

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/359408968>

Películas metálicas granulares obtenidas por evaporación térmica

Chapter · March 2022

DOI: 10.3926/oms.409.06

CITATIONS

0

READS

126

4 authors:



Gabriel Nute Castañeda

Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM)

1 PUBLICATION 0 CITATIONS

SEE PROFILE



Susana Hernández-López

Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM)

54 PUBLICATIONS 711 CITATIONS

SEE PROFILE



Oswaldo Sánchez-Dena

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

16 PUBLICATIONS 197 CITATIONS

SEE PROFILE



Enrique Viguera

Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM)

76 PUBLICATIONS 768 CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Materials for solvent sensing [View project](#)



Lithium Niobate Powders [View project](#)

PELÍCULAS METÁLICAS GRANULARES OBTENIDAS POR EVAPORACIÓN TÉRMICA

**Gabriel Nute Castañeda^{1,2}, Susana Hernández López¹,
Oswaldo Sánchez Dena^{1,2}, Enrique Viguera Santiago^{1*}**

¹Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Campus Rosedal, km 14.5 Carretera Toluca-Atlacomulco, San Cayetano de Morelos, Toluca, CP 50295, Edo. de México, México.

²Programa de Maestría en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan s/n, 50120, Toluca, México, CP 50120, México.

gaboxnc@gmail.com, shernandezlopez@yahoo.com, ossdena@gmail.com,
eviguerass@uaemex.mx

<https://doi.org/10.3926/oms.409.06>

Nute Castañeda, G., Hernández López, S., Sánchez Dena, O., & Viguerras Santiago, E. (2022). Películas metálicas granulares obtenidas por evaporación térmica. En E. Viguerras Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), *Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente* (pp. 141-168). Barcelona, España: OmniaScience.

Resumen

El desarrollo de nuevos materiales plasmónicos y el control de los ya existentes es un tema actual y de importancia debido a sus potenciales aplicaciones tecnológicas. En las películas granulares metálicas, la reproducibilidad de las características plasmónicas está relacionada con varios factores como son, el tamaño y la separación entre nanopartículas o nanoislas. Es por ello, que el control de estos factores durante la síntesis es fundamental para el desarrollo de este tipo de materiales. Dentro de las distintas técnicas especializadas utilizadas para la formación de materiales plasmónicos se encuentra la evaporación térmica al alto vacío. Como se muestra más adelante, ésta puede ser apropiada para la síntesis de películas granulares metálicas. En esta contribución se muestra la formación de películas granulares de oro y cobre por evaporación térmica a través del control de los parámetros de evaporación, que incluyen el tiempo, la presión de vacío y el tiempo de depósito. Se observa que oro y cobre crecen de manera diferente. La evaporación de oro puede dar lugar tanto a la formación de nanopartículas en unos cuantos segundos, y a la formación de nanoislas en pocos minutos; las islas de oro con morfología similar se pueden obtener utilizando diferentes condiciones de evaporación. Mientras que en la evaporación de cobre se observa que la nucleación es mucho más lenta, teniéndose la formación de nanopartículas alrededor de los 14 minutos, las cuales son casi esféricas y uniformemente distribuidas. Ambos materiales presentan un mecanismo de crecimiento del tipo de Volmer-Weber.

Palabras clave

Películas granulares metálicas, evaporación térmica, materiales plasmónicos, nanopartículas.

1. Introducción

La formación de materiales al alto vacío ha tenido un gran impacto en el desarrollo de la ciencia y la tecnología. Muchos de los dispositivos optoelectrónicos se fabrican en forma de películas delgadas al alto vacío y han tenido un impacto social con múltiples aplicaciones en diferentes sectores: en el control de procesos industriales (Benelmekki & Erbe, 2019), las telecomunicaciones (Eng, Song & Ping, 2015; Sauvage, Laffitte, Périnet, Berthier & Goudard, 2000), la comunicación inalámbrica (Rao & Shekhawat, 2013), y un gran número de aplicaciones prácticas basadas en esta tecnología se han desarrollado, como lo son la capa activa de los CD's (Rao & Shekhawat, 2013; Herrick & Guo, 2021), que revolucionaron la capacidad de almacenamiento de información. Actualmente los metamateriales formados por el crecimiento periódico de multicapas delgadas de diferentes materiales son de interés científico y tecnológico por su índice de refracción negativo (Smith, Pendry & Wiltshire, 2004).

Varias técnicas se han desarrollado para la generación de películas delgadas tanto por medios físicos como por medios químicos a escala industrial y de laboratorio. La deposición en fase vapor y la deposición en fase líquida demostraron ser dos alternativas muy convenientes para la formación de diversos materiales en forma de película delgada. Generando así películas homogéneas en grosor y composición, y con la posibilidad de adaptarlas para la fabricación a escala industrial. Por ejemplo, la síntesis de películas delgadas de semiconductores por reacción química en fase vapor ha sido exitosa para la formación de uniones n-p (Kunjomana, Bibin, Varadharajaperumal & Teena, 2021; Rossnagel, 2003).

Para el desarrollo de nuevos materiales a escala de laboratorio se tiene una gran variedad de posibilidades, desde métodos simples como lo es el arrastre de vapor en un horno tubular, hasta técnicas sumamente sofisticadas, en donde se puede depositar una monocapa de átomos o moléculas del material deseado (Repp, Steurer, Scivetti, Persson, Gross & Meyer, 2016; Villagomez, Guillermet, Goudeau, Ample, Xu, Coudret et al., 2010). Dentro de las técnicas físicas de deposición en fase vapor destacan la evaporación catódica o sputtering, la ablación láser, la evaporación térmica, el arrastre por vapor acoplada de filamento caliente, entre otras. La evaporación térmica tiene gran impacto en la formación de contactos eléctricos, principalmente para la caracterización eléctrica de diferentes muestras. Debido que es una técnica relativamente simple de implementar, normalmente se pueden recubrir grandes áreas y, bajo ciertas condiciones experimentales, la

taza de evaporación puede ser muy alta. Sobre todo, la evaporación térmica es una técnica de bajo costo con respecto a otras alternativas de síntesis de materiales. Puede ser de utilidad para el control de crecimiento de nanoislas metálicas con posibles aplicaciones en plasmónica (McPeak, Jayanti, Kress, Meyer, Lotti, Rossinelli et al., 2015; Tesler, Maoz, Feldman, Vasevich & Rubinstein, 2013). No obstante, cabe mencionar que también presenta algunos inconvenientes: si no se cuenta con la tecnología para el control del espesor, se dificulta la reproducibilidad de las películas obtenidas, además de que los materiales metálicos tienen baja adherencia en sustratos dieléctricos (Doron-Mor, Barkay, Filip-Granit, Vaskevich & Rubinstein, 2004).

Actualmente las técnicas de deposición en fase vapor como pulverización catódica y evaporación térmica, acopladas con la litografía de nanoesfera, permiten la síntesis de estructuras periódicas con propiedades ópticas controladas dentro de un amplio intervalo en la región espectral, que abarca desde la región visible hasta el cercano infrarrojo (Rahaman, Moras, He, Madeira & Zahn, 2020; Cesca, Michieli, Kalinic, Balasa, Rangel-Rojo, Reyes-Esqueda et al., 2019). Sin ahondar detalladamente en el tema, la plasmónica es un campo amplio de oportunidades que, para su pleno desarrollo, requiere de un control en la formación de nuevos materiales a la nanoescala (Takeuchi, 2009; Ozbay, 2006). Asimismo, es necesario hoy en día, promover el uso de tecnologías que permitan la reproducibilidad de las propiedades al mismo tiempo que coadyuven al cuidado del medio ambiente.

El cobre y sus óxidos han sido un pilar en el desarrollo de la humanidad (Radetzki, 2009). A la nanoescala presentan propiedades fascinantes, y actualmente tiene varias aplicaciones dentro de la Óptica, Electrónica, Medicina, y en la manufactura de algunos lubricantes, entre otros (Din & Rehan, 2017). Su potencial impacto en el desarrollo de la espintrónica también se ha documentado (Sha, Liu, Wang, Liu, Peng, Zhang et al., 2021; Kaur, Tovstolytkin & Lotey, 2018). Por su parte el oro nanométrico es un material extraordinario con variadas aplicaciones prácticas, las cuales se han venido implementando por no menos ya de cincuenta años (Quin, Zeng, Lai, Huang, Xu, Zhang, et al., 2018; Loebich, 1972). En el presente capítulo se plasman algunos resultados obtenidos por evaporación térmica en cuanto a la formación de nanoislas y nanopartículas con base en ambos elementos, y que se encuentran homogéneamente distribuidas sobre la superficie del sustrato.

2. Evaporación Térmica

La Deposición Física de Vapor (DFV, o PVD por sus siglas en inglés), es un proceso limpio que no requiere del uso de contaminantes tóxicos (Deng, Chen, Li, Wang, Kuang, & Li, 2020). Se realiza a partir de la evaporación del material fuente, el cual se transporta hasta el sustrato en fase gaseosa o en estado de plasma, y finaliza con la condensación del vapor en el sustrato. Dentro de la DFV está la técnica de evaporación térmica, en la cual el material se evapora a altas temperaturas y baja presión. Para este fin, se utilizan calentadores por efecto Joule, como son charolas de Tungsteno, Molibdeno, Tántalo o algún otro metal que tenga un punto de fusión muy por arriba del material a evaporar. Se aplican flujos de altas corrientes eléctricas. Luego, el material en fase vapor se mueve radialmente en línea recta con dirección al sustrato, tal y como se esquematiza en la Figura 1.

Debido a que el proceso se realiza, por lo general, en condiciones de alto vacío o a bajas presiones de trabajo, con valores entre 10^{-5} y 10^{-9} Torr, normalmente se establecen condiciones físicas idóneas dentro de las cuales se tiene que el material a depositar se mueve con muy pocas o ninguna colisión con las moléculas del gas entre la fuente y el sustrato. Es por ello que la trayectoria de los átomos que forma el vapor es lineal. La condición de alto vacío asegura la distancia de recorrido libre medio entre la fuente y el sustrato, garantizándose de esta manera

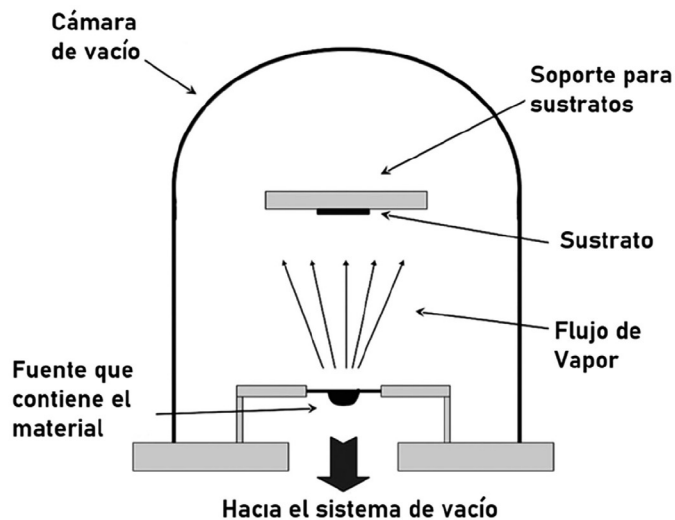


Figura 1. Esquema de un sistema típico de evaporación térmica

la calidad de la capa metálica depositada. Finalmente, si el sustrato se encuentra a temperatura ambiente, el material en fase vapor se condensa en los sustratos para la generación de materiales nanoestructurados, los cuales con el tiempo pueden fusionarse formando capas delgadas, con grosores desde los nanómetros hasta decenas de micrómetros. Es importante mencionar que para que el gradiente de temperatura entre el sustrato y la fuente se minimice, se debe disminuir el calentamiento por radiación térmica provocado por la última. El uso de la evaporación térmica tiene algunas ventajas como son la obtención de altas tasas de deposición y un monitoreo sencillo. El material de origen puede utilizarse y conseguir de alta pureza, y conservarse durante el proceso; algunos materiales son económicos y pueden utilizarse desde polvos, trozos, alambres o virutas.

2.1. Mecanismo de crecimiento

Los mecanismos de crecimiento durante la evaporación física en fase vapor son bien conocidos, y dependen del par sustrato-depósito, así como de la temperatura del sustrato. Generalmente, los metales depositados sobre sustratos dieléctricos presentan un crecimiento por islas conocido como Volmer-Weber (Floro, Chason, Cammarata & Srolovitz, 2002; Vook, 1982). Los materiales del mismo tipo, como metal-metal, presentan un mecanismo de crecimiento bidimensional o por capas, conocido como Frank- Van der Merwe (Van Der Merwe, 1993; Vook, 1982). Algunos materiales, sobre todo capas gruesas, presentan un mecanismo combinado entre los dos anteriores, conocido como Stranski-Krastanov (Van Der Merwe, 1993; Vook, 1982). Estos mecanismos han sido ampliamente estudiados, y desde mediados del siglo pasado forman la base teórica en depósitos de películas delgadas continuas (Kaiser, 2002).

Es bien conocido que el mecanismo de crecimiento de metales por evaporación térmica sobre un sustrato dieléctrico se acopla muy bien al mecanismo propuesto por Volmer-Weber. En este modo de crecimiento, las interacciones metal-metal y metal-dieléctrico determinan la segregación del material. Los átomos incidentes sobre el sustrato se atraen fuertemente entre sí, mientras que presentan una baja atracción por los átomos del sustrato (Adachi & Wasa, 2012). Es por ello que, cuando los átomos de la fase vapor interactúan con la superficie, estos se difunden fácilmente a lo largo del sustrato, y al interactuar con otros átomos se reduce su movilidad, dando origen a centros de nucleación formando nanopartículas que al crecer forman islas. Estas últimas, arbitrarias en lo que respecta a

su tamaño y forma. En este tipo de crecimiento se favorece el crecimiento lateral con respecto al crecimiento unidireccional que define el espesor de la película: las islas pueden coalescer con otras islas cercanas, formando islas de varias decenas de nanómetros. Dentro de este mecanismo de crecimiento es común la aparición de huecos, debido precisamente a la débil interacción entre el sustrato y el metal. Los huecos sirven como centros de nucleación secundarios, por lo que eventualmente se rellenarán dando origen a una película granular continua (Greene, 1994).

El mecanismo de crecimiento de metales sobre sustratos dieléctricos, aunado con los conceptos de percolación eléctrica que describen el cambio de resistividad como función de la fracción de llenado del material conductor (Kirkpatrick, 1973; Shante & Kirkpatrick, 1971), puede ser utilizado para depositar películas granulares. Con estos dos elementos hemos observado que se puede monitorear *in situ* el depósito de metales, con la posibilidad de obtener diferentes morfologías, que incluyen el depósito de nanopartículas aisladas. También es posible obtener depósitos en condición de percolación, en donde las islas se encuentren formando rutas de conducción, e inclusive la generación de películas delgadas. Los depósitos de nanopartículas de oro y plata son de interés debido a que nanopartículas aisladas dan lugar a efectos de plasmón localizado (Serrano, Rodríguez de la Fuente & García, 2010), y posiblemente a conducción por tunelamiento cuántico (Balberg, 1987). Por otro lado, la formación de depósitos en la condición de percolación puede ser importante en la formación de sustratos para uso en sentido por Espectroscopía Raman Amplificada debida a efectos de Superficie, o SERS por sus siglas en inglés (Risovic, Gebavi, & Ivanda, 2021; Tatarkin, Yakubovsky, Ermolaev, Stebunov, Voronov, Arsenin et al., 2020). Los detalles del control de la formación de nanoislas y nanopartículas por evaporación térmica en base a los conceptos de percolación se discutirá con detalle en otro lugar.

2.2. Materiales

Para realizar los depósitos se utilizó una Evaporadora Intercovamex T12 para metales con bajo punto de fusión en alto vacío. El equipo está conformado por los siguientes elementos:

- *Cámara de vacío*: hecha de vidrio, la cual cubre las muestras para que se genere la condición de vacío.

- *Sistema de vacío*: consta de una bomba mecánica y una bomba turbo molecular.
- *Base*: donde se colocan los sustratos.
- *Sistema de evaporación*: consta de dos electrodos y una charola de Molibdeno en donde se coloca el metal que, mediante el paso de una corriente eléctrica, se calienta hasta que comienza a evaporarse.
- *Shutter*: una placa movable que permite que el material evaporado llegue a los sustratos o no.

Los depósitos se realizaron en diferentes tipos de sustratos como silicio, vidrio, cobre e incluso se pueden realizar directamente sobre las rejillas para Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). La mayoría de los sustratos, previa utilización, pasaron por un proceso de lavado utilizando distintas metodologías, por ejemplo:

- Para vidrio y silicio, se realizaron lavados en un equipo de ultrasonido, primero con acetona por 5 minutos, y luego dos lavados más con etanol por 10 minutos. Entre cada lavado se secaron con aire caliente.
- A los sustratos de cobre se les realizó una preparación de tipo metalográfico en una de las superficies, es decir, un pulido mecánico. Luego se lavaron tres veces por 10 minutos en el ultrasonido con etanol. Finalmente, con el objetivo de eliminar restos de óxido u otros elementos en la superficie, se les dio un tratamiento ácido con H_2SO_4 .
- Las Rejillas para TEM (de Níquel de la marca SPI Supplies #3520C-FA, recubiertas de carbón, malla 200, PK/50, 3mm), se utilizaron sin ningún tratamiento adicional.

2.3. Procedimiento (o Condiciones de Depósito)

Los sustratos limpios se colocan en la base de la evaporadora, e incluso a un sustrato de vidrio se le colocaron dos contactos, esto con el objetivo de tener un sustrato de referencia, y así poder controlar el depósito del material. El control en el depósito reside en el monitoreo de los cambios en resistencia eléctrica durante el proceso de depósito. Después se colocaron sobre la charola 100 mg de Cu electrolítico en virutas, o bien, 100 mg de oro. Finalmente, se colocó la campana de vidrio para dar inicio con el proceso de vacío usando una bomba mecánica, la cual permite alcanzar una presión de trabajo de 7×10^{-3} Torr en aproximadamente 20 minutos. Si se requiere alcanzar la condición de alto vacío se hace uso de la

bomba turbo-molecular, alcanzando una presión de trabajo de 10^{-6} Torr en un tiempo aproximado de 2-3 horas.

Durante el proceso de evaporación y deposición del material existen parámetros que varían afectando la reproducibilidad del experimento, por ejemplo: la cantidad de material en la charola, la potencia necesaria para calentar el metal para su evaporación (puede variar por factores externos), la presión de trabajo y el tiempo de deposición del metal. La caracterización morfológica se realizó con un equipo JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope y con un Microscopio Electrónico de Transmisión JEM2010.

3. Efecto de las condiciones de evaporación sobre la formación de películas de oro

En la presente sección se analiza la formación de películas granulares de oro por evaporación térmica. Se muestran los efectos del tiempo de evaporación y de la potencia eléctrica con la que se calienta el material a evaporar (relacionada con la tasa de evaporación). Se comparan también los depósitos obtenidos de manera continua con los depósitos obtenidos de manera secuencial, en un mismo tiempo efectivo de evaporación.

3.1. Tiempo de depósito

Para estudiar el efecto del tiempo de evaporación sobre la morfología de los depósitos, se mantuvo constante la presión dentro de la cámara de vacío (10^{-6} Torr), la charola de molibdeno se calentó con una corriente de 140 Amperes a 1 Volt, y la masa inicial de material evaporado se fijó en 100 mg. El sustrato se mantuvo a temperatura de la cámara, la cual alcanza 60 grados centígrados. Las micrografías obtenidas para los depósitos de unos cuantos segundos de evaporación se muestran en la Figura 2. Al utilizar tiempos de evaporación suficientemente cortos se obtienen nanopartículas aisladas (o suficientemente separadas unas de otras) con diámetros de apenas unos cuantos nanómetros. En los tiempos analizados se pueden notar dos características importantes. Tanto para la muestra de 10 s como para la de 50 s, las nanopartículas mantienen una distribución homogénea sobre todo el sustrato. Esto, desde el punto de vista práctico, es una ventaja dado que como se ha mencionado, una distri-

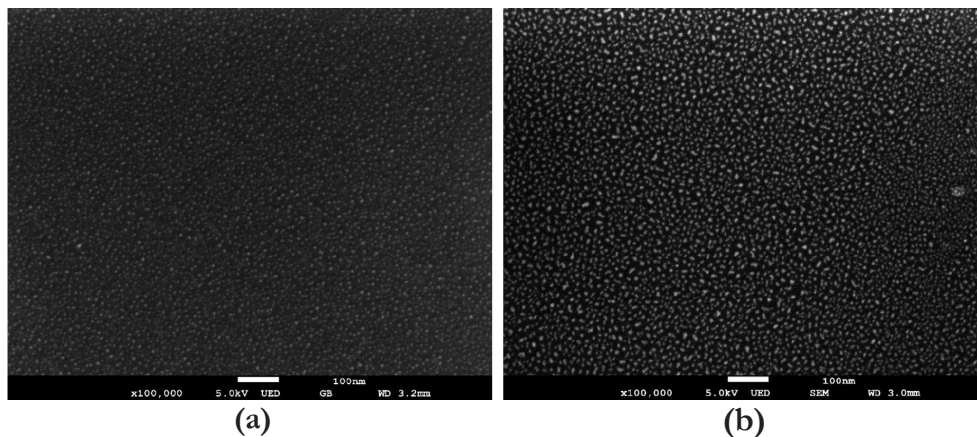


Figura 2. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido depositadas sobre silicio a diferentes tiempos. (a) 10s. (b) 50 s

bución homogénea de las partículas es medular para un desempeño óptimo de las aplicaciones tecnológicas.

Se puede notar también que a tiempos menores de depósito la forma de las partículas es más regular. Para las películas depositadas en un tiempo de 10 s, se obtienen nanopartículas mayoritariamente con forma esférica, mientras que al incrementar en 5 veces el tiempo de depósito la forma esférica comienza a distorsionarse dando lugar estructuras más alargadas, pero que mantienen un tamaño promedio. Este hecho se puede visualizar con ayuda de la Figura 3, lado izquierdo, donde se muestran las distribuciones de tamaños obtenidas para cada caso, después del análisis estadístico realizado (conteo de al menos 300 partículas). Se empleó el software de dominio público *Image J* (versión 1.51j8, Wayne Rasband, National Institutes of Health, EUA), y todas las nanopartículas contadas se aproximan a círculos concéntricos con sus respectivos centros. Es evidente que la formación de película para el caso de 50 s conlleva una dinámica de fronteras de grano, hecho que se manifiesta con la presencia de una distribución bimodal en lo que respecta a los tamaños promedio de las nanopartículas (Figura 3c).

Bajo una observación más minuciosa de la Figura 2b, se puede apreciar la etapa temprana de formación de algunas nanoislas, mucho menor en número si se comparan con las nanopartículas individuales y aisladas. El hecho de que los centros de la distribución bimodal estén tan cercanos uno del otro es un indica-

tivo de movilidad e intercambio de masa entre las partículas aisladas observadas para el caso de 10 s (Figura 2a). En el lado derecho de la Figura 3 se muestran los resultados obtenidos del mismo ejercicio hecho, pero en este caso, con respecto a la separación promedio entre las nanopartículas. Nótese que independientemente del tiempo de deposición, la separación promedio entre partículas es aproximadamente el doble de la dimensión que les caracteriza globalmente. El color gris en los histogramas denota que las mediciones fueron hechas sobre la superficie del sustrato, mientras que el amarillo sobre la superficie metálica de oro. Esta convención cromática se seguirá utilizando a lo largo de este capítulo.

Otro parámetro de interés, en relación con las propiedades ópticas y eléctricas de este tipo de materiales, son los llenados fraccionarios de superficie del compuesto

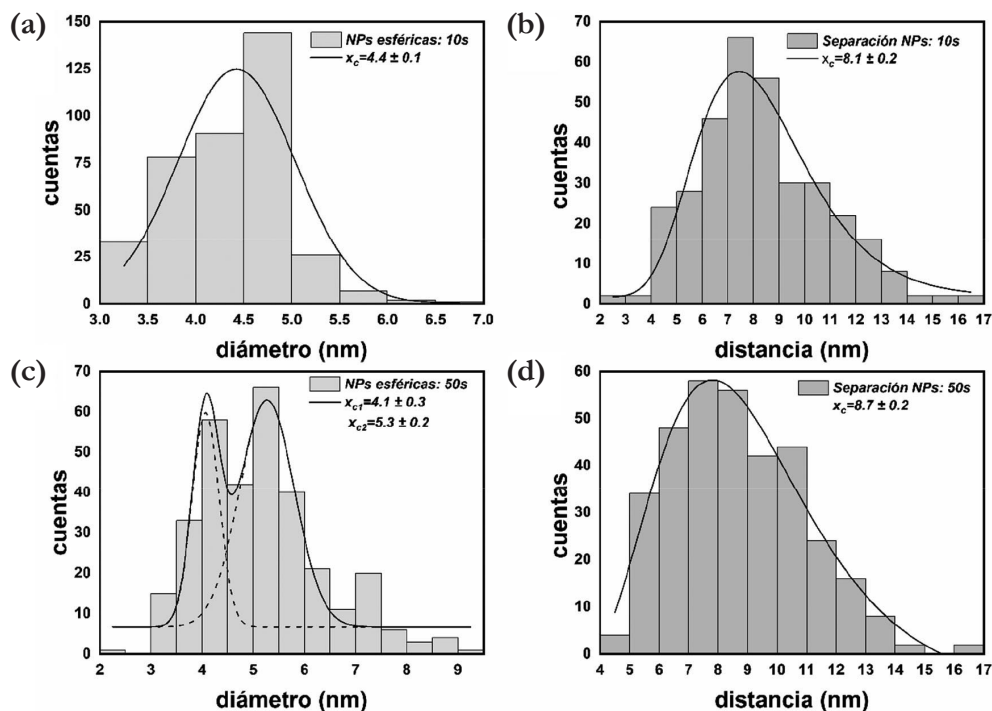


Figura 3. Estadística para las películas formadas con tiempos de deposición de 10 y 50 s, mostrando dos tipos de distribuciones. (a) 10 s: tamaño promedio de las nanopartículas (NPs). (b) 10 s: separación promedio entre las NPs. (c) 50 s: tamaño promedio de las NPs. (d) 50 s: separación promedio entre las NPs

metálico (x_{metal}) y del compuesto dieléctrico o sustrato (x_{diel}). La extinción de una onda de luz blanca incidente sobre la superficie de una película granular de oro, se describe analíticamente por medio de teorías de medio efectivo en donde se modela la función dieléctrica del medio compuesto por las dos fases distintas (metal más dieléctrico), a partir de introducir las funciones dieléctricas que describen a cada fase por separado (Abeles & Gittleman, 1976; Cohen, Cody, Coutts & Abeles, 1973). Las propiedades ópticas de películas ultradelgadas de Au (groses entre 10 y 40 nm) son sensibles a los llenados fraccionarios de superficie (donde se satisface $x_{metal} + x_{diel} = 1$), así como a la separación entre componentes metálicas y de la morfología de ambas fases: nanopartículas ($x_{metal} \rightarrow 0$) o nanoislas (x_{metal} 0.40, aproximadamente) para el caso del metal, y huecos para el caso del sustrato o medio dieléctrico. Estos parámetros se pueden determinar también por el análisis de micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica, tal y como se ejemplifica en la Figura 4. Los valores obtenidos x_{metal} para tiempos de deposición de 10 y 50 s, son 0.18 y 0.30, respectivamente.

La morfología de una película formada por un tiempo de evaporación de 11 minutos se presenta en la Figura 5. Se puede notar un cambio radical en la mor-

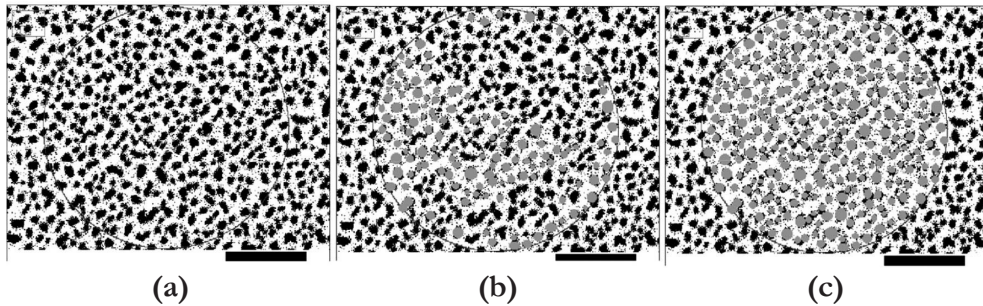


Figura 4. Metodología empleada para determinar el llenado fraccionario de superficie metálico. Se presentan las micrografías procesadas obtenidas para el caso de tiempo de deposición de 50 s: la barra densa color negro define la escala a 100 nm. (a) Se procesa la imagen con un filtro binario bajo el cual, el color negro representa la componente o fase metálica, oro en este caso. Se utiliza una ampliación de imagen adecuada y se elige un área de estudio. (b) Llenado parcial: partícula por partícula, se registra el valor del área enmarcada por el círculo que le delimita e inmediatamente después se rellena el círculo para evitar múltiples conteos de una misma partícula. (c) Llenado total: x_{metal} se calcula a partir del cociente entre el área enmarcada por el círculo grande y la suma de las áreas los círculos contenidos en la misma. Los pasos se repiten (otras zonas de la micrografía) hasta contabilizar el número de partículas deseado

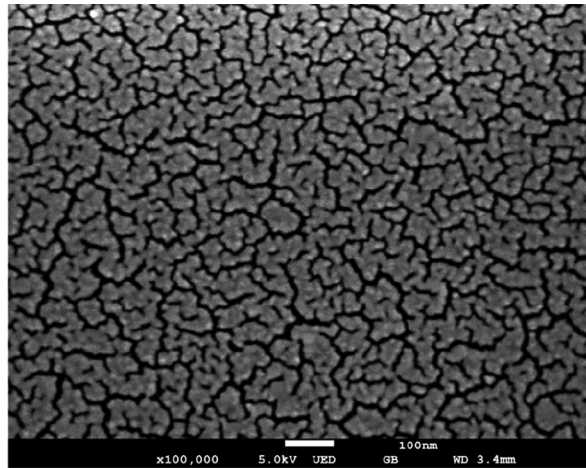


Figura 5. Micrografía SEM de un depósito de oro realizado en un tiempo de 11 minutos

fología de la muestra, toma lugar la formación de islas de varios cientos de nanómetros formadas por la aglomeración de nanopartículas, las islas están separadas por huecos lineales de pocos nanómetros de ancho. La secuencia de la morfología de los depósitos ejemplificados con esta figura, y la Figura 2, muestran que el mecanismo de crecimiento de este metal se realiza acorde al mecanismo del tipo Volmer-Weber (Adachi & Wasa, 2012): la formación inicia con la nucleación, dando origen a nanopartículas individuales, las cuales van creciendo lateralmente hasta su fusión, generando la formación de islas.

En el caso de obtención de islas, aparte de los llenados fraccionarios de superficie y de la separación entre componentes metálicas, es conveniente también determinar los anchos promedios de las islas, así como su extensión o longitud característica. Aquí, el llenado fraccionario metálico (o densidad de llenado metálico) se puede aproximar estimando las áreas de las islas cubriéndolas por completo utilizando círculos de diferentes tamaños, tal y como se ejemplifica en la Figura 6a: se estimó un $\alpha_{metal} = 0.64$. En cambio, las extensiones o longitudes promedio se pueden aproximar con un cubrimiento parcial utilizando círculos contiguos de un diámetro fijo correspondiente (o menor) al ancho promedio de las islas. No obstante, en el presente caso (película formada con un tiempo de deposición de 11 minutos), el concepto de *extensión* o *longitud* de las islas carece de sentido debido a que éstas coalescen formando un sistema

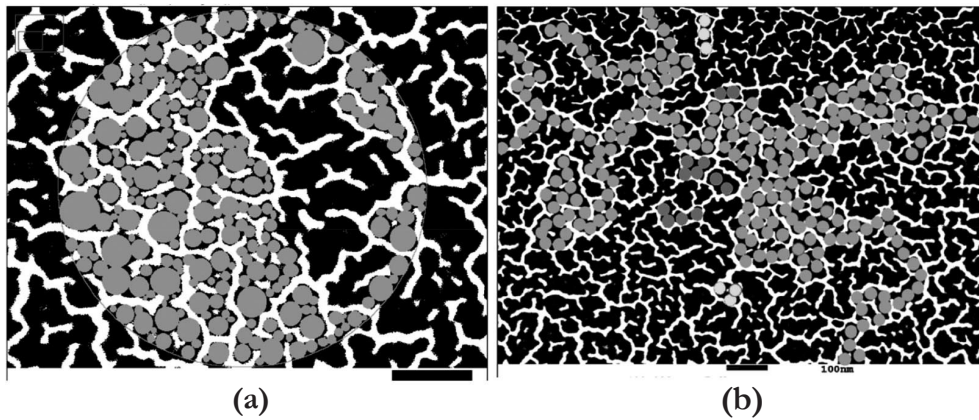


Figura 6. Oro depositado en silicio por un tiempo de 11 minutos. En ambas figuras, la barra densa color negro define la escala a 100 nm. (a) Esquematación del procedimiento usado para determinar la fracción de llenado superficial metálica, se muestra un llenado parcial del área seleccionada. (b) Esquematación de caminos de conducción eléctrica. La trayectoria trazada en color gris es no cerrada, con poco más de 200 círculos contiguos y de diámetro igual a 30 nm: la extensión total de la trayectoria bien podría ser cercana a los diez micrómetros. Con distintos colores se muestran los pocos casos presentes de trayectorias cerradas, y con extensiones aproximadas de 60 y 100 nm

de islas interconectadas formando regiones metálicas continuas. Dicha cualidad se puede inferir con ayuda de la Figura 6b. Los gráficos derivados del correspondiente análisis estadístico se presentan en la Figura 7.

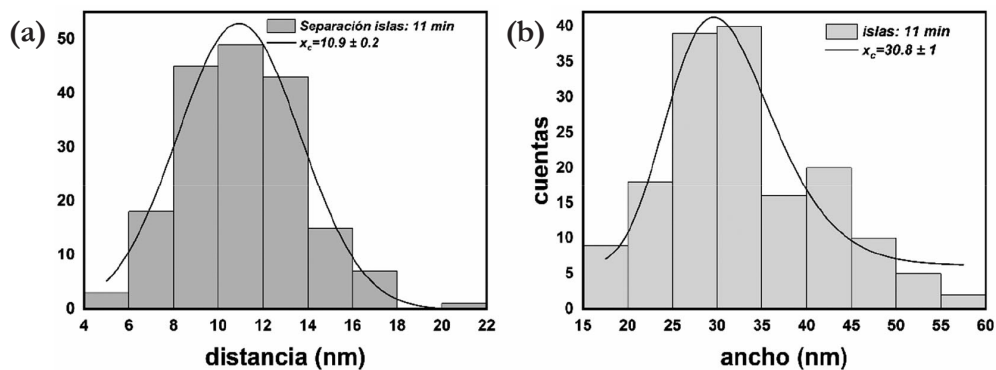
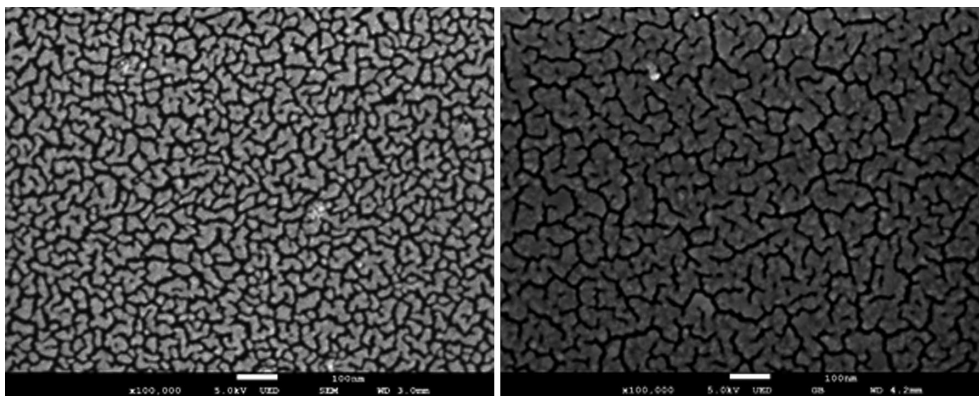


Figura 7. Estadística para la película formada con un tiempo de deposición de 11 minutos, mostrando dos tipos de distribuciones. (a) Separación entre islas. (b) Ancho de las islas

3.2. Rapidez del depósito

La tasa de evaporación se controla variando la corriente y el voltaje de alimentación, mientras se mantienen constantes: la presión, la masa inicial de material y el tiempo de evaporación. En la Figura 8 se muestran las morfologías obtenidas para un tiempo de depósito fijo de 10 min, pero con distintas tasas de evaporación, definidas por los siguientes pares corriente-voltaje (x Amperes, y Volts): (a) (140, 1) y (b) (160, 1.5). A simple vista se pueden notar significativas diferencias entre una muestra y otra. La película formada a una menor tasa de evaporación (inciso a) presenta un gran número de islas aisladas, con anchos y extensiones bien definidas. En cambio, la de mayor tasa de deposición (inciso b) es similar a la mostrada en la Figura 5. Cualitativamente, la primera tiene un llenado fraccionario superficial metálico menor en comparación con el de la segunda, y las separaciones entre islas es del mismo orden para ambas. Tras el análisis estadístico efectuado para ambas micrográficas, se obtiene $x_{metal} = 0.58$ para la muestra de menor tasa de evaporación, y $x_{metal} = 0.68$ para la otra.

Las distribuciones obtenidas para los anchos de las islas y la separación promedio entre las islas, se presentan en la Figura 9. La separación entre componentes metálicas se mantiene constante para todos los sistemas discutidos, alrededor de 9-11 nm, indistintamente de si se tienen partículas aisladas, islas aisladas o islas interconectadas. Para el caso del material formado a menor tasa de evaporación (140 A, 1 V; Figura 8a), el ancho de isla que caracteriza globalmente a la muestra



(a) corriente 140 A, voltaje 1 V

(b) corriente 160 A, voltaje 1.5 V

Figura 8. Morfología de depósitos de oro con 10 minutos de depósito a diferentes tasas de evaporación

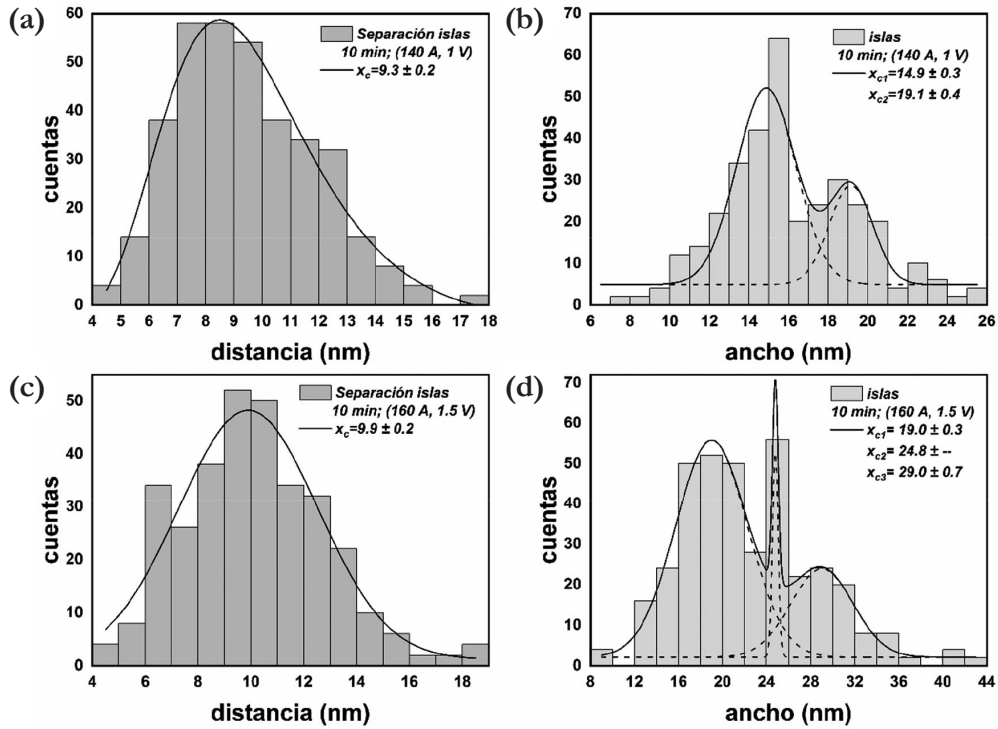


Figura 9. Estadística para las películas formadas con distintas tasas de evaporación, y un tiempo de depósito fijo de 10 minutos. (a) Baja (140 A, 1V): separación entre islas. (b) Baja (140 A, 1V): ancho de las islas no conectadas. (c) Alta (160 A, 1.5V): separación entre islas. (d) Alta (160 A, 1.5 V): ancho de las islas conectadas

presenta una distribución bimodal. Esto, en conjunto con el resultado mostrado en la Figura 3c, que corresponde a la película formada a bajo la misma tasa de evaporación, pero con un tiempo de deposición de 50 s (Figura 2b), permite sugerir que la existencia de distribuciones bimodales en los anchos de las islas/partículas es la manifestación de un mecanismo inherente de temprana formación (o intermedia) de nanoislas aisladas. Nótese que, para el caso de la película depositada a una misma tasa de evaporación, pero con un tiempo de deposición de 11 minutos (140 A, 1 V; Figura 5), se forman islas de gran extensión (zonas del material interconectadas); la distribución de anchos tiende a ser unimodal (Figura 7b).

Por otro lado, una distribución multimodal con al menos tres centros resultó para el depósito a una mayor tasa de evaporación (Figura 9d). La presencia de

múltiples modos que caracterizan globalmente a los anchos medios de las islas formadas implica una estructura de huecos dieléctricos más compleja, más aleatoria tanto en tamaño y forma. También es menester establecer que, para su uso en sensado por acoplamiento plasmónico, es preferible lograr películas no tan delgadas, del orden de 50-100 nm: se reducen de esta manera las pérdidas ópticas (o la parte imaginaria de la función dieléctrica efectiva) debido a que la rugosidad de la película disminuye al incrementar su grosor (Yakubovsky, Arsenin, Stebunov, Fedyanin & Volkov, 2017). La rugosidad de películas delgadas fabricadas con base en un metal noble normalmente se evalúa por medio de la herramienta de Microscopia de Fuerza Atómica. Ahora bien, puesto que valores en x_{metal} cada vez más grandes necesariamente implica un engrosamiento de la película, entonces se tiene que el uso de tasas de evaporación altas es más conveniente para la producción de materiales plasmónicos de buena calidad, es decir, con altas figuras de mérito en lo que respecta al sensado por la vía óptica. Este resultado ya ha sido establecido con antelación en la literatura (McPeak et al., 2015).

Es posible hacer un análisis estadístico de las extensiones que definen la longitud mayor de las islas para el caso de la película formada a menor tasa de deposición. La distribución obtenida es unimodal, tal y como se puede observar en la Figura 10. Es preciso tomar en cuenta que las extensiones se aproximan haciendo uso del valor medio o centro obtenido a partir del ajuste de la distribución de anchos de las islas. Puesto que para la muestra aquí analizada se obtuvo una distribución

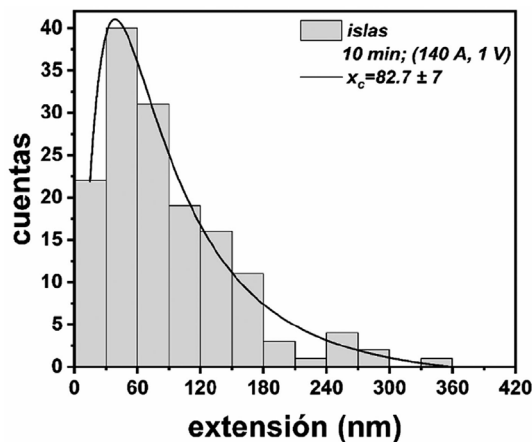


Figura 10. Extensiones o longitud característica de las islas para la película de oro en silicio depositada por 10 minutos, tasa de evaporación definida por (140 A, 1 V)

bimodal en los anchos, se utilizó el valor más pequeño de los centros obtenidos a partir del ajuste. Dicho de otra manera, se cubrieron un gran número de islas con círculos contiguos y de diámetro fijo igual a 15 nm. Que las mediciones realizadas se ajusten a una distribución *log-normal* con centro de 82.7 nm, significa que en la mayoría de las islas que conforman a la película delgada, se pueden acomodar de 5 a 6 círculos con un diámetro de 15 nm (sin traslape).

3.3. Depósito en un solo paso y en varios

Se pueden fijar todas las variables de depósito, y elegir si éste se hace de manera continua o discontinua, es decir, en pasos intermitentes por un tiempo fijo tal que sumen un tiempo efectivo de deposición igual al del caso continuo. En la Figura 11 se muestran las morfologías resultantes tras hacer el depósito de dos maneras distintas (la tasa de evaporación se define por el par corriente-voltaje (160 A, 1.5 V)): a) 10 minutos continuos, y b) 10 minutos discontinuos, usando 4 intervalos de tiempo con duración 2.5 minutos cada uno. En estos casos se omite el análisis estadístico, tal y como se ha venido ejerciendo arriba, pero es claro que la película formada por pasos o de manera discontinua tiende más hacia el límite del metal continuo o material en bulto. Se deben de tener pues valores más grandes de x_{metal} y películas de mayor grosor si se hace el depósito

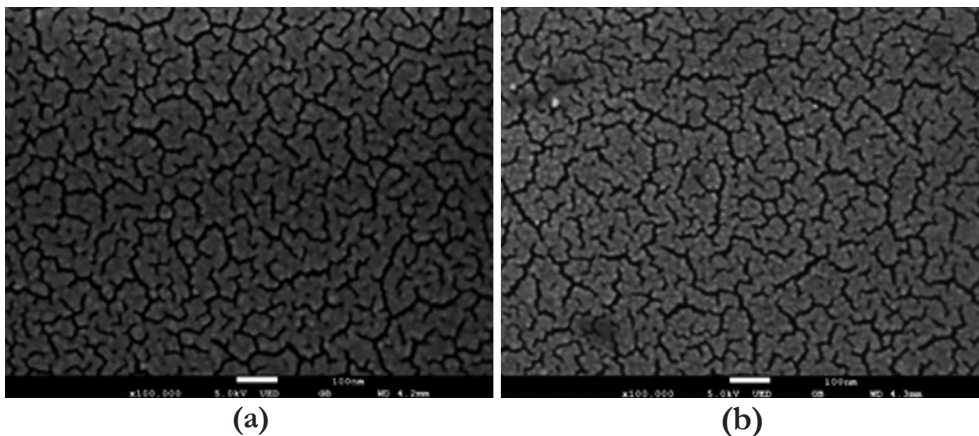


Figura 11. Morfología de dos muestras de oro. (a) 10 minutos continuos. (b) 10 minutos de tiempo efectivo, con 4 depósitos consecutivos de 2.5 minutos cada uno

en modo discontinuo. Según lo discutido anteriormente, entonces dichas películas deben representar una mejor opción dentro del campo de las aplicaciones por acoplamiento plasmónico, en comparación con aquellas fabricadas de manera continua.

3.4. Decorado de semiconductores con nanopartículas de oro

El estudio de las propiedades de óxidos metálicos acoplados con propiedades plasmónicas es un tema actual y con potenciales aplicaciones en varios campos (Zanella, Sandoval, Santiago, Basiuk & Saniger, 2006). Dado que a tiempos cortos de evaporación se pueden obtener nanopartículas de diferente tamaño, e inclusive con una distribución bimodal (como se mostró anteriormente), es por ello que una de las posibles aplicaciones de la evaporación térmica controlada radique en el decorado de óxidos metálicos. En el caso mostrado en la Figura 12, se depositó Zn metálico por evaporación térmica sobre sustrato de vidrio y posteriormente éste se oxidó a 500 C en atmósfera de aire. Los detalles experimentales se muestran en el trabajo de Acuña-Avila, López, Viguera-Santiago, Hernández-López, Camacho-López, Ornelas-Gutierrez et al. (2015). Sobre la capa nanoestructurada de ZnO se realizó un depósito de oro con las siguientes condiciones: 10 segundos, 10^{-6} Torr, (165 A, 1.3 V). En la parte

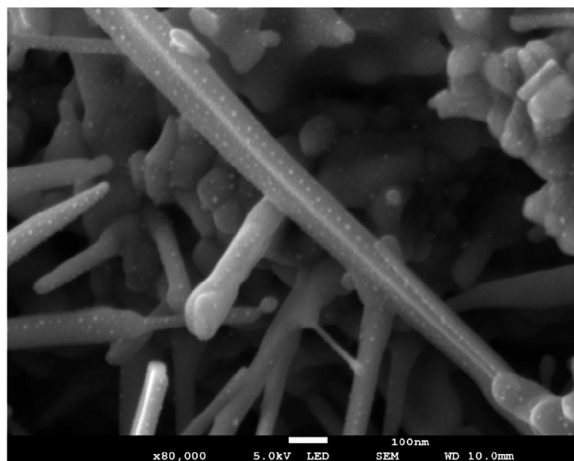


Figura 12. Decorado sobre ZnO con oro: $I=165$ A, $V= 1.3$ Volts, $t=10$ s

central de micrografía se puede ver una estructura alargada de ZnO de cientos de nanómetros, en la cual a lo largo de ésta tiene depositada incluso de forma ordenada las nanopartículas de Au con dimensiones de apenas unos cuantos nanómetros. La densidad de llenado, ya sea en el caso nanopartículas aisladas o en el de estructuras más complejas, depende de varios factores, como se ha mencionado con anterioridad a lo largo del capítulo.

4. Evaporación térmica de cobre

El cobre muestra algunas diferencias con respecto al oro, tanto en su formación por evaporación como en su caracterización por diferentes técnicas. Este elemento reacciona fuertemente con el medio y, dentro de una atmosfera de aire, se forma una capa de óxido nativo que crece monótonamente con el transcurso del tiempo. Los depósitos mantienen su carácter metálico por algunas semanas. En comparación con el oro, el cobre muestra una tasa de crecimiento mucho menor, observándose la formación de islas aproximadamente a los 40 minutos de depósito, mientras que el oro a los 11 minutos muestra ya una tendencia hacia la formación del metal continuo (ver Figura 5). En el presente estudio los depósitos de cobre mostraron dificultades para observarse por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), por lo que para su observación se propusieron diferentes sustratos; los que dieron mejor resultado fueron los sustratos de cobre y las rejillas de níquel recubiertas con grafito.

Con la caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), se obtuvieron micrografías de los depósitos sobre las rejillas TEM en condición de percolación, como se puede observar en la Figura 13. Nótese que las nanoestructuras aisladas forman caminos de conducción (Figura 13a), y que adquieren una forma esférica (Figura 13b). Haciendo una estadística de conteo de partículas se encontró que el tamaño promedio de las nanopartículas depositadas es de 3.5 nm (Figura 7c). En cambio, al aumentar el tiempo de deposición de 14 minutos a 40 minutos, se logra la formación de estructuras más complejas con tendencia al metal continuo, en donde la rugosidad de la película formada deja de ser despreciable, tal y como se muestra en la Figura 14. La diferencia, pues, en los crecimientos de películas delgadas de oro y cobre por evaporación térmica es evidente, sin importar que ambos procesos sean descritos por un mecanismo de crecimiento común, denotado arriba por el modo de crecimiento de tipo Volmer-Weber.

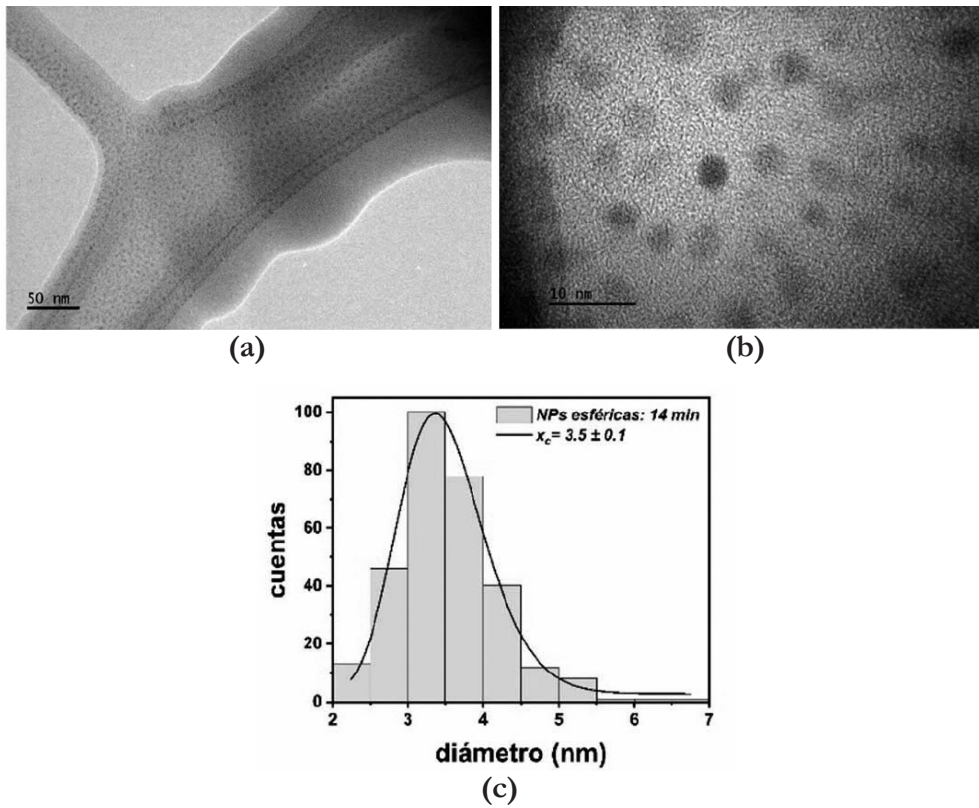


Figura 13. Morfología del cobre depositado de manera continua por un tiempo de 14 minutos, y condiciones de depósito definidas por (176 A, 1.3 V). (a, b) Micrografías del depósito, bajo distintas magnificaciones. (c) Distribución de tamaños de las nanopartículas obtenidas con forma esférica

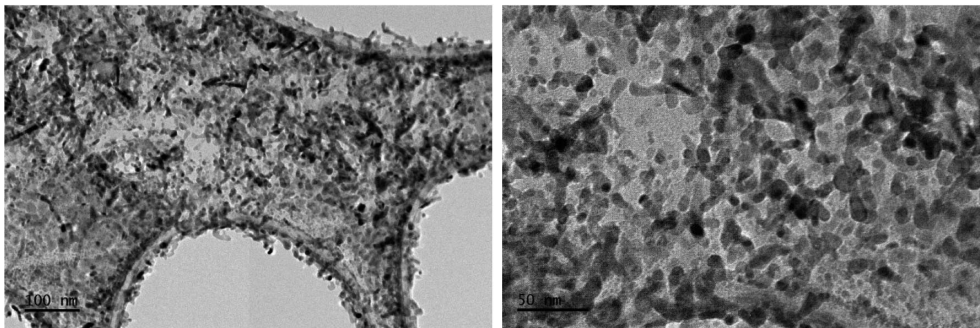


Figura 14. Película delgada de cobre, 176 A, 1.3 V, 40 minutos. Se muestran dos micrografías obtenidas bajo distintas magnificaciones. El depósito se efectuó de manera continua

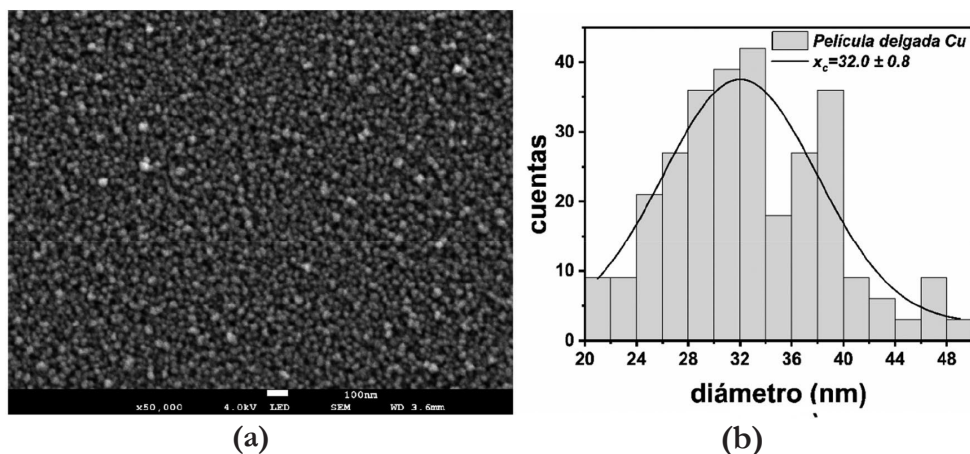


Figura 15. Película delgada de cobre, (176 A, 1.1 V): 5 depósitos realizados de 1 hora cada uno. (a) Micrografía obtenida. (b) Distribución de tamaño de partícula

Finalmente, en la Figura 15a, se puede observar una micrografía de una muestra con 5 depósitos continuos bajo las mismas condiciones de trabajo, sobre silicio. Se procedió de esta manera debido a que las muestras de un solo depósito contaban con espesores menores a los 20 nm, dificultándose así la caracterización morfológica por presencia de efectos de carga eléctrica (se visualizan zonas oscuras en las micrografías). Después de los 5 depósitos continuos, se lograron observar nanopartículas con forma esférica y tamaños entre 25 a 40 nm, de acuerdo con la gráfica de distribuciones obtenida (Figura 15b). La existencia de huecos entre partículas, con tamaños aproximados menores a 20 nm, indica que el depósito se realizó en forma de capas, es decir, primero se depositó una capa, sobre la que se depositó otra, y así sucesivamente hasta lograrse las cinco capas.

5. Conclusiones

La evaporación térmica es una ruta de síntesis viable para la obtención de películas metálicas granulares de calidad y con morfología controlada. Si bien es hoy en día un método bien establecido, una ciencia madura que confluye en la realización de una cetera de aplicaciones tecnológicas, es todavía un tema de investigación científica novedoso, especialmente en el caso de la fabricación de materiales para su uso dentro del campo de conocimiento de la plasmónica. En específico, recientemente se ha prestado mayor atención al proceso de 'dewetting' en películas

metálicas delgadas con estado de segregación cercano al límite del metal continuo, o por lo menos en la condición de percolación (Oh, Pyatenko & Lee, 2021; Liu, Chu, Yao, Mao, Zhu, Lee, et al., 2020; Tesler et al., 2013). Dicha palabra no tiene una traducción literal al español, describe la metaestabilidad energética de una película delgada continua que tiende a volverse discontinua o granular al formarse (espontáneamente) nanoislas o nanopartículas aisladas: el proceso es favorecido con tratamientos térmicos bajo atmosfera controlada a temperaturas moderadas, pero se requiere de una superficie metal-dieléctrica con ciertas características iniciales, que es fácilmente obtenible con evaporación térmica.

Desde sus inicios, la fabricación de películas metálicas delgadas ha estado estrechamente relacionada con los tópicos en relación con sus propiedades eléctricas y ópticas. La cantidad de luz reflejada y/o transmitida por una película metálica con las características discutidas en esta monografía, se puede controlar excepcionalmente, y casi a modo de capricho, si se tiene un control fino en el grosor de la película. Asimismo, para un rango determinado de grosores de película, el detalle a nivel superficial —es decir la morfología de la película: distribuciones de forma y tamaño tanto del metal como del medio dieléctrico— resulta ser sumamente relevante para el desempeño de sensores de última generación. El control del grosor en una película metálica es un hecho trivial cuando ésta es sintetizada por medio de la técnica de evaporación térmica. Con los resultados mostrados aquí, que son más bien preliminares, se puede inferir que el detalle en la superficie de la película delgada también se puede manipular por medio de la evaporación térmica del metal. Un gran número de experimentos y calibraciones pertinentes quedan por realizarse para una manipulación efectiva de la morfología, pero los resultados aquí discutidos son prometedores.

Agradecimientos

Gabriel Nute Castaneda agradece al CONACyT por la Beca otorgada durante el periodo de estudios de maestría. Oswaldo Sánchez Dena agradece al COMECyT por el apoyo otorgado a través del programa de estancia académica “CÁTEDRAS COMECYT EDOMÉX,” Folio CAT2021-0096. Este trabajo fue posible a través del proyecto de Ciencia Básica A1-S33899. Se agradece al Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM, por el apoyo en la caracterización por Microscopía Electrónica, en especial al Arq. Diego Quiterio Vargas por la preparación de las muestras, al Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa y al Dr. Carlos

Raúl Magaña Zavala por su ayuda en la obtención de micrografías SEM, así como al Fís. Roberto Hernández Reyes por la obtención de las imágenes TEM.

Referencias

- Abeles, B., & Gittleman, J. I. (1976). Composite material films: optical properties and applications. *Applied Optics*, 15(10), 2328-2332. <https://doi.org/10.1364/AO.15.002328>
- Acuña-Avila, P. E., López, R., Viguera-Santiago, E., Hernández-López, S., Camacho-López, M., Ornelas-Gutierrez, C. et al. (2015). Effect of thermal treatment on Zn nanodisks. *AIP Advances*, 5(6), 067109. <https://doi.org/10.1063/1.4922214>
- Adachi, H., & Wasa, K. (2012). Chapter 1-Thin Films and Nanomaterials. En K. Wasa, I. Kanno, H. Kotera (Eds.). *Handbook of Sputter Deposition Technology*, 3-39. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-67037-4>
- Balberg, I. (1987). Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials. *Physical Review Letters*, 59(12), 1305-1308. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.1305>
- Benelmekki, M., & Erbe, A. (2019). Chapter 1. Nanostructured thin films—background, preparation and relation to the technological revolution of the 21 st century. En M. Bemelmekki, A. Erbe (Eds.), *Nanostructured Thin Films* (pp. 1-34). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102572-7.00001-5>
- Ceska, T., Michieli, N., Kalinic, B., Balasa, I. G., Rangel-Rojo, R., Reyes-Esqueda, J. A. et al. (2019). Bidimensional ordered plasmonic nanoarrays for nonlinear optics, nanophotonics and biosensing applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 92, 2-9. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.03.025>
- Cohen, R. W., Cody, G. D., Coutts, M. D., & Abeles, B. (1973). Optical Properties of Granular Silver and Gold Films. *Physical Review B*, 8(8), 3689-3701. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.3689>

- Deng, Y., Chen, W., Li, B., Wang, C., Kuang, T., & Li, Y. (2020). Physical vapor deposition technology for coated cutting tools: A review. *Ceramics International*, 46(11), 18373-18390. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.168>
- Din, M. I., & Rehan, R. (2017). Synthesis, Characterization, and Applications of Copper Nanoparticles. *Analytical Letters*, 50(1), 50-62. <https://doi.org/10.1080/00032719.2016.1172081>
- Doron-Mor, I., Barkay, Z., Filip-Granit, N., Vaskevich, A., & Rubinstein, I. (2004). Ultrathin Gold Islands Films on Silanized Glass. Morphology and Optical Properties. *Chemistry of Materials*, 16(18), 3476-3483. <https://doi.org/10.1021/cm049605a>
- Eng, P. C., Song, S., & Ping, B. (2015). State-of-the-art photodetectors for optoelectronic integration at telecommunication wavelength. *Nanophotonics*, 4(3), 277-302. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2015-0012>
- Floro, J. A., Chason, E., Cammarata, R. C., & Srolovitz, D. J. (2002). Physical Origins of Intrinsic Stresses in Volmer-Weber Thin Films. *MRS Bulletin*, 27, 19-25. <https://doi.org/10.1557/mrs2002.15>
- Greene, J. E. (1994). Nucleation, Film Growth, and Microstructural Evolution. En R. F. Bunshah (Ed.). *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Technology and Applications* (2nd Ed.), 707-765. Noyes Publications.
- Herrick, R. W., & Guo, Q. (2021). Chapter 1-Introduction to optoelectronic devices. En R. W. Herrick, O. Ueda (Eds.), *Reliability of Semiconductor Lasers and Optoelectronic Devices*, 1-45. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-03264-8>
- Kaiser, N. (2002). Review of the fundamentals of thin-film growth. *Applied Optics*, 41(16), 3053-3060. <https://doi.org/10.1364/AO.41.003053>
- Kaur, M., Tovstolytkin, A., & Lotey G. S. (2018). Magnetoelectric Coupling in CuO Nanoparticles for Spintronics Applications. *Electronic Materials Letters*, 14, 370-375. <https://doi.org/10.1007/s13391-018-0026-1>
- Kirkpatrick, S. (1973). Percolation and Conduction. *Reviews of Modern Physics*, 45(4), 574-588. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.45.574>

- Kunjomana, A. G., Bibin, J., Varadharajaperumal, S., & Teena, M. (2021). Control of physical vapor deposition and architecture of stoichiometric SnSe heterojunction structures for solar cells. *Vacuum*, 191, 110372. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110372>
- Liu, J., Chu, L., Yao, Z., Mao, S., Zhu, Z., Lee, J. et al. (2020). Fabrication of Au network by low-degree solid state dewetting: Continuous plasmon resonance over visible to infrared region. *Acta Materialia*, 188, 599-608. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.02.050>
- Loebich, O. (1972). The optical properties of gold. *Gold Bulletin*, 5, 2-10. <https://doi.org/10.1007/BF03215148>
- McPeak, K. M., Jayanti, S. V., Kress, S. J. P., Meyer, S., Lotti, S., Rossinelli, A. et al. (2015). Plasmonic Films Can Easily Be Better: Rules and Recipes. *ACS Photonics*, 2(3), 326-333.
- Oh, H., Pyatenko, A., & Lee, M. (2021). A hybrid dewetting approach to generate highly sensitive plasmonic silver nanoparticles with a narrow size distribution. *Applied Surface Science*, 542, 148613. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148613>
- Ozbay, E. (2006). Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions. *Science*, 311(5758), 189-193. <https://doi.org/10.1126/science.1114849>
- Quin, L., Zeng, G., Lai, C., Huang, D., Xu, P., Zhang, C. (2018). “Gold Rush” in modern science: Fabrication strategies and typical advanced applications of gold nanoparticles in sensing. *Coordination Chemistry Reviews*, 359, 1-31. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.01.006>
- Radetzki, M. (2009). Seven thousand years in the service of humanity—the history of copper, the red metal. *Resources Policy*, 34(4), 176-184. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2009.03.003>
- Rahaman, M., Moras, S., He, L., Madeira, T. I., & Zahn, D. R. T. (2020). Fine-tuning of localized surface plasmon resonance of metal nanostructures from near-Infrared to blue prepared by nanosphere lithography. *Journal of Applied Physics*, 128(23), 233104. <https://doi.org/10.1063/5.0027139>

- Rao, M. C., & Shekhawat, M. S. (2013). A Brief Survey on Basic Properties of Thin Films for Device Application. *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, 22, 576-582. <https://doi.org/10.1142/S2010194513010696>
- Repp, J., Steurer, W., Scivetti, I., Persson, M., Gross, L., & Meyer, G. (2016). Charge-State-Dependent Diffusion of Individual Gold Adatoms on Ionic Thin NaCl Films. *Physical Review Letters*, 117(14), 146102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.146102>
- Risovic, D., Gebavi, H., & Ivanda, M. (2020). Influence of fractal and lacunar characteristic of a nanostructured substrate on SERS enhancement. *Applied Surface Science*, 537, 147915. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147915>
- Rosnagel, S. M. (2003). Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 21(5), S74-S87. <https://doi.org/10.1116/1.1600450>
- Sauvage, D., Laffitte, D., Périnet, J., Berthier, Ph., Goudard, J. L. (2000). Reliability of optoelectronic components for telecommunications. *Microelectronics Reliability*, 40(8-10), 1701-1708. [https://doi.org/10.1016/S0026-2714\(00\)00162-1](https://doi.org/10.1016/S0026-2714(00)00162-1)
- Serrano, A., Rodríguez de la Fuente, O., & García, M. A. (2015). Extended and localized surface plasmons in annealed Au films on glass substrates. *Journal of Applied Physics*, 108(7), 074303. <https://doi.org/10.1063/1.3485825>
- Sha, R., Liu, Q., Wang, M., Liu, M., Peng, Y., Zhang, Z. et al. (2021). Spin transport in different oxide phases of copper. *Physical Review B*, 103(2), 024432. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.024432>
- Shante, V. K. S., & Kirkpatrick, S. (1971). An introduction to percolation theory. *Advances in Physics*, 20(85), 325-257. <https://doi.org/10.1080/00018737100101261>
- Smith D. R., Pendry, J. B., & Wiltshire, M. C. K. (2004). Metamaterials and Negative Refractive Index. *Science*, 305(5685), 788-792. <https://doi.org/10.1126/science.1096796>
- Takeuchi, N. (2009). *Nanociencia y nanotecnología, la creación de un mejor mundo átomo por átomo*. Fondo de Cultura Económica, México.

- Tatarikin, D. E., Yakubovsky, D. I., Ermolaev, G. A., Stebunov, Y. V., Voronov, A. A., Arsenin, A. V. et al. (2020). Surface-Enhanced Raman Spectroscopy on Hybrid Graphene/Gold Substrates near the Percolation Threshold. *Nanomaterials*, 10(1), 164. <https://doi.org/10.3390/nano10010164>
- Tesler, A. B., Maoz, B. M., Feldman, Y., Vaskevich, A., & Rubinstein, I. (2013). Solid-State Thermal Dewetting of Just-Percolated Gold Films Evaporated on Glass: Development of the Morphology and Optical Properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(21), 11337-11346. <https://doi.org/10.1021/jp400895z>
- Van Der Merwe, J. H. (1993). Theoretical considerations in growing uniform epilayers. *Interface Science*, 1, 77-86. <https://doi.org/10.1007/BF00203267>
- Villagomez, C. J., Guillermet, O., Goudeau, S., Ample, F., Xu, H., Coudret, C. et al. (2010). Self-assembly of enantiopure domains: The case of indigo on Cu (111). *Journal of Chemical Physics*, 132(7), 074705. <https://doi.org/10.1063/1.3314725>
- Vook, R. W. (1982). Theories of nucleation and growth of thin films. *Thin Film Technologies and Special Applications: Proceedings Volume 0346*. <https://doi.org/10.1117/12.933784>
- Yakubovsky, D. I., Arsenin, A. V., Stebunov, Y. V., Fedyanin, D. Y., & Volkov, V. S. (2017). Optical constants and structural properties of thin gold films. *Optics Express*, 25(21), 25574-25587. <https://doi.org/10.1364/OE.25.025574>
- Zanella, R., Sandoval, A., Santiago, P., Basiuk, V. A., & Saniger, J. M. (2006). New Preparation Method of Gold Nanoparticles on SiO₂. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(17), 8559-8565. <https://doi.org/10.1021/jp060601y>