

# Guía - Espectroscopía difractiva: medición de espesores de films delgados

Laboratorio 5

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA.

## Objetivos

En esta práctica se busca medir espesores de films delgados utilizando métodos de espectroscopía difractiva. Se propone montar un sistema para realizar estas mediciones y una vez familiarizado con el mismo intentar mejorar su sensibilidad. Parte de la experiencia busca que se aprenda a generar muestras mediante la técnica de spin coating para luego poder caracterizarlas haciendo uso del sistema previamente montado.

## Introducción

La espectroscopía se define como el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, mediante la absorción o emisión de energía radiante. Es posible estudiar la estructura atómica mediante la observación de la forma en que los átomos absorben o emiten luz. La absorción se calcula mediante la medición de la intensidad de luz absorbida y la no absorbida por la muestra utilizando la ley de Lambert-Beer:

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

Si se separa el espectro de un haz de luz incidente con una red de difracción, ésta se ve como una colección de líneas angostas cuya distribución depende del átomo en cuestión. Estas líneas espectrales evidencian la cuantización de los niveles electrónicos. Para el átomo de hidrógeno cuyo espectro depende del único electrón que orbita alrededor del núcleo ocupando distintos niveles de energía, las líneas espectrales pueden utilizarse para verificar el modelo de Bohr. Según este modelo, para la emisión del hidrógeno se pueden estudiar las líneas de Balmer mediante la fórmula de Rydberg:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = -R_H hc \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (2)$$

En donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz emitida en el espectro visible y  $n$  representa el número de órbitas electrónicas que tienen valores cuantizados de energía y por lo tanto, para una transición entre dos estados se tiene el término representado por  $n_1$  y  $n_2$ . Por otro lado,  $R_H = 109737 \text{ cm}^{-1}$  es el valor de la constante de Rydberg,  $h$  es la constante de Planck y  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío. Para la llamada serie de Balmer correspondiente al hidrógeno,  $n_1 = 2$  que corresponde al nivel de energía del estado fundamental.

Para estudiar los espesores de films delgados realizados sobre cubreobjetos de vidrio se puede estudiar la absorbancia de estas muestras. Si se incide sobre la muestra con un haz de luz, esta se va a transmitir a través del vidrio y del film, pero una parte de ella se va a reflejar en cada interfase. Si la luz que se utiliza posee longitudes de onda menores al espesor del film que se quiere medir, se van a generar reflexiones internas que terminarán interfiriendo con el haz que atravesó toda la muestra (Observación: El vidrio también genera este fenómeno de interferencia, aunque no

es observable porque el espesor es al menos 3 ordenes de magnitud mayor que el del film de polímero, y la absorción total del vidrio es mucho mayor a la absorción total del film). Todo esto está ilustrado en la figura 1.

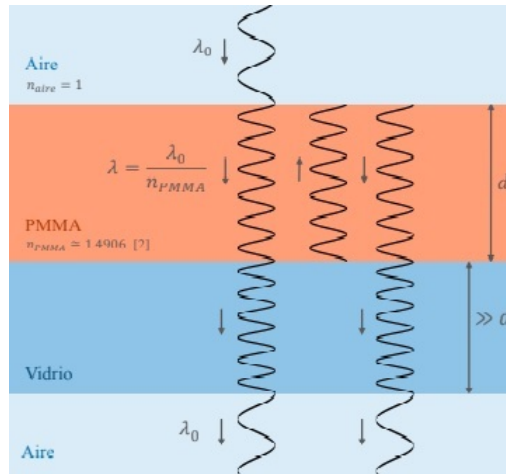


Figura 1: Representación de las capas de la muestra conformada por un film delgado sobre un cubreobjetos de vidrio. Aquí se muestra el caso en el que la diferencia de camino óptico entre un haz y otro es proporcional a la longitud de onda, por lo que ambas ondas están en fase y se tiene interferencia constructiva.

La absorción en este caso está modulada por la siguiente expresión:

$$A(\lambda) \approx \cos(2\pi vt) = \cos\left(2\pi \frac{2d}{\lambda}\right) = \cos\left(4\pi d \frac{n_{PMMA}}{\lambda_0}\right) \quad (3)$$

Donde el índice de refracción depende de la longitud de onda tal que  $n=n(\lambda)$  aunque se puede considerar aproximadamente constante ya que:

$$\Delta n_{PMMA} = n(\lambda = 450nm) - n(\lambda = 1000nm) \approx 0,017 \quad (4)$$

## Arreglo experimental

El sistema propuesto es el que se puede ver en la figura 2, la fuente de luz determina la resolución del sistema (¿por qué?), con una fuente LED de alta potencia es posible medir espesores de films delgados en cierto rango. Se propone probar con distintas fuentes para comprender el impacto de la misma en el sistema y se alienta a intentar mejorar la elección.

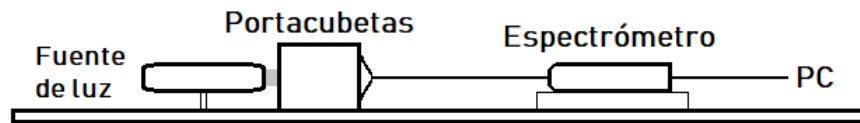


Figura 2: Arreglo experimental: fuente de luz (por el momento la mejor opción es un LED de alta potencia), portacubetas en donde se coloca la muestra a estudiar, este último se conecta con una fibra óptica a un espectrómetro Thorlabs CCS200.

Con este sistema es posible obtener la absorbancia de la muestra estudiada y a partir del ajuste de de estos datos se puede obtener el espesor. Atención: al tomar el coeficiente de refracción como constante el error del espesor d no será simplemente el devuelto por el ajuste (la solución de este problema se encuentra en el anexo de la presentación de Hilario Boggiano [1]).

A continuación se muestra una curva de absorbancia como ejemplo, esta corresponde a la medición de una muestra con un recubrimiento de PMMA con concentración del 10 % sobre un cubreobjetos de vidrio realizada con 4k rpm.

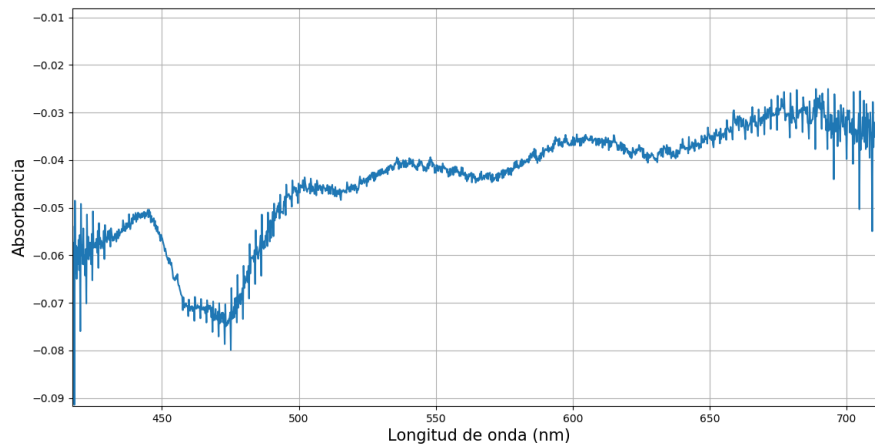


Figura 3: Curva de absorbancia medida con el sistema propuesto.

Se puede ver que entre 500 nm y 650 nm se perciben las oscilaciones producidas por el efecto de interferencia, el hecho de que esto suceda en este rango está relacionado con la fuente de luz elegida (pensar por qué).

## Fabricación de muestras

En esta sección se describirá el proceso de fabricación de las muestras. Se buscaba aplicar un recubrimiento de PMMA sobre cubreobjetos cuadrados de vidrio utilizando la técnica de *spin coating*. Para esto se utiliza un *spin coater Laurell* modelo WS-650 (en la figura 4 se puede ver este dispositivo) el cual se encuentra en la Sala de muestras del DEpartamento. Esta técnica consiste en la creación de films delgados de alguna solución sobre una superficie que gira sobre un eje vertical al colocarla sobre la base giratoria. La fuerza centrífuga actuante es la que determina el grosor final de la película. En el display se pueden fijar los parámetros con los que se van a generar estos films, estos son el tiempo de giro y las revoluciones por minuto (rpm). Se sugiere utilizar un tiempo de giro entre 30 segundos y 1 minuto, por otro lado los valores de rpm para los cuales se sabe que se pueden detectar los espesores son los que están entre 2k y 6k.

Una posible propuesta es estudiar detalladamente cómo estos parámetros afectan al espesor de los films, para ello se sugiere controlar rigurosamente cómo se aplican los films y hacerlo en un rango de valores para los cuales se sabe que el sistema podrá detectarlos.



Figura 4: Dispositivo utilizado para el recubrimiento de cubreobjetos con un polímero PMMA. Las muestras fueron depositadas en la base giratoria. Se fabricaron 4 muestras con velocidades de giro (rpm) de  $3k$ ,  $4k$ ,  $5k$  y  $6k$  cada una. Estos valores de rpm se impusieron desde el display, en conjunto con el tiempo de giro que se deseaba utilizar, el cual fue de  $30\text{ s}$ .

Una cuestión muy importante en el proceso de preparación de muestras es el protocolo mediante el cual se prepara el cubreobjetos sobre el cual se desea hacer el recubrimiento. El protocolo a seguir es el siguiente:

1. Separar los cubreobjetos y colocar unas gotas de alcohol sobre ellos.
2. Colocar las muestras en una cápsula de petri.
3. Llenar la cápsula con agua MQ.
4. Sellar la cápsula con parafilm. Esto impide que salga el agua durante el sonicado.
5. Sonicar durante  $10\text{ min}$ .
6. Vaciar la cápsula (quitar agua MQ).
7. Tomar una de las muestras con la pinza plástica y limpiarla con alcohol (esto es para que seque más rápido). Esperar a que se seque la muestra, o utilizar nitrógeno presurizado.
8. Tomando la muestra con la pinza plástica color naranja, sumergir la misma en ácido fluorhídrico ( $\text{HF } 5\%$ ) durante  $20\text{ segundos}$ . Inmediatamente, limpiar la muestra con abundante agua MQ (durante  $1\text{ minuto}$  aproximadamente). Finalmente, secar la muestra usando nitrógeno presurizado. Es muy importante que la pinza utilizada sea plástica, ya que el ácido fluorhídrico es altamente corrosivo.

El último paso es necesario para aumentar la rugosidad del cubreobjetos, esto mejora la adhesión del recubrimiento.

## Sugerencias

Se puede intentar medir muestras con más de una capa, para esto se debería determinar qué modelo describiría el fenómeno y cómo hacerlo en base al sistema propuesto.

Por otro lado, se sugiere utilizar el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) para verificar el valor del espesor obtenido mediante espectroscopía y medir las distintas rugosidades de los cubreobjetos para caracterizar la relación entre este parámetro y la adhesión del recubrimiento.

## Referencias

- [1] Hilario Boggiano, Espesor de láminas delgadas de PMMA elaboradas por *spin coating*, 7 de diciembre de 2018.
- [2] CCS Series Spectrometer Operation Manual, Thorlabs, 2018.
- [3] INSTRUCTION MANUAL: Operation Guide UV-1800 SHIMADZU SPECTROPHOTOMETER, 2008.
- [4] Transmission Measurements of Polymer Thin Films written by Ocean Optics staff.
- [5] Guía de trabajo: *Practica de Espectroscopía*. Laboratorio IV, Departamento de Física, FCEyN.
- [6] Diffraction Grating Handbook: The physics of diffraction gratings.