzada por una disminución en la fracción de área de sustrato cubierta por las islas, sin embargo, en la figura 4.10(d) no se puede observar ninguna tendencia clara que refuerce este argumento.

Ahora, el modelo teórico presentado en el capítulo dos estipula que cuando el tratamiento térmico es lo suficientemente largo como para que las islas alcancen sus dimensiones de completo equilibrio, éstas quedan separadas de sus vecinas por una distancia promedio de  $\sqrt{8\pi}r_R$ , en donde  $r_R$  es el radio transversal de la estructura tipo fibra de la que se desprendieron. Supóngase una cota inferior para  $r_R$  de  $\frac{h}{2}$ , con  $h$  el espesor inicial de la película. Antes que nada, esta aproximación queda justificada de la siguiente manera: por la naturaleza del proceso de formación, las zonas hacia donde se desplaza el material tienden a aumentar su espesor mientras las zonas en las que el sustrato queda descubierto se expanden. Por lo tanto, las estructuras tipo fibra no pueden tener un diámetro menor que el espesor inicial de la película. Ahora, considerando una película de 10 nm, como las que originaron las superficies mostradas en la figura 4.10, de acuerdo con el modelo teórico la distancia entre las estructuras finales no puede ser menor que  $(5 \text{ nm})\sqrt{8\pi} \approx 44.43 \text{ nm}$ .

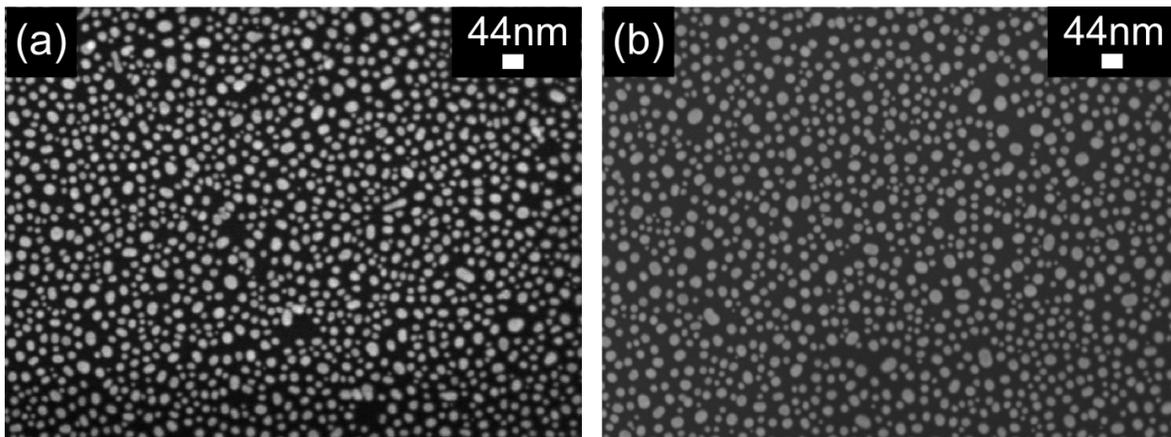


Figura 4.11: Micrografías de las películas de 10 nm de espesor sometidas a tratamientos térmicos de 30 min (a) y 12 horas (b). Se pueden observar varias islas separadas por distancias menores a 44 nm.

En la figura 4.11 se muestra la comparación de dos micrografías, una correspondiente al tratamiento térmico de 30 minutos (a) y otra correspondiente al tratamiento térmico de 12 horas (b). En ambas micrografías se pueden observar islas cuya distancia de separación es menor a 44 nm. Esto representa que aún después del tratamiento de 12 horas a 300 °C las islas no alcanzaron su configuración final de equilibrio.

Esta observación dio pie al estudio presentado en la siguiente subsección, en el que se analizó la influencia del aumento en la temperatura del tratamiento en el proceso de estructuración.

### 4.3.3. Influencia del tiempo de tratamiento en las nanoestructuras obtenidas

Los experimentos presentados en esta subsección consistieron en someter películas de 10 nm de espesor a tratamientos térmicos de 30 minutos con diferentes rampas de calentamiento. El primer experimento tuvo una rampa de calentamiento de 10 °C/min, en los que la temperatura se elevó desde la temperatura ambiente hasta 300 °C. La rampa de calentamiento del segundo experimento fue de 15 °C/min y la temperatura alcanzó los 450 °C a los 30 min. Finalmente, el tercer experimento alcanzó los 600 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C/min.

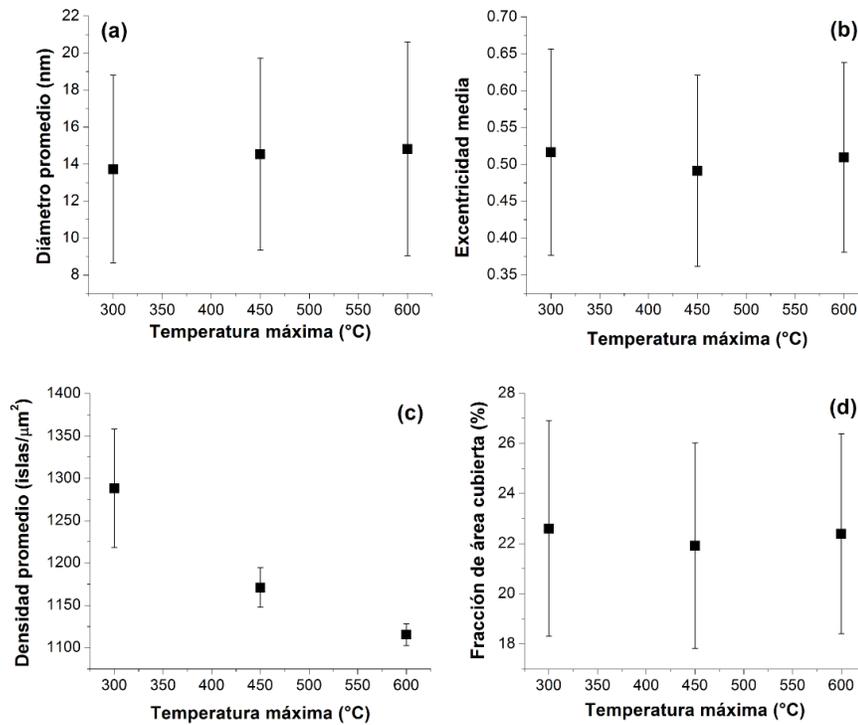


Figura 4.12: (a y b) Gráficas del diámetro promedio (a) y de la excentricidad media (b) de las islas obtenidas contra la temperatura máxima del tratamiento. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de las distribuciones utilizadas para el ajuste. (c) Gráfica de la densidad promedio de islas en el sustrato contra la temperatura máxima del tratamiento. Las barras de error se obtuvieron de la desviación estándar de los datos obtenidos en diferentes micrografías de la misma muestra. (d) Gráfica de la fracción de área del sustrato cubierta por las islas contra la temperatura máxima del tratamiento. Las barras de error se obtuvieron al propagar el error en la medición del área de cada isla y su disminución al aumentar la temperatura se debe a que para las temperaturas altas se utilizó un mayor número de micrografías para el análisis, disminuyendo la desviación estándar de los valores.

En la figura 4.12 se muestran las gráficas relativas a esta serie de experimentos. Aunque la tendencia del diámetro promedio de las islas (a), su excentricidad (b) y la fracción de área cubierta por las mismas (d) parecen tener una tendencia constante, la incertidumbre en estos cálculos es demasiado grande como para poder establecer una tendencia definitiva. Sin embargo, en la gráfica de la figura 4.12(c) se puede observar claramente que la densidad promedio de islas disminuyó al aumentar la temperatura máxima del tratamiento. Este comportamiento puede representar que el aumento en la temperatura favorece el fenómeno de coalescencia de las islas una vez fragmentada la película, ya que la temperatura promueve el fenómeno de difusión, favoreciendo el traslado de los átomos que conforman las islas.

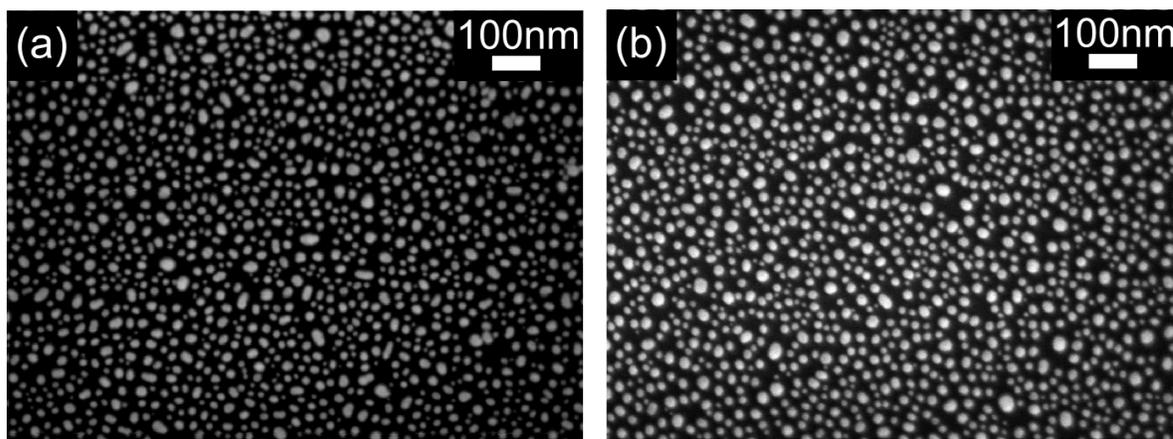


Figura 4.13: Micrografías de las películas de 10 nm de espesor sometidas a tratamientos térmicos de 30 min con calentamiento de temperatura ambiente a 300 °C (a) y a 600 °C (b). En ambos casos se observa la presencia de islas menores a 10 nm muy cercanas a las islas mayores a 20 nm.

Sin embargo, si se observa la figura 4.13, se pueden observar islas pequeñas muy poco separadas de islas adyacentes tanto en el experimento que alcanzó los 300 °C como en el que alcanzó los 600 °C. Este hecho, aunado a que no se observó una diferencia sustancial en el diámetro promedio de las islas (Figura 4.12(a)), puede significar que la variación en la densidad de islas se debió a que varios de los granos aumentaron su tamaño más fácilmente en un momento anterior al desprendimiento de la película. Si bien este hecho no modificaría la naturaleza aleatoria del proceso de estructuración y, más aún, no modificaría la cota superior en el tamaño de los granos establecida por el espesor de la película, sí implicaría un número ligeramente mayor de islas de diámetros cercanos a la cota superior. Esto a su vez limitaría o disminuiría el número de islas que se pueden formar (de cualquier tamaño) al limitar el volumen de película disponible para su formación, lo que se traduce directamente en un número menor de islas formadas una vez que se desprende la película.

Para determinar cuál de los dos fenómenos es el que realmente está ocurriendo, o si es un proceso en el que intervienen ambos, se necesita un estudio posterior en el que se pueda determinar además la distancia promedio entre islas y en el que se pueda estudiar con mayor detalle todo el proceso de formación de la película, considerando además la influencia

de la duración de los tratamientos. Sin embargo, los resultados obtenidos hasta ahora han establecido una primera aproximación a la caracterización de la metodología con objetivos de aplicación determinados, como se discute en el siguiente capítulo.

Finalmente, una última observación que se debe realizar es que la densidad promedio de islas obtenida con un tratamiento de 12 horas con una temperatura de 300 °C (Figura 4.10(c)) es similar a la obtenida con un tratamiento de 30 minutos a 600 °C. Esto significa que la temperatura del tratamiento térmico es un factor más influyente que el tiempo de duración del mismo sobre el proceso de estructuración. Sin embargo, esta observación se debe estudiar con mayor profundidad en un estudio posterior sobre el resto de las propiedades de las nanoestructuras obtenidas (diámetro promedio, desviación estándar de las distribuciones y fracción de área cubierta). Más aún, este estudio se debe extender a otros espesores de película para poder determinar si la temperatura y la duración del tratamiento pueden ser factores equivalentes en el proceso de estructuración, es decir, si con diferentes condiciones de temperatura y de tiempo de tratamiento se puede obtener la misma configuración de islas a partir de la misma película delgada.

## 5

# Conclusiones

Este quinto y último capítulo se compone de dos secciones. En la primera se revisan, punto por punto, los resultados de este trabajo, tratando por separado aquéllos relativos al depósito de películas delgadas por ablación láser y aquéllos relativos a la estructuración de superficies por recocido. Asimismo, después de revisar cada resultado se sugieren estudios posteriores que pueden llevar a una caracterización completa de estos procesos, así como a la apertura de nuevas líneas de investigación a partir del trabajo realizado.

En la segunda sección se revisa la importancia de estos resultados en el contexto de esta investigación y se comentan los alcances de los mismos en términos de aplicaciones futuras. Esto se discute en particular en el área de interés, que son las aplicaciones plasmónicas involucradas con técnicas de resonancia de plasmón.

### 5.1. Síntesis de resultados

#### 5.1.1. Depósito de películas delgadas por ablación láser

El resultado más importante de este trabajo, relativo a los depósitos de películas delgadas por *PLD*, fue la observación de regiones homogéneas en los depósitos realizados. Si bien es cierto que no se logró eliminar por completo la formación de gotas en los mismos, también es cierto que en las zonas en las que no se observaron gotas se pudieron observar estructuras que sugieren etapas tempranas de formación de las películas delgadas. Más aún, dichas estructuras se observaron de manera homogénea en zonas extensas en comparación con los sectores en los que se observaron gotas. Sin embargo, no se logró encontrar condiciones óptimas de presión en la atmósfera de argón para reducir la formación de gotas.

Por otro lado, se caracterizó la fluencia del sistema experimental en función de la posición de la lente utilizada. Aunque se observó la reducción en el tamaño de las gotas formadas al disminuir la fluencia en estos experimentos, no se logró encontrar el valor óptimo para eliminar por completo dicho fenómeno.

Estos resultados implican que mediante algunas modificaciones al montaje experimental

utilizado se podría llegar a obtener películas delgadas con alta homogeneidad. Más aún, ésta puede ser comparable a la homogeneidad obtenida en los dispositivos comerciales de sputtering, con la ventaja de contar con un arreglo experimental que permite tener tamaños de grano menores que los que se obtienen por el método mencionado. Este último factor repercute directamente en la fabricación de las superficies estructuradas que se presentan en este trabajo, pues un tamaño de grano menor, con una apropiada caracterización de la velocidad de retracción de la película, puede llevar tanto a la reducción del tamaño de las islas como al incremento en su homogeneidad.

Por otro lado, se realizaron avances significativos en la caracterización y optimización del sistema de depósito con el que se trabajó, facilitando así su uso para estudios posteriores que requieran condiciones similares de depósito y dando pie a ampliar la caracterización del mismo para así explorar otras configuraciones.

Finalmente, para obtener películas delgadas homogéneas eliminando por completo la formación de gotas en un estudio posterior, se sugieren dos modificaciones al arreglo experimental utilizado. La primera es reducir la fluencia del haz láser a un valor aún menor que los que se utilizaron en este trabajo, ya que fue el parámetro que mostró mayor influencia en la reducción en la formación de gotas. La segunda modificación consiste en variar la posición angular del sustrato con respecto a la superficie del blanco. De acuerdo con la teoría expuesta en la sección 2.1.3, con esto se lograría disminuir la formación de gotas en un porcentaje mayor que el que se obtuvo en este trabajo, aunque esto disminuiría la tasa de depósito.

Una vez realizadas dichas modificaciones, de obtener películas delgadas con la misma homogeneidad que aquéllas depositadas por *sputtering* se podría realizar un estudio similar al que se desarrolló en esta tesis en torno al proceso de reducción de adherencia. Con ello se podría comparar de manera directa la influencia del tamaño de grano en el proceso de estructuración de superficies depositadas por dos métodos diferentes (*sputtering* y *PLD*), pues el tamaño de grano de las películas depositadas por *PLD* es menor que en aquéllas depositadas por *sputtering* [44].

### 5.1.2. Reducción de la adherencia de películas delgadas depositadas por *sputtering*

En relación a la caracterización de la estructuración de superficies mediante el tratamiento térmico de recocido con horno, que fue el principal objetivo de esta tesis, los resultados más importantes se mencionan a continuación:

- Se logró establecer una relación entre las condiciones de la presión de la atmósfera en la que se llevó a cabo el tratamiento, encontrando que la estructuración ocurrió más rápidamente en las condiciones de mayor presión. Con esta caracterización se pueden llevar a cabo procesos de estructuración de superficies en los que se puede controlar la rapidez de formación de agujeros y retracción de la película delgada. De esta manera, se puede lograr que el tamaño de grano crezca hasta su máximo posible antes de que

la película se fragmente; esto podría contribuir a incrementar la homogeneidad de las estructuras obtenidas.

Por otro lado, Esta caracterización da pie a un estudio posterior en el que se podría estudiar la velocidad de fragmentación de la película, para ser comparada posteriormente con los modelos teóricos existentes. Además, uno de los problemas que quedan abiertos es la influencia de la presencia de oxígeno en la atmósfera en la que se lleva a cabo el recocido, por lo que éste podría también ser el foco de un estudio posterior.

- Se obtuvo una caracterización de la serie de condiciones específicas en las que se pueden obtener superficies nanoestructuradas mediante el proceso de reducción de adherencia en los dispositivos utilizados. En particular, se encontró que en el régimen de espesor de película utilizado, de 5 a 10 nm de espesor, el diámetro promedio de las islas obtenidas siguió una relación lineal contra el espesor de las películas a partir de las cuales se obtuvieron. Este comportamiento lineal es acorde con lo establecido en la teoría, pues el tamaño de las islas obtenidas depende fuertemente del tamaño de los granos de la película y el tamaño máximo que estos pueden alcanzar varía de manera lineal con el espesor de la misma. Sin embargo, para obtener una caracterización completa del método aún es necesario extender este estudio a más espesores de película.
- Por otro lado, se encontró que la temperatura de los tratamientos térmicos influye más fuertemente en el proceso de estructuración que la duración de los mismos, pues aunque el número de islas por unidad de área que se observan en las superficies disminuye al aumentar los dos parámetros mencionados, el cambio observado fue mayor al variar la temperatura que al hacerlo el tiempo de tratamiento. Concretamente, la reducción en el número de islas observadas al elevar la temperatura máxima del tratamiento de 30 minutos de 300 °C a 600 °C fue muy similar a la que se observó al incrementar la duración del tratamiento de 30 minutos a 12 horas. Esta observación sirve como punto de partida para la realización de un estudio en el que se caracterice de manera precisa la influencia de ambos parámetros tanto en las propiedades estadísticas de las estructuras formadas como en su morfología.

Un estudio ampliado de la influencia del tiempo y de la temperatura de los depósitos tendría repercusión directa en las aplicaciones de interés pues, como se mencionó en el párrafo anterior, ambos reducen el número de islas obtenidas en la película. De esta manera, si por ejemplo se busca utilizar los sustratos fabricados para espectroscopia SERS, se deben fabricar superficies con un gran número de islas separadas por distancias pequeñas, lo que implicaría un tratamiento corto y a baja temperatura. En cambio, si lo que se busca es controlar el espaciado de poros fabricados en el sustrato de silicio mediante la técnica de *Chemical Etching* [13], se necesita controlar el espaciado entre las islas fabricadas mediante el control del tiempo y de la temperatura de los tratamientos.

Estos resultados permiten afirmar que se alcanzó el objetivo general de esta tesis, pues si bien es cierto que no se obtuvo una caracterización completa del fenómeno de estructuración, sí se ha alcanzado una primera caracterización del proceso de fabricación de las superficies estructuradas y con ella se ha introducido una técnica de estructuración de la que no se tenía dominio en la UNAM. Esta introducción permitirá extender la caracterización realizada en este trabajo en estudios posteriores y con ella se pueden abrir líneas de investigación en los laboratorios involucrados, que van desde el estudio físico del fenómeno involucrado hasta su aplicación en las áreas de interés mencionadas en el capítulo uno, como se comenta a continuación.

## 5.2. Repercusión de los resultados en el contexto de la investigación

Este trabajo se inició por la necesidad de varios grupos de investigación en la UNAM de utilizar el tipo de superficies aquí estudiadas, en particular con aplicaciones a la investigación biomédica. Ejemplos de tales aplicaciones son los sustratos para llevar a cabo espectroscopia SERS, estructuración de trampas atómicas y moleculares o la elaboración de sustratos de silicio poroso con diferentes aplicaciones mediante la técnica de *Chemical Etching* [13].

Aunque se contaba con el equipo necesario para llevar a cabo la fabricación de estas superficies, no se tenía dominio sobre la técnica necesaria para obtenerlas. Por ello, este estudio tiene una repercusión directa en los objetivos de varios grupos de investigación.

La caracterización realizada da pie a la fabricación de superficies nanoestructuradas con propiedades específicas dependiendo de su área de aplicación, y se puede decir que ya se cuenta con un punto de partida para elaborar un catálogo completo de las superficies de este tipo que es posible estructurar.

Concretamente, con los resultados obtenidos se podrá comenzar a realizar pruebas de concepto en las que se evalúen las modificaciones específicas necesarias que hay que hacer a los sustratos hasta ahora fabricados para elaborar sustratos para espectroscopia SERS capaces de competir con los sustratos comerciales. Por otro lado, también se podrá arrancar de manera inmediata la evaluación de las propiedades necesarias para la elaboración de obleas de silicio poroso con diferentes aplicaciones y, finalmente, se podrá dar arranque a la investigación en materiales con propiedades fotónicas y plasmónicas complejas que involucren la formación de nanoestructuras metálicas.

Por otro lado, esta caracterización da pie a la estructuración de materiales más complejos, si se combinan las técnicas utilizadas en diferentes etapas, de manera que se pueden fabricar películas delgadas con estructuras embebidas o materiales que requieran depósito con estructuración *in situ*. Esto puede ampliar el impacto de este trabajo en otras investigaciones que requieran estructuraciones de este tipo y esto incrementa el valor tecnológico que se ha adquirido a través de este trabajo.

## *5.2. REPERCUSIÓN DE LOS RESULTADOS EN EL CONTEXTO DE LA INVESTIGACIÓN*

De esta manera y como conclusión final, este estudio ha introducido un método práctico con valor agregado y con aplicaciones en diferentes campos de la investigación que se realiza en la UNAM.



# Bibliografía

- [1] J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz. Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 54(1-2):3–15, 1999.
- [2] J. Homola. Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species. *Chemical Reviews*, 108(2):462–493, 2008.
- [3] E. Ozbay. Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions. *Science*, 311(5758):189–193, 2006.
- [4] P. K. Jain, Xiaohua H., I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed. Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems. *Plasmonics*, 2(3):107–118, 2007.
- [5] N. J. Halas and M. Moskovits. Surface-enhanced raman spectroscopy: Substrates and materials for research and applications. *MRS Bulletin*, 38:607–611, 8 2013.
- [6] S. Eustis and M. A. El-Sayed. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Soc. Rev.*, 35:209–217, 2006.
- [7] J. Siegel, O. Lyutakov, V. Rybka, Z. Kolska, and V. Svorcik. Properties of gold nanostructures sputtered on glass. *Nanoscale Research Letters*, 6(1):96, 2011.
- [8] J. Homola. *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*. Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors. Physica-Verlag, 2006.
- [9] C. L. Wong and M. Olivo. Surface plasmon resonance imaging sensors: A review. *Plasmonics*, pages 1–16, 2014.
- [10] S. A. Zynio, A. V. Samoylov, E. R. Surovtseva, V. M. Mirsky, and Y. M. Shirshov. Bi-metallic layers increase sensitivity of affinity sensors based on surface plasmon resonance. *Sensors*, 2(2):62–70, 2002.
- [11] K. M. Mayer and J. H. Hafner. Localized surface plasmon resonance sensors. *Chemical Reviews*, 111(6):3828–3857, 2011.

- [12] M. B. de la Mora, J. Bornacelli, R. Nava, R. Zanella, and J. A. Reyes-Esqueda. Porous silicon photoluminescence modification by colloidal gold nanoparticles: Plasmonic, surface and porosity roles. *Journal of Luminescence*, 146(0):247 – 255, 2014.
- [13] M. B. de la Mora, M. Ocampo, R. Doti, J. E. Lugo, and J. Faubert. *Porous Silicon Biosensors*. InTech, 2013.
- [14] T. Karakouz, A. B. Tesler, T. A. Bendikov, A. Vaskevich, and I. Rubinstein. Highly stable localized plasmon transducers obtained by thermal embedding of gold island films on glass. *Advanced Materials*, 20(20):3893–3899, 2008.
- [15] R. Ma, R. F. Oulton, V. J. Sorger, and X. Zhang. Plasmon lasers: coherent light source at molecular scales. *Laser & Photonics Reviews*, 7(1):1–21, 2013.
- [16] M. Baia, L. Baia, and S. Astilean. Gold nanostructured films deposited on polystyrene colloidal crystal templates for surface-enhanced raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 404(1–3):3 – 8, 2005.
- [17] G. Perotto, V. Bello, T. Cesca, G. Mattei, P. Mazzoldi, G. Pellegrini, and C. Scian. Nanopatterning of silica with mask-assisted ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(19):3211 – 3214, 2010. Radiation Effects in Insulators Proceedings of the 15th International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI) 15th International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI).
- [18] M. Bechelany, X. Maeder, J. Riesterer, J. Hankache, D. Lerosé, S. Christiansen, J. Michler, and L. Philippe. Synthesis mechanisms of organized gold nanoparticles: Influence of annealing temperature and atmosphere. *Crystal Growth & Design*, 10(2):587–596, 2010.
- [19] U. S. Dinish, F. C. Yaw, A. Agarwal, and M. Olivo. Development of highly reproducible nanogap {SERS} substrates: Comparative performance analysis and its application for glucose sensing. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(5):1987 – 1992, 2011.
- [20] C. V. Thompson. Solid-state dewetting of thin films. *Annual Review of Materials Research*, 42(1):399–434, 2012.
- [21] C. V. Thompson and R. Carel. Stress and grain growth in thin films. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 44(5):657 – 673, 1996. Mechanics and Physics of Layered and Graded Materials.
- [22] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi. *Thin Films Material Technology: Sputtering of Compound Materials*. Springer, 2012.
- [23] E. Piscopiello, L. Tapfer, M. V. Antisari, P. Paiano, P. Prete, and N. Lovergine. Formation of epitaxial gold nanoislands on (100) silicon. *Phys. Rev. B*, 78:035305, Jul 2008.

- [24] A. B. Tesler, L. Chuntunov, T. Karakouz, T. A. Bendikov, G. Haran, A. Vaskevich, and I. Rubinstein. Tunable localized plasmon transducers prepared by thermal dewetting of percolated evaporated gold films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(50):24642–24652, 2011.
- [25] C. Worsch, M. Kracker, W. Wisniewski, and C. Rüssel. Optical properties of self assembled oriented island evolution of ultra-thin gold layers. *Thin Solid Films*, 520(15):4941 – 4946, 2012.
- [26] Y. Shon, M. Aquino, T. V. Pham, D. Rave, M. Ramirez, K. Lin, P. Vaccarello, G. Lopez, T. Gredig, and C. Kwon. Stability and morphology of gold nanoisland arrays generated from layer-by-layer assembled nanoparticle multilayer films: Effects of heating temperature and particle size. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(21):10597–10605, 2011.
- [27] J. Siegel, O. Kvítek, O. Lyutakov, A. Řezníčková, and V. Švorčík. Low pressure annealing of gold nanostructures. *Vacuum*, 98(0):100 – 105, 2013. 14th Joint Vacuum Conference/12th European Vacuum Conference/11th Annual Meeting of the Deutsche Vakuum Gesellschaft/ 19th Croatian-Slovenian Vacuum Meeting, 04-08 June 2012, Dubrovnik, Croatia.
- [28] H. Sun, M. Yu, X. Sun, G. Wang, and J. Lian. Ultrathin gold island films for time-dependent temperature sensing. *Journal of Nanoparticle Research*, 16(2):1–8, 2014.
- [29] C. Yan, Y. Chen, A. Jin, M. Wang, X. Kong, X. Zhang, Y. Ju, and L. Han. Molecule oxygen-driven shaping of gold islands under thermal annealing. *Applied Surface Science*, 258(1):377 – 381, 2011.
- [30] P. Alet, L. Eude, S. Palacin, and P. Roca i Cabarrocas. Transition from thin gold layers to nano-islands on tco for catalyzing the growth of one-dimensional nanostructures. *physica status solidi (a)*, 205(6):1429–1434, 2008.
- [31] B. Lewis and D. S. Campbell. Nucleation and initial-growth behavior of thin-film deposits. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 4(5):209–218, 1967.
- [32] T. Narusawa, K. Kinoshita, W. M. Gibson, and A. Hiraki. Structure study of au-si interface by mev ion scattering. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 18(3):872–875, 1981.
- [33] M. Schwartzkopf, A. Buffet, V. Korstgens, E. Metwalli, K. Schlage, G. Benecke, J. Perlich, M. Rawolle, A. Rothkirch, B. Heidmann, G. Herzog, P. Muller-Buschbaum, R. Rohlsberger, R. Gehrke, N. Striebeck, and S. V. Roth. From atoms to layers: in situ gold cluster growth kinetics during sputter deposition. *Nanoscale*, 5:5053–5062, 2013.

- [34] T. G. Andersson. The initial growth of vapour deposited gold films. *Gold Bulletin*, 15(1):7–18, 1982.
- [35] J. A. Venables, Spiller G. D. T., and M. Hanbucken. Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*, 47(4):399, 1984.
- [36] F. Ruffino, M. G. Grimaldi, C. Bongiorno, F. Giannazzo, F. Roccaforte, V. Raineri, and C. Spinella. Normal and abnormal grain growth in nanostructured gold film. *Journal of Applied Physics*, 105(5):–, 2009.
- [37] M. H. Dishner, M. M. Ivey, S. Gorer, J. C. Hemminger, and F. J. Feher. Preparation of gold thin films by epitaxial growth on mica and the effect of flame annealing. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 16(6):3295–3300, 1998.
- [38] K. Sekar, G. Kuri, P. V. Satyam, B. Sundaravel, D. P. Mahapatra, and B. N. Dev. Shape transition in the epitaxial growth of gold silicide in au thin films on si(111). *Phys. Rev. B*, 51:14330–14336, May 1995.
- [39] R.F. Bunshah. *Deposition technologies for films and coatings: developments and applications*. Materials science and process technology series. Noyes Publications, 1982.
- [40] P.J. Kelly and R.D. Arnell. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56(3):159 – 172, 2000.
- [41] R.F. Pierret. *Semiconductor Device Fundamentals*. Addison-Wesley Publishing Company, 1996.
- [42] P. Sigmund. Theory of sputtering. i. sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets. *Phys. Rev.*, 184:383–416, Aug 1969.
- [43] L.I. Maissel and R. Glang. *Handbook of thin film technology*. McGraw-Hill handbooks. McGraw-Hill, 1970.
- [44] R. Eason. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials*. Wiley, 2007.
- [45] H.U. Krebs and O. Bremert. Pulsed laser deposition of thin metallic alloys. *Applied Physics Letters*, 62(19):2341–2343, 1993.
- [46] E. Irissou, B. Le Drogoff, M. Chaker, and D. Guay. Influence of the expansion dynamics of laser-produced gold plasmas on thin film structure grown in various atmospheres. *Journal of Applied Physics*, 94(8):4796–4802, 2003.
- [47] G. L. Paul. Martin von allmen, laser beam interactions with materials physical principles and applications—springer series in materials science volume 2 (1987), x, 232p., dm 86.00. *Laser and Particle Beams*, 6:758–758, 11 1988.

- [48] B. R. Cooper, H. Ehrenreich, and H. R. Philipp. Optical properties of noble metals. ii. *Phys. Rev.*, 138:A494–A507, Apr 1965.
- [49] R. Kelly and J. E. Rothenberg. Laser sputtering: Part iii. the mechanism of the sputtering of metals low energy densities. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 7–8, Part 2(0):755 – 763, 1985.
- [50] J. C. S. Kools, T. S. Baller, S. T. De Zwart, and J. Dieleman. Gas flow dynamics in laser ablation deposition. *Journal of Applied Physics*, 71(9):4547–4556, 1992.
- [51] T. N. Hansen, J. Schou, and James G. Lunney. Angle-resolved energy distributions of laser ablated silver ions in vacuum. *Applied Physics Letters*, 72(15):1829–1831, 1998.
- [52] W. Svendsen, O. Ellegaard, and J. Schou. Laser ablation deposition measurements from silver and nickel. *Applied Physics A*, 63(3):247–255, 1996.
- [53] E. van de Riet, C. J. C. M. Nillesen, and J. Dieleman. Reduction of droplet emission and target roughening in laser ablation and deposition of metals. *Journal of Applied Physics*, 74(3):2008–2012, 1993.
- [54] E. van de Riet, J. C. S. Kools, and J. Dieleman. Incongruent transfer in laser deposition of fesi<sub>2</sub> thin films. *Journal of Applied Physics*, 73(12):8290–8296, 1993.
- [55] R. Jordan, D. Cole, J.G. Lunney, K. Mackay, and D. Givord. Pulsed laser ablation of copper. *Applied Surface Science*, 86(1–4):24 – 28, 1995.
- [56] H.U. Krebs, S. Fähler, and O. Bremert. Laser deposition of metallic alloys and multilayers. *Applied Surface Science*, 86(1–4):86 – 89, 1995.
- [57] W. W. Mullins. The effect of thermal grooving on grain boundary motion. *Acta Metallurgica*, 6(6):414 – 427, 1958.
- [58] A. E. B. Presland, G. L. Price, and D. L. Trimm. Kinetics of hillock and island formation during annealing of thin silver films. *Progress in Surface Science*, 3:63–96, 1972.
- [59] A. D. McNaught and A. D. McNaught. *Compendium of chemical terminology*, volume 1669. Blackwell Science Oxford, 1997.
- [60] E. Bussmann, F. Cheynis, F. Leroy, P. Müller, and O. Pierre-Louis. Dynamics of solid thin-film dewetting in the silicon-on-insulator system. *New Journal of Physics*, 13(4):043017, 2011.
- [61] D. T. Danielson. Anisotropic dewetting in ultra-thin single-crystal silicon-on-insulator films. *PhD thesis. Massachusetts Institute of Technology. Dept. of Materials Science and Engineering*, 2008.

- [62] D. J. Srolovitz and S. A. Safran. Capillary instabilities in thin films. ii. kinetics. *Journal of Applied Physics*, 60(1):255–260, 1986.
- [63] E. Jiran and C.V. Thomson. Capillary instabilities in thin films. *Journal of Electronic Materials*, 19(11):1153–1160, 1990.
- [64] P. Perona and J. Malik. Scale-space and edge detection using anisotropic diffusion. *Pattern Analysis and Machine Intelligence, IEEE Transactions on*, 12(7):629–639, Jul 1990.
- [65] N. Otsu. A threshold selection method from gray-level histograms. *Automatica*, 11(285-296):23–27, 1975.
- [66] J. Aitchison and J. A. C. Brown. *The Lognormal Distribution: With Special Reference to Its Uses in Economics*. Monographs (Cambridge). University Press, 1969.
- [67] D. Shindo and T. Oikawa. Energy dispersive x-ray spectroscopy. In *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*, pages 81–102. Springer Japan, 2002.