



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

# ESTUDIO MORFOLÓGICO DE PELÍCULAS ULTRA DELGADAS DE ORO.

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN  
CIENCIAS, MENCIÓN FÍSICA

SEBASTIÁN ANDRÉS BAHAMONDES MOYA

PROFESOR GUÍA:  
MARCOS FLORES CARRASCO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
CLAUDIO FALCÓN BEAS  
SAMUEL HEVIA ZAMORA  
FERNANDO LUND PLANTAT

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por CONICYT

SANTIAGO DE CHILE  
2014

## RESUMEN

Este trabajo analiza la morfología y los mecanismos de crecimiento en películas delgadas de oro sobre mica moscovita. Para lograr esto, se prepararon películas delgadas de oro de 1.5 a 40 nm de espesor nominal, mediante el método de deposición físico en fase vapor. Las condiciones de las evaporaciones fueron: presión de  $10^{-4}$  Pa; temperatura de evaporación entre los 110 y 790 K. La información topográfica de las películas delgadas se obtuvo mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) para las muestras no conductoras y microscopía de efecto túnel (STM) para las muestras eléctricamente continuas.

Las películas evaporadas a temperatura ambiente, logran recubrir completamente el sustrato cuando el espesor evaporado es de 8 nm o superior. Para las muestras con espesores inferiores a 8 nm, las mediciones topográficas se realizaron mediante AFM, el diámetro promedio de grano es constante para los distintos espesores evaporados, el exponente de Avrami es 1.06. Para las muestras con espesores mayores a 8 nm las mediciones topográficas se realizaron mediante STM, en esta serie el diámetro promedio de grano aumenta con el espesor, el índice de Hurst es 1 para las distintas muestras y el exponente dinámico de crecimiento es 2.55. Se evaporaron muestras a temperaturas distintas a la ambiente, de espesores de 1.5 y 3.0 nm. Estas fueron caracterizadas mediante AFM e indican que la altura de los granos que forma el oro sobre la mica es mayor mientras menor es la temperatura del sustrato durante la evaporación. Las muestras fabricadas a temperatura sobre los 300 K muestran cambios de colores y topográficos a través del tiempo.

Los resultados muestran que los depósitos fabricados a temperatura ambiente poseen nucleación instantánea y que están dominados por la barrera de Schwoebels-Ehrlich. Los depósitos fabricados a temperatura sobre los 300 K muestran que no hay una relación directa entre el tiempo en que la mica es sometida a un tratamiento térmico y la morfología que tendrá el depósito de oro, esto puede atribuirse a los procesos de hidroxilación que suceden en la mica o a la desorción de potasio superficial.

## AGRADECIMIENTOS

La verdad no sé muy bien como llegué a trabajar a un laboratorio de física y tampoco tango claro lo que voy a hacer después que este magíster termine (ahora mismo estoy un poco chato de lo que es física), pero que lo pase bien en el magíster y en el lab nadie lo podrá negar.

Por lo demás quiero agradecerles a mis padres por su apoyo y sobre protección, a mis hermanos porque su presencia en el departamento me hacia sentir acompañado, a mi abuela que ya no está y a la be por haberme hecho compañía durante este periodo.

También quiero agradecerle a Marcos y a Ricardo por enseñarme el mundo del laboratorio, sobre todo a Marcos que termino siendo mi profe guía. A Sebastián Donoso que terminó siendo mi partner de laboratorio y un amigo en la vida, al Henry y al Erick que los conozco desde la más tierna infancia científica y a todos en general: Ítalo, Nacho, Roberto, Nico, Pelo, a las niñas (Caro y Gabi), a los mecánicos (sobre todo al pelado de bxxxxxr), a los post-docs (Fernando, Isa, Esteban) que ojalá hubieran llegado un año antes para haberlos conocido mejor, etc.

...

Mi permanencia en el programa de magíster fue posible gracias a CONICYT.

# Tabla de contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción general . . . . .	1
1.2. Objetivos . . . . .	3
1.2.1. Objetivo general . . . . .	3
1.2.2. Objetivos específicos . . . . .	3
<b>2. Conceptos Preliminares</b>	<b>4</b>
2.1. Formación de películas delgadas por PVD . . . . .	4
2.2. Adátomos y nucleación . . . . .	4
2.2.1. Modos de crecimiento . . . . .	6
2.3. Sustrato . . . . .	11
2.3.1. Mica moscovita . . . . .	11
2.4. Fractalidad, autoafinidad y leyes de potencia . . . . .	13
2.4.1. Definiciones de parámetros físicos . . . . .	13
2.4.2. Escalamiento dinámico en los procesos de crecimiento . . . . .	15
2.4.3. Densidad espectral de potencia . . . . .	17
2.4.4. Función de autocorrelación . . . . .	18
2.4.5. Función de correlación de diferencia de alturas . . . . .	19
2.4.6. Exponente de Avrami. . . . .	21



<b>3. Fabricación y caracterización de las muestras</b>	<b>26</b>
3.1. Preparación de las muestras . . . . .	26
3.2. Caracterización de las muestras . . . . .	28
3.2.1. Microscopía de sonda de prueba, SPM . . . . .	28
3.2.2. XPS . . . . .	30
3.3. Procesamiento de las imágenes . . . . .	30
3.3.1. WSxM . . . . .	30
3.3.2. ImageJ . . . . .	30
3.3.3. GWYDDION . . . . .	32
<b>4. Resultados y Análisis</b>	<b>35</b>
4.1. Oro sobre mica moscovita . . . . .	35
4.1.1. Muestra de 1 Å de espesor . . . . .	35
4.1.2. Muestras evaporadas a temperatura ambiente . . . . .	38
4.1.3. Muestras de 3.0 nm de espesor, evaporadas a distintas temperaturas de sustrato . . . . .	44
4.1.4. Estudio de la influencia del tratamiento térmico de la mica, en la to- pografía de los depósitos de oro . . . . .	48
4.1.5. Estudio de la topografía de depósitos de oro sobre mica en el tiempo .	52
4.1.6. Estudio topográfico de películas de oro sobre mica tratada térmicamen- te antes de una evaporación a baja temperatura . . . . .	57
4.1.7. Conclusiones generales . . . . .	58
<b>Bibliografía</b>	<b>60</b>
<b>A. Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible (UV-vis).</b>	<b>65</b>

# Índice de tablas

2.1. Exponentes dinámicos de crecimiento relacionados con mecanismos físicos. . . .	16
4.1. Información para de las muestras fabricadas a temperatura ambiente espesores hasta los 6.0 nm. . . . .	39
4.2. Información para de las muestras fabricadas a temperatura ambiente de 8nm para arriba de espesor. . . . .	41
4.3. Información para de las muestras de 3nm evaporadas a distintas temperaturas de sustrato. . . . .	45
4.4. Parámetros de fabricación para las muestras de 1.5 nm y temperatura de sustrato de 570 K. . . . .	48
4.5. Información de las muestras de 1.5 nm y temperatura de sustrato de 570 K. . .	49
4.6. Información de la muestra de 1.5 nm con $\tau_r$ igual a 24 horas y temperatura de sustrato de 570 K. . . . .	50
4.7. Parámetros de fabricación para una muestra de 3.0 nm con temperatura de sustrato de 570 K. . . . .	51
4.8. Información de la muestra de 3.0 nm y temperatura de sustrato de 570 K. . . .	51
4.9. Parámetros de fabricación de 2 muestras con una temperatura de sustrato de 791 K. . . . .	52
4.10. Datos de las muestras fabricadas a 791 K. . . . .	53
4.11. Datos para las muestras fabricadas a 200 K con la mica recocida previamente. .	57

A.1. Datos de las muestras a las cuales se le realizaron espectroscopía UV. . . . . 67

# Índice de figuras

2.1. Esquema de nucleación, crecimiento y coalescencia. . . . .	5
2.2. Esquema de como llegan los adátomos sobre un sustrato plano [16]. . . . .	7
2.3. Distintos modos de crecimiento. . . . .	9
2.4. Composición de la mica moscovita [25]. . . . .	12
2.5. Imagen topográfica tomada mediante AFM de mica moscovita. La imagen es de 1000x1000 nm <sup>2</sup> de área y la rugosidad rms promedio es de 0.079 nm. . . . .	12
2.6. Representación de una PSD autoafín. . . . .	18
2.7. Representación de una función de correlación de diferencia de alturas. . . . .	21
2.8. Representación gráfica de los términos usados en la ecuación de Avrami. . . . .	23
2.9. Representación esquemática de la superposición de los núcleos en la nucleación instantánea y progresiva [45]. . . . .	25
3.1. Esquema de la campana usada para las evaporaciones. . . . .	27
3.2. Esquema de un STM [49], con a) el barrido a escala microscópica y b) el barrido a escala atómica. . . . .	29
3.3. Esquema de un AFM [50]. . . . .	29
3.4. Ejemplo de las opciones entregadas por el WSxM. . . . .	31
3.5. Ejemplo de como se calcula el PSD mediante el WSxM. . . . .	31
3.6. Ejemplo de como se calcula el diámetro promedio de grano mediante ImageJ. . . . .	32

3.7. Ejemplo de como se obtiene función de correlación de diferencia de alturas mediante GWYDDION. . . . .	34
4.1. Imagen topográfica de la muestra de 1 Å de espesor nominal. . . . .	36
4.2. Desformación topográfica de la muestra de 1 Å de espesor. . . . .	36
4.3. Espectro de XPS de la muestra de 1Åde espesor. . . . .	37
4.4. Depósitos de oro sobre mica realizados a temperatura ambiente, caracterizados mediante AFM, para espesores de (a) 1.5 nm, (b) 3.0 nm y (c) 6.0 nm. . . . .	39
4.5. Pendiente con la cual se calcula el exponente de Avrami. . . . .	40
4.6. Depósitos de oro sobre mica realizados a temperatura ambiente, caracterizados mediante STM, para espesores de (d) 8.0 nm, (e) 17 nm (f) 33 nm y (g) 40 nm	41
4.7. La recta roja da cuenta del exponente dinámico de crecimiento para las muestras inferiores a 8 nm, calculado usando los datos de $\xi$ del sistema y en negro tenemos el exponente dinámico de crecimiento para las muestras de 8 nm en adelante, calculado mediante el diámetro promedio. . . . .	42
4.8. Imágenes topográficas de las películas evaporadas a distintas temperaturas, (a) 110 K, (b) 180 K, (c) 300 K, (d) 450 K y (e) 530 K. . . . .	45
4.9. Dependencia del exponente de Hurst en temperatura. . . . .	46
4.10. Esquema de un modelo geométrico que explica la disminución de la altura característica manteniendo el volumen constante, mientras se aumenta la temperatura del sustrato durante la evaporación. . . . .	46
4.11. Imágenes topográficas de 100x100 nm <sup>2</sup> con perfiles de altura para temperatura de sustrato de (a)110 K, (b) 180 K, (c) 300 K y (d) 530 K. . . . .	47
4.12. Imágenes topográficas de 250x250 nm <sup>2</sup> para muestras de 1.5 nm de espesor, con (a) la mica con 2 minutos de recocida antes de la evaporación, (b) 180 minutos y (c) 24 horas de cocción . . . . .	49

4.13. Muestra de 1.5 nm de espesor y 24 horas de cocción de la mica. La imágenes de la izquierda son después de un día al aire y la imagen de la derecha es después de 7 días al aire. . . . .	50
4.14. Imágenes de la muestra de 3.0 nm fabricada a 570 K, en donde podemos apreciar un cambio de color en el tiempo. . . . .	51
4.15. Imágenes topográficas de la muestra de 3.0 nm fabricada a 570 K, en donde podemos apreciar un cambio morfológico en el tiempo. . . . .	52
4.16. Imágenes de 1.5 nm fabricada a 791 K, donde no se puede apreciar un cambio visual. . . . .	53
4.17. Imágenes de 3.0 nm fabricada a 791 K, donde si se puede apreciar un cambio visual. . . . .	53
4.18. Imágenes de 1.5 nm fabricada a 791 K, donde no se puede apreciar un cambio topográfico, con (a) 1 día al aire y (b) 18 días. . . . .	54
4.19. Imágenes de 3.0 nm fabricada a 791 K, donde no se puede apreciar un cambio topográfico, (a) 1 día al aire y (b) 18 días. . . . .	54
4.20. Histograma de los diámetros de la muestra de 1.5 nm, donde en (a) se muestra la ditribución para el día de 1 medición y en (b) la ditribución para el día 18. .	55
4.21. Histograma de los diámetros de la muestra de 3.0 nm, donde en (a) se muestra la ditribución para el día 1 de medición y en (b) la ditribución para el día 18. .	55
4.22. Imágenes de 1000 nm <sup>2</sup> de la muestra de 1.5 nm fabricada a 791 K, medida 1 día y 138 días despúes de su fabricación . . . . .	56
4.23. Imágenes de 500 nm <sup>2</sup> de la muestra de 3.0 nm fabricada a 791 K, medida 1 día y 138 días despúes de su fabricación. . . . .	56
4.24. Imágenes topográficas de 1.5 y 3.0 nm respectivamente. . . . .	57

A.1. Espectro UV para la muestra de 3.0 nm cuya mica tuvo un tiempo de recocido de 24h antes de la evaporación. . . . .	66
A.2. Espectro UV para la muestra de 1.5 nm y evaporada con una temperatura de sustrato de 790 K . . . . .	66
A.3. Espectro UV para la muestra de 3.0 nm y evaporada con una temperatura de sustrato de 790 K. . . . .	67

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Introducción general

En las últimas décadas las películas de espesor nanométrico han adquirido gran importancia en varios campos de la ciencia de materiales y nanotecnología [1]. Este creciente interés se debe a las propiedades físicas y químicas que presentan las nanopartículas que componen dichas películas, en comparación con el “bulk” [2], las cuales se originan, principalmente, por dos razones [3]: (i) la reducción en tamaño produce cambios en los niveles electrónicos de las nanopartículas, y (ii) el incremento en la razón del número de átomos en superficie con respecto al volumen (gran superficie específica). Entonces, la clave para desarrollar nuevas aplicaciones nanotecnológicas está en establecer correctamente, y en forma reproducible, la obtención de películas delgadas con características morfológicas bien específicas para las aplicaciones que se deseen lograr, ya sean para dispositivos electrónicos, magnéticos u ópticos [4, 5].

Los métodos para fabricar películas delgadas se pueden clasificar a grandes rasgos en dos categorías [6]: deposición química en fase vapor (CVD, *chemical vapor deposition*) y la deposición física en fase vapor (PVD, *physical vapor deposition*). Ejemplos del primer caso son: CVD de baja presión (LPCVD) y microondas asistidas por plasma CVD (MPCVD). Dentro



del método PVD tenemos por ejemplo: *sputtering*, ablación láser, evaporación térmica, bombardeo de electrones, por nombrar algunos.

El método de deposición físico en fase vapor es el más utilizado en la fabricación de películas delgadas metálicas, ya que brinda varias ventajas: es fácil de implementar, de bajo costo, limpio, y con un buen control de la rugosidad superficial de las películas resultantes.

Es sabido que cuando una película metálica crece sobre un sustrato ésta puede exhibir tres modos de crecimiento: Volmer-Weber (tridimensional), Frank-van der Merwe (capa por capa) o Stranski-Krastanov (mixto); dependiendo de la interacción átomo-átomo y átomo-sustrato durante el proceso. En especial, ha sido ampliamente reportado que cuando se realiza un depósito metálico sobre una superficie aisladora el crecimiento es tridimensional [7]. Esto se debe a que la interacción átomo-átomo es más fuerte que la interacción entre el átomo y la superficie del sustrato. Así los átomos se aglomeran en estructuras bien definidas denominada granos [8].

Para la caracterización topográfica de películas delgadas existen diversas técnicas de microscopía: electrónica de barrido, electrónica de transmisión o de puntas de prueba. Esta última (SPM, Scanning Probe Microscopy), es una de las más utilizadas debido a su versatilidad, la variedad superficies que se pueden observar (conductoras, aisladoras, etc.) y las condiciones bajo las cuales puede operar (a presión atmosférica, en vacío, en atmósfera controlada, etc.). Esta técnica consiste en una punta de prueba muy aguzada a nivel atómico, la cual barre la superficie de la muestra, registrando las variaciones de altura detectadas, construyendo de esta forma una imagen topográfica de la muestra. Con esta técnica es posible seguir la evolución topográfica de las etapas iniciales en depósitos de películas metálicas delgadas para distintos espesores y condiciones de depósito.

Es claro que tener imágenes topográficas de las muestras no nos entrega información acerca del modo de crecimiento sin un estudio detallado de éstas. Para esto se han establecido distintas teorías, como por ejemplo la teoría de escalamiento dinámico. A partir de ésta, si se cuenta con simetría axial, se puede obtener la función de autocorrelación, y con ésta obtener la correlación lateral de un sistema, la cual estudios anteriores [9] indican que está altamente ligada con el tamaño de las estructuras que forman la superficie de una película. También se puede calcular el exponente de Avrami  $n$ , el cual es una constante adimensional que está relacionada con el fenómeno de nucleación [10], y el exponente de crecimiento dinámico,  $z$ , que da cuenta del tipo de crecimiento que ha tenido lugar [11,12]. Los rangos y valores de los exponentes están, teóricamente, bien establecidos para los distintos modos de crecimiento.

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo general**

El objetivo de esta tesis es obtener y estudiar el modo de crecimiento de películas ultradelgadas de oro sobre mica moscovita fabricadas mediante PVD.

### **1.2.2. Objetivos específicos**

1. Correlacionar la morfología de las distintas muestras con sus condiciones de evaporación.
2. Determinar las condiciones de evaporación para obtener películas topográficamente continuas con el menor depósito posible.
3. Calcular la correlación lateral del sistema, y los exponentes fractales, para así identificar los mecanismos que forman las estructuras superficiales en una película delgada.

# Capítulo 2

## Conceptos Preliminares

### 2.1. Formación de películas delgadas por PVD

El método de deposición PVD, hace referencia a un grupo de procesos en los cuales un material se convierte a su fase de vapor en una cámara de vacío, para luego condensarse sobre una superficie [13].

Todos los procesos PVD siguen los siguientes pasos:

1. Generación del vapor, mediante el calentamiento por resistencia eléctrica o bombardeo con partículas un sólido es vaporizado.
2. Transporte del vapor al sustrato.
3. Condensación del vapor sobre una superficie.

### 2.2. Adátomos y nucleación

La nucleación y el crecimiento de las estructuras formadas por PVD sobre una superficie es un tema que ha sido ampliamente estudiado en la década del 70 usando microscopía electrónica y explorado en detalle a escala atómica desde la década de los 90 con el desarrollo de microscopías de sonda de barrido (SPM) [14]. En los fenómenos de nucleación y crecimiento

de las estructuras formadas por PVD sobre superficies por lo general se distinguen tres etapas mientras los átomos depositados van llegando la superficie (figura 2.1):



Figura 2.1: Esquema de nucleación, crecimiento y coalescencia.

1. La etapa de nucleación donde se aumenta la densidad de islas estables. Una isla estable es aquella que no experimenta procesos de disociación o estos procesos se producen en una escala de tiempo mucho menor que la tasa de llegada de los adátomos, y el crecimiento domina.
2. La etapa de crecimiento que donde la densidad de las islas es casi constante y el tamaño de las islas aumenta.
3. La etapa de coalescencia donde la densidad de islas disminuye ya que las islas vecinas comienzan a coalescer.

En el caso de adátomos moviéndose sobre un sustrato homogéneo, las dos primeras etapas están bien descritas por las siguientes ecuaciones de velocidad:

$$dn_1/dt = F - n_1/\tau_a - 2\sigma Dn_1^2 - \sigma Dn_1n_x \quad (2.1)$$

$$dn_x/dt = \sigma Dn_1^2 \quad (2.2)$$

Las cuales dan cuenta de cómo varía la densidad de adátomos en función del tiempo, tratados en una teoría de campo medio, considerando dímeros estables, siendo un dímero dos adátomos enlazados [14]. Donde los parámetros definidos en las ecuaciones (2.1) y (2.2) son:

1.  $F$  es la tasa de evaporación del sistema. Da cuenta del flujo incidente de adátomos que van llegando por unidad de tiempo y por unidad de área.
2.  $n_1$  es la concentración de adátomos por unidad de área, la cual ira aumentando debido a  $F$ .
3.  $n_x$  es la densidad de todas la islas estables.
4.  $D$  es la difusión superficial, cuyo proceso implica el movimiento de los adátomos absorbidos a lo largo de la superficie de materiales sólidos. El proceso general se puede considerar en términos de partículas que saltan entre los sitios de adsorción adyacentes de una superficie. La difusión es un proceso promovido térmicamente ya que al aumentar la temperatura la difusión superficial aumenta [15].
5.  $\sigma$  es el número de captura (en general depende del tamaño de las islas estables  $\sigma_i$ ).
6.  $\tau_a$  es el tiempo característico de re-evaporación o desorción de los adátomos desde el sustrato al vacío.

Lo anterior se puede apreciar en la figura 2.2 [16].

### 2.2.1. Modos de crecimiento

En la sección anterior se describieron los procesos de nucleación, crecimiento y coalescencia que tienen lugar cuando los primeros adátomos llegan al sustrato, pero no se describe si estos adátomos se aglomeraran para generar islas tridimensionales o solo se quedaran en el

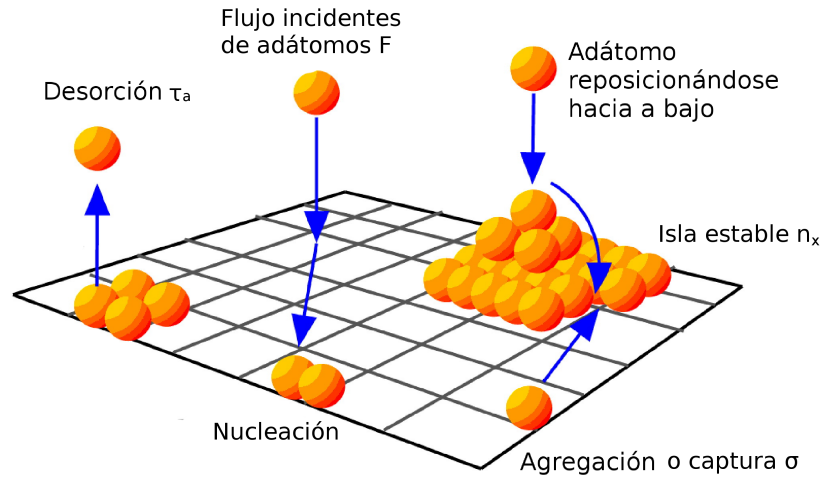


Figura 2.2: Esquema de como llegan los adátomos sobre un sustrato plano [16].

plano para generar una estructura bidimensional.

Para describir los procesos de crecimiento de una película delgada, hay que considerar que estas pueden crecer en condiciones de equilibrio termodinámico o en situaciones fuera del equilibrio [17].

### Modos de crecimiento en equilibrio termodinámico

Los modos de crecimiento en situaciones de equilibrio termodinámico implican un equilibrio local entre la superficie de crecimiento, y los procesos de transporte de masa paralelos a esta superficie. Estos procesos de equilibrio y transporte deben ser mucho más rápido que el flujo de partículas incidentes [17]. Para describir estos procesos de formación, hay que considerar las intensidades de las interacciones adátomo-adátomo y adátomo-sustrato [7, 18]. Es decir se debe considerar la variación de energía libre superficial del sistema  $\Delta\gamma = \gamma_{pel} + \gamma_{int} - \gamma_{sus}$ , donde  $\gamma_{sus}$  es la energía libre del sustrato,  $\gamma_{pel}$  es la energía libre de la película, y  $\gamma_{int}$  es la energía libre del de la interfaz entre el sustrato y la película. Los modos de crecimiento en

equilibrio termodinámico se pueden clasificar en:

a) Capa por capa (van der Merwe): Este modo de crecimiento ocurre si  $\Delta\gamma \leq 0$ . Cuando el costo energético de la interacción entre los adátomos y el sustrato es menor que la energía libre de la superficie del sustrato, cubrir esta es favorable, y el modo de crecimiento es un recubrimiento continuo de capas bidimensionales de átomos formando láminas que se superponen una sobre otra, figura 2.3 (a).

b) Nucleación 3D (Volmer-Weber): Cuando la variación de energía de la película en crecimiento es positiva  $\Delta\gamma > 0$ , el sistema intenta mantener la superficie del sustrato sin cubrir durante el mayor tiempo posible, mientras se minimiza el área expuesta del depósito, entonces los átomos se aglomeran en islas tridimensionales, figura 2.3(b).

c) Monocapa + nucleación (Stranski-Krastanov): Cuando  $\Delta\gamma \leq 0$  y los parámetros de red del material depositado y el sustrato son diferentes, se debe considerar que existe una acumulación de energía cuando aumenta el espesor de la película; esta energía es responsable de la ruptura de la película en islas tridimensionales después del crecimiento de unas pocas capas atómicas, figura 2.3(c).

La aplicación de estos modelos para describir el crecimiento de películas delgadas es, sin embargo, limitada a situaciones tales como deposiciones de metales sobre metal, y superficies de semiconductores y superconductores bajo ciertas condiciones. Por el contrario, para muchos procesos de relevancia técnica que se producen lejos del equilibrio a tasas relativamente alta de evaporación, los modelos termodinámicos tuvieron que ser modificadas para tener en cuenta sus limitaciones cinéticas [17].

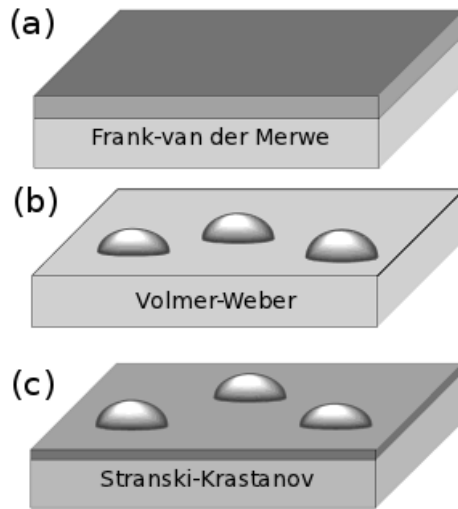


Figura 2.3: Distintos modos de crecimiento.

### Modos de crecimientos fuera del equilibrio

Los modos de crecimiento desarrollados para películas delgadas que crecen fuera del equilibrio consideran que el flujo de adátomos que llega a la película, es mucho más rápido que los procesos de difusión superficial y los procesos que relajan la tensión superficial [17].

KPZ Kardar-Parisi-Zhang: Existen superficies que crecen siguiendo el modelo KPZ [17]. El modelo KPZ describe que la variación de la altura  $h$  en el tiempo  $t$ , esta dada por:

$$\partial_t h(x, t) = \nu \nabla^2 h + \frac{1}{2} \lambda (\nabla h)^2 + \eta(x, t) \quad (2.3)$$

Con  $h(x, t)$ , la altura de la película en el tiempo  $t$  y en la posición  $x$ .

1. El termino  $\partial_t h(x, t)$  describe como varia la altura  $h(x, t)$  en el tiempo.
2. El termino  $\nabla^2 h$  da cuenta de los procesos de relajación que tiene la superficie y  $\nu$  es un factor que da cuenta de que tan importante es el termino  $\nabla^2 h$  en la superficie estudiada.



3. El termino  $(\nabla h)^2$  da cuenta del crecimiento lateral y  $\lambda$  es un factor que da cuenta de que tan importante es el termino  $(\nabla h)^2$  en la superficie estudiada.
4. Ruido blanco  $\eta(x, t)$  : El Ruido son fluctuaciones aleatoria inherentes al proceso y pueden crear la rugosidad de la superficie. El ruido compite con los procesos que tienden a aplanar la superficie, como por ejemplo la difusión superficial, para así formar una morfología rugosa. El ruido puede ser dominante si el experimento se lleva a cabo a bajas temperaturas o a tasas de crecimiento muy altas [19].

### Mecanismos de crecimientos

Existen además otros 2 mecanismos que pueden ser relevantes a la hora de formar la topografía de una película delgada:

1. Barrera de Schwoebel-Ehrlich: Esta barrera impide que un adátomo que se encuentra ubicado sobre una isla pueda descender de ésta, ya que no es energéticamente favorable. En general a la barrera de Schwoebel-Ehrlich se le asocian estructuras con formas de montículos o pirámides las cuales crecen indefinidamente, debido a que esta barrera impide el crecimiento capa a capa del material [20].
2. Sombreado geométrico : Las películas depositadas de forma oblicua se componen de columnas que están inclinadas y crecen en la dirección de la fuente de vapor. El crecimiento en dirección columnar es el resultado de mecanismos de sombreado que se producen en la superficie del sustrato.

Cuando se inclina el sustrato de modo que el vapor de incidente llega en ángulos oblicuos, su topografía es el resultados de núcleos que sombreaman regiones del sustrato, lo que impiden la coalescencia de los núcleos en una película delgada. En lugar de ello, los núcleos capturan el flujo de vapor que deberían haber aterrizado en las regiones sombreadas, lo que resulta en la formación de columnas que crecen en la dirección de

la fuente de vapor [21–23].

## 2.3. Sustrato

Cuando se está interesado en estudiar las etapas iniciales de un depósito, es necesario comprender la morfología y las propiedades del sustrato utilizado para la evaporación, ya que esto determinará fuertemente que tipo de estructuras se formarán.

### 2.3.1. Mica moscovita

Las mica moscovita ha sido ampliamente estudiada [24–28], siendo ésta constituida por capas de aluminosilicatos con la ecuación estequiométrica:  $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$  y orientada en la dirección (001). Cada capa está compuesta de una subcapa de iones  $Al^{3+}$  coordinados octaédricamente, que se intercala entre dos capas tetraédricas de silicato con vértices que apuntan hacia la capa octaédrica, y una capa de potasio. En las capas de silicato algunos de los iones  $Si^{4+}$  se sustituyen por iones de  $Al^{3+}$  (con una proporción de 3:1), creando áreas cargadas negativamente. Estas cargas negativas se compensan con los iones de carga opuesta  $K^+$ . La exfoliación de la mica (división de la mica en láminas paralelas a las caras cristalográficas) tendrá lugar a lo largo de las capas de potasio y una vez exfoliada cada una de las láminas se quedarán con la mitad de los iones potasio en su superficie. Si bien cuando la mica es clivada se generan zonas cargadas negativamente, esto sucede solo en vacío ya que al ser clivada en la atmósfera la superficie es rápidamente contaminada con lo cual se eliminan las zonas cargadas [27].

La mica moscovita es ampliamente usada por tener zonas planas de grandes extensiones, como muestra la figura 2.5, sin embargo, al poseer una gran variedad de componentes, es un sistema extremadamente dinámico cuando se calienta, y sus principales inconvenientes son la desorción (emisión) de potasio superficial al calentarla [29] y los procesos de hidroxilación

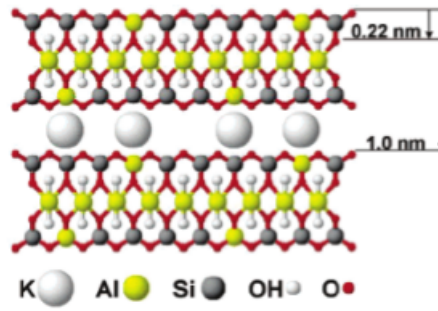


Figura 2.4: Composición de la mica moscovita [25].

que ocurren a temperaturas de 770 K o cuando la mica es tratada térmicamente por periodos largos (24 horas) [30,31], por tanto es importante tener en cuenta no solo la temperatura que se utiliza, sino también el tiempo durante el cual la mica es dejada en esa temperatura para tener resultados reproducibles.

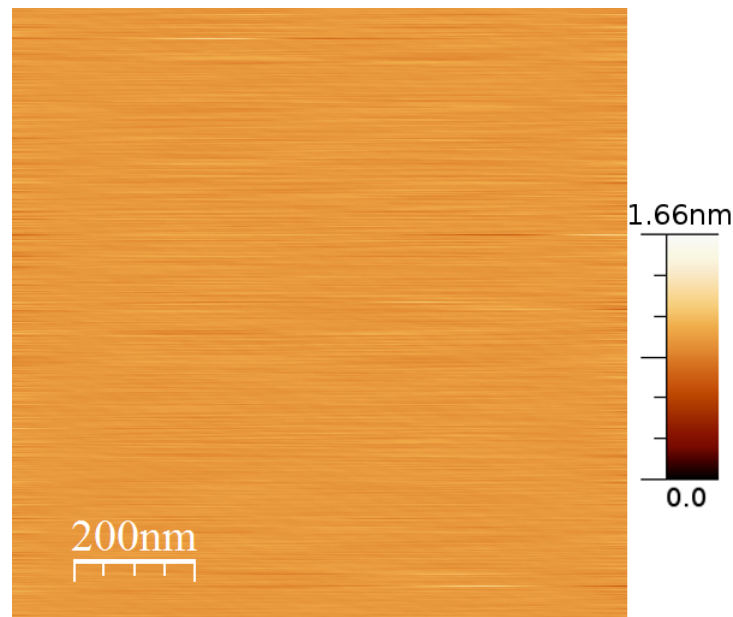


Figura 2.5: Imagen topográfica tomada mediante AFM de mica moscovita. La imagen es de 1000x1000 nm<sup>2</sup> de área y la rugosidad rms promedio es de 0.079 nm.

## 2.4. Fractalidad, autoafinidad y leyes de potencia

El problema intrínseco de describir una superficie solo con su rugosidad rms radica en que estamos condensando la información de toda una imagen en un solo parámetro. Esto conlleva una reducción de información inmensa, ya que superficies diferentes pueden tener la misma rugosidad rms. Por tanto, la motivación de ésta sección es buscar, cuantificar y explicar otros parámetros superficiales, para tener un mayor entendimiento de los procesos que ocurren.

### 2.4.1. Definiciones de parámetros físicos

1. La altura media de la superficie  $\bar{h}$  para un cuadrado de área  $L^2$ , se define como [32, 33]:

$$\bar{h} = \frac{1}{L^2} \sum_x^L \sum_y^L h(x, y), \quad (2.4)$$

donde  $h(x, y)$  es la altura en el punto  $(x, y)$ .

2. Una superficie autoafín es aquella que se comporta frente a un cambio de escala de la forma [34, 35]:

$$\lambda^H h(x, y) = h(\lambda x, \lambda y), \quad (2.5)$$

es decir que su perfil de alturas es una función homogénea de grado  $H$ .

Acá  $H$  es el exponente de Hurst, dependiendo de la literatura se puede denotar como  $H$  o  $\alpha$  y llamarse índice de Hurst o exponente de rugosidad.

Si  $H=1$  se dice que la superficie descrita  $h(x,y)$  es una superficie autosimilar, esto es, una superficie que tiene las mismas propiedades estadísticas no importando cual es su escala [34].

3. Longitud de correlación lateral  $\xi$ : Es la distancia característica en la que dos puntos sobre la superficie se hallan correlacionados, la longitud de correlación lateral corresponde al ancho típico de las estructuras superficiales [35].
4. La rugosidad  $\sigma$  se define como la desviación cuadrática media de la altura [32, 33, 36]:

$$\sigma(L, t) = \sqrt{\frac{1}{L^2} \sum_x^L \sum_y^L (h(x, y) - \bar{h})^2}. \quad (2.6)$$

La rugosidad en una película no crece ilimitadamente, sino que existe un tiempo  $t_s$  en el cual la rugosidad parará de crecer, alcanzado así la saturación.

Tomando un sistema de tamaño fijo  $L$ , el tiempo  $t_s$  da cuenta de dos regímenes: antes de la saturación  $t \ll t_s$  y después de la saturación  $t \gg t_s$

En el régimen  $t \ll t_s$  la rugosidad aumenta con el tiempo de la forma [35, 37]:

$$\sigma(L, t) \sim t^\beta \quad (2.7)$$

donde  $\beta$  es el exponente de crecimiento.

Para  $t \gg t_s$ , la rugosidad es constante y depende de  $L$  a través de la ley de potencias [35, 37]:

$$\sigma(L, t \rightarrow \infty) \sim L^H \quad (2.8)$$

### 2.4.2. Escalamiento dinámico en los procesos de crecimiento

Family y Vicsek analizaron el comportamiento de superficies en crecimiento asumiendo que éstas eran auto afines. Demostrando que la rugosidad  $\sigma$  de una superficie autoafín se puede expresar de la forma de escalamiento dinámico [37]:

$$\sigma(L, t) \sim L^H f(t/L^{H/\beta}) \quad (2.9)$$

Con

$$f(x) \sim x^\beta \quad \text{para } x \ll 1 \quad (2.10)$$

$$f(x) = \text{constante} \quad \text{para } x \gg 1 \quad (2.11)$$

El escalamiento dinámico dado por la ecuación (2.9) sugiere que el tiempo característico  $t_s$  varía como [37]

$$t_s \sim L^{H/\beta} \quad (2.12)$$

La longitud de correlación lateral  $\xi$ , al igual que la rugosidad  $\sigma$ , irá cambiando a medida que el tiempo de deposición vaya aumentando, hasta llegar al tiempo de saturación  $t_s$ . Family usando la ecuación de escalamiento dinámico (2.9) plantea que la longitud de correlación lateral  $\xi(t)$  debe variar como [37]:

$$\xi(t) \sim t^{\beta/H} \quad \text{para } t \ll t_s \quad (2.13)$$

$$\xi(t) \sim L \quad \text{para } t \gg t_s \quad (2.14)$$

Como el exponente  $H/\beta$  describe el crecimiento de una longitud de correlación  $\xi$  con el tiempo, se puede interpretar como un exponente dinámico de crecimiento, el cual se define como  $z$ , usando la siguiente relación  $z = H/\beta$  [37].

$$\xi \sim t^{1/z} \quad (2.15)$$

El exponente  $1/z$  está relacionado con la rapidez de crecimiento de las estructuras superficiales en el plano perpendicular donde se realiza el depósito.

Considerando que el tiempo  $t$  es proporcional al espesor evaporado  $e$ , cuando la tasa de evaporación es constante, la ecuación (2.15) puede reescribirse como:

$$\xi \sim e^{1/z} \quad (2.16)$$

Una vez conocidos los parámetros  $H$  y  $z$  que describen el crecimiento, se pueden determinar los mecanismos que controlan el crecimiento usando las referencias [17, 35]:

Mecanismos	$H$	$\beta$	$z$
Difusión superficial	1	0.25	4
Evaporación-condensación	0	0	0.5
KPZ Kardar-Parisi-Zhang	0.4	0.25	0.16
Ruido	No definido	0.5	No definido
Barrera de Schwoebels-Ehrlich	1	0.3-0.56	2.5-6.7
Sombreado geométrico	No definido	1	0.33

Tabla 2.1: Exponentes dinámicos de crecimiento relacionados con mecanismos físicos.

La bibliografía también relata que para valores de  $H$  cercanos a 0.5 los procesos son estocásticos y están determinados mayoritariamente por el modelo KPZ; para valores de

H mayores a 0.5 la deposición tiende a estar más correlacionada, esto es que los átomos depositados en la superficie tienen tiempo suficiente para buscar un lugar energéticamente favorable en el sustrato [38].

### 2.4.3. Densidad espectral de potencia

La densidad espectral de potencia (PSD por sus siglas en inglés) es el espectro de frecuencias espaciales de la rugosidad superficial medido en unidades de longitud inversas [32].

Matemáticamente la PSD se define como el cuadrado de la transformada de Fourier de la superficie analizada. Esto es, si la superficie de la película es una función  $z(\vec{r}) = z(x, y)$  su correspondiente transformada de Fourier bidimensional es  $Z(\vec{k}) = Z(k_x, k_y)$  dada por [32]:

$$Z(\vec{k}) = Z(k_x, k_y) = \frac{1}{4\pi^2} \int z(\vec{r}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (2.17)$$

Por tanto la PSD se define como:

$$PSD(\vec{k}) = \left(\frac{2\pi}{A}\right)^2 \langle |Z(\vec{k})|^2 \rangle_k \quad (2.18)$$

Con  $k^2 = k_x^2 + k_y^2$  y A el área analizada. La PSD da la intensidad con que cada frecuencia espacial contribuye a la rugosidad superficial [32].

El escalamiento que tiene la PSD en una superficie auto afín esta dado por [39]:

$$PSD(k) = \sigma^2 \xi^2 g(k\xi) \quad (2.19)$$

Donde  $g(x)$  es:

$$g(x) \sim 1 \quad \text{para } x \ll 1$$



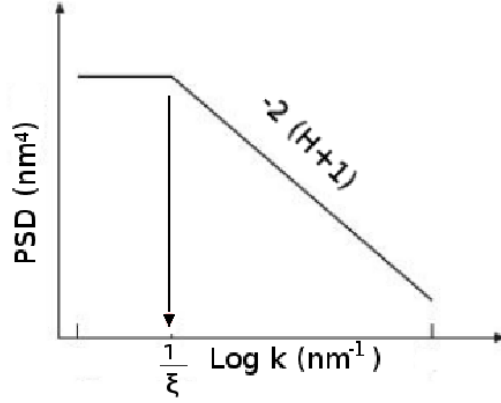


Figura 2.6: Representación de una PSD autoafín.

$$g(x) = x^{-2H-2} \quad \text{para } x \gg 1$$

Para  $k \ll \xi^{-1}$  la PSD será constante debido a que no depende de  $k$ , pero cuando  $k \gg \xi^{-1}$  se tiene que la PSD es proporcional a  $k^{-2-2H}$

$$PSD \sim k^{-2-2H} \quad \text{para } k \gg \xi^{-1}$$

Es decir que la relación entre  $H$  (índice de Hurst) y la pendiente de la parte lineal del PSD (llamada  $m$ ), tiene la siguiente expresión [32, 34, 35]:

$$m = -2(H + 1) \tag{2.20}$$

#### 2.4.4. Función de autocorrelación

Estadísticas como la altura promedio  $\bar{h}$  y la rugosidad  $\sigma$  miden las propiedades verticales de una superficie, pero no dan cuenta de las correlaciones laterales en la superficie. Para calcular estas correlaciones laterales, se introduce la función de autocorrelación  $A(R)$ , que

mide la correlación de alturas superficiales, separadas lateralmente por  $R$ . La función de autocorrelación se define como [39]:

$$A(R) = \sigma^{-2} \langle h(x, y)h(x', y') \rangle \quad (2.21)$$

Acá las coordenadas relativas  $(X, Y) = (x - x', y - y')$  se pueden escribir como  $R = \sqrt{X^2 + Y^2}$ , debido a que el comportamiento estadístico de una superficie no depende de la orientación específica de la superficie, debido a que la superficie es isotrópica, y la función de autocorrelación solo depende de  $R$  [39].

### 2.4.5. Función de correlación de diferencia de alturas

Si tomamos como suposición que  $[h(x, y) - h(x', y')]$  es una variable aleatoria gaussiana, cuya distribución depende de las coordenadas relativas  $(X, Y) = (x - x', y - y')$  se puede escribir la función de correlación de diferencia de alturas como [40]:

$$g(X, Y) = \langle (h(x, y) - h(x', y'))^2 \rangle \quad (2.22)$$

Expandiendo la ecuación anterior:

$$g(X, Y) = \langle (h(x, y)^2 + h(x', y')^2 - 2h(x, y)h(x', y')) \rangle = 2 \langle h^2 \rangle - 2 \langle h(x, y)h(x', y') \rangle$$

La ecuación (2.6), se puede redefinir la alturas promedio, tal que  $\bar{h} = 0$ , este cambio no modifica el valor de la desviación estándar, pero permite usar la relación  $\langle h^2 \rangle = \sigma^2$ , por tanto la ecuación anterior se puede escribir como:

$$g(X, Y) = 2\sigma^2 - 2 \langle h(x, y)h(x', y') \rangle$$

Usando la ecuación (2.21) en  $\langle h(x, y)h(x', y') \rangle$

$$g(R) = 2\sigma^2(1 - A(R)) \quad (2.23)$$

En particular, para las superficies auto-afines, el comportamiento dinámico de la función de correlación de altura tiene la forma de escala [41, 42]:

$$g(R) \sim R^{2H} \quad \text{para} \quad R \ll \xi$$

Siendo claro que puntos lejanos no estarán correlacionados,  $A(R) = 0$  y  $g(R)$  estará dada por:

$$g(R) \sim 2\sigma^2 \quad \text{para} \quad R \gg \xi. \quad (2.24)$$

La función  $g(R)$ , para una superficie auto afín puede expresarse como:

$$g(R) = 2\sigma^2 f\left(\frac{R}{\xi}\right) \quad (2.25)$$

Con

$$f(x) = x^{2\alpha} \quad \text{para} \quad x \ll 1$$

$$f(x) = 1 \quad \text{para} \quad x \gg 1 \quad (2.26)$$

Siendo demostrado por S. Sinha [40], que las propiedades anteriores son satisfechas por la ecuación:

$$g(R) = 2\sigma^2 \left( 1 - \exp \left[ - \left( \frac{R}{\xi} \right)^{2H} \right] \right) \quad (2.27)$$

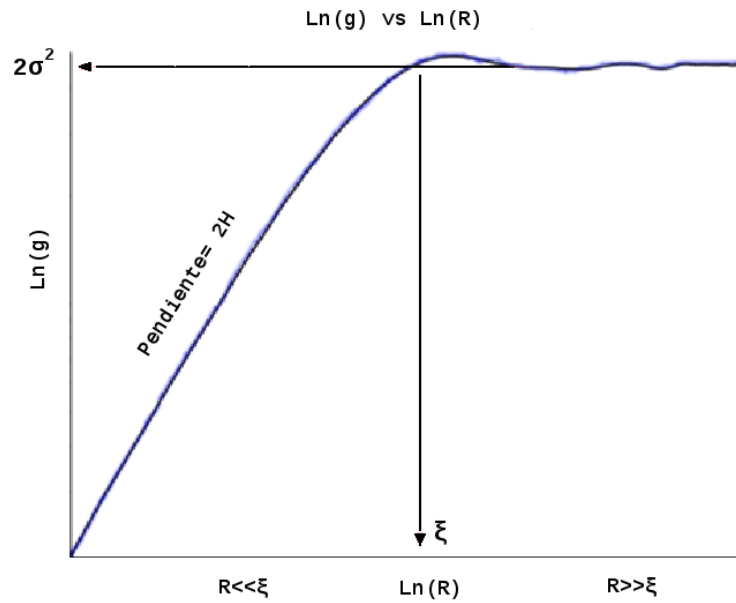


Figura 2.7: Representación de una función de correlación de diferencia de alturas.

### 2.4.6. Exponente de Avrami.

Como se vio anteriormente, durante el crecimiento de los núcleos a espesores bajos se puede asumir que cada núcleo crece independientemente de los demás, pero a medida que el recubrimiento aumenta hay que tener en cuenta los efectos de agregación y coalescencia (una superposición de dos estructuras), es decir, los núcleos no pueden crecer libremente debido a que coalescen con sus vecinos.

Si bien los procesos de nucleación ocurren en el plano de la superficie, el crecimiento de los núcleos y la difusión de los adátomos que van llegando ocurren en tres dimensiones, lo que resulta complicado de analizar matemáticamente. La forma de resolver este problema es expresar las superficies tridimensionales como un área equivalente plana y con difusión lineal [43].

Al considerar un área  $A$  que está parcialmente cubierta por  $N$  círculos cada uno de área  $a$ , donde  $a \ll A$ . Los círculos se superponen de manera que el área que está realmente cubierta es más pequeña que el área extendida  $na$ . La probabilidad de que un punto no esté cubierto por ningún círculo es:

$$\left(1 - \frac{a}{A}\right)^N = \left(1 - \frac{na}{N}\right)^N$$

Con  $n = \frac{N}{A}$  la densidad de círculos de área  $a$ . Considerando que  $N \rightarrow \infty$  lo anterior se convierte en:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{na}{N}\right)^N = \exp(-na)$$

Es decir que la probabilidad de que un punto no esté cubierto por ningún círculo está dada por la exponencial de menos el área extendida  $na$ .

De igual manera, la superposición de estructuras de distintas áreas, se puede resolver mediante el teorema de Avrami [11, 43-45]:

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \tag{2.28}$$

Donde  $\theta$  es la fracción de superficie cubierta y  $\theta_{ex}$  es la superficie extendida, es decir, la superficie de la película si el crecimiento de cualquier isla solitaria no se inhibe por el choque en otras islas.

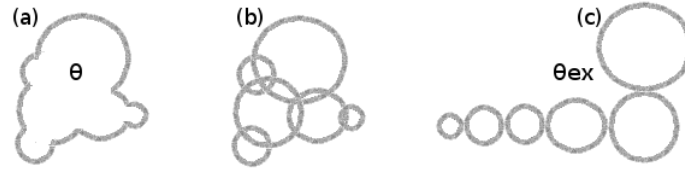


Figura 2.8: Representación gráfica de los términos usados en la ecuación de Avrami.

La figura 2.8(a) da cuenta a que se refiere la fracción de superficie cubierta, la figura 2.8(b) muestra como se pueden proyectar las estructuras, mientras que la 2.8(c) da cuenta que es la superficie extendida.

Concentremosnos ahora en el área extendida, considerando que la variación de esta en el tiempo es la convolución de la rapidez de nucleación y la tasa de crecimiento lateral de las estructuras [46] tenemos que:

$$\frac{d\theta_{ex}}{dt} = \int_0^t g(t' - \tau) \frac{dN}{dt'} dt' \quad (2.29)$$

Donde  $t$  es el tiempo,  $g(t)=dL/dt$  es la tasa de crecimiento lateral de las estructuras y  $\frac{dN}{dt}$  la variación de los núcleos en el tiempo

Considerando que el crecimiento lateral  $L$  tiene un incremento lineal con el tiempo:

$$L = c_1 t \rightarrow g(t) = \frac{dL}{dt} = c_1 \quad (2.30)$$

Por tanto la variación del área extendida se puede escribir como:

$$\frac{d\theta_{ex}}{dt} = c_1 \int_0^t \frac{dN}{dt'} dt' \quad (2.31)$$

De esto podemos considerar que: si tenemos nucleación instantánea o nucleación delta, en la cual todos los núcleos se forman al inicio de la evaporación, la variación de núcleos en función del tiempo estará dada por:

$$\frac{dN}{dt} = N_o\delta(t) \quad (2.32)$$

Con  $N_o$  el numero de núcleos en el tiempo cero, el área extendida queda como

$$\frac{d\theta_{ex}}{dt} = c_1 \int_0^t N_o\delta(t')dt' = c_1 N_o \quad (2.33)$$

Por tanto  $\theta_{ex}$  es:

$$\theta_{ex} = c_2 t, \quad \text{con} \quad c_2 = c_1 N_o \quad (2.34)$$

Por tanto la ecuación de Avrami para nucleación instantánea quede de la forma [46, 47]:

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}) = 1 - \exp(-c_2 t) \quad (2.35)$$

Análogamente existe una nucleación proporcional al tiempo llamada nucleación progresiva:

$$\frac{dN}{dt} = Nt, \quad (2.36)$$

se llega a que la ecuación de Avrami es:

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}) = 1 - \exp(-c_3 t^2) \quad (2.37)$$

En general la ecuación de Avrami toma la forma de [11, 44, 47]:

$$\theta = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2.38)$$

Donde  $n$  es el exponente de Avrami, es una cantidad cinética que depende de la nucleación y del tipo de crecimiento que ha tenido lugar, este exponente depende de la fracción de la superficie del sustrato que está recubierta por islas.

El exponente de Avrami  $n$  es un número bien definido para distintos tipos de crecimientos, por ejemplo  $n=1$  indica que el sistema tiene nucleación instantánea y mientras que para  $n=2$  nos dice que el sistema posee nucleación progresiva.

Por ultimo la diferencia visual entre nucleación instantánea y progresiva se ve en la figura 2.9 [45]:

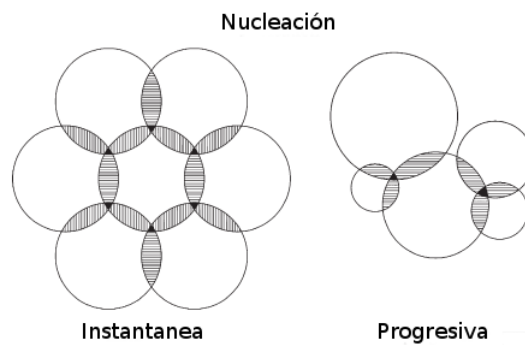


Figura 2.9: Representación esquemática de la superposición de los núcleos en la nucleación instantánea y progresiva [45].



# Capítulo 3

## Fabricación y caracterización de las muestras

### 3.1. Preparación de las muestras

Se realizaron distintos depósitos de oro sobre mica moscovita recién clivada en condiciones de alto vacío ( $10^{-4}Pa$ ). El oro utilizado es de una pureza del 99.9999% siendo evaporado desde un canastillo de tungsteno calentado resistivamente.

El vacío es soportado por una bomba rotatoria y de una bomba difusora con trampa de nitrógeno líquido. Para medir la presión de ambiente a bajo vacío se utilizó un convección y un Bayard Alpert para medir la presión en alto vacío. También se utilizó una termocupla tipo T para medir la temperatura durante la evaporación.

En la figura 3.1 se muestran:

1. filamento de tungsteno que al calentarse resistivamente evapora el oro.
2. obturador, este permite sombrear el sustrato hasta que la tasa de evaporación sea la indicada.
3. porta muestra.

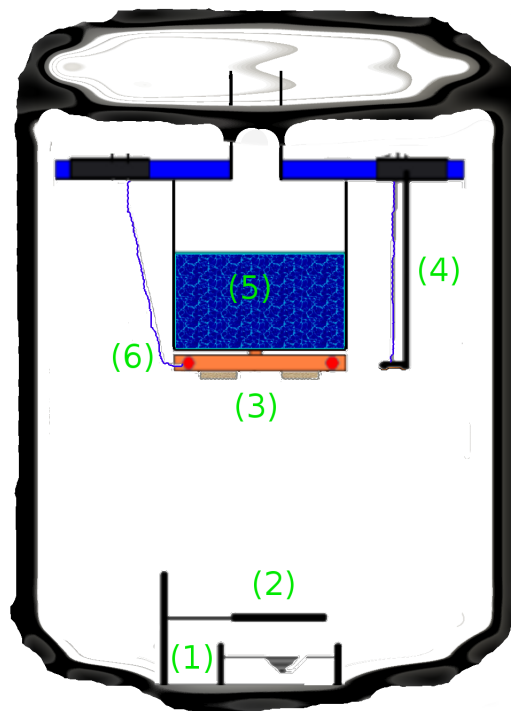


Figura 3.1: Esquema de la campana usada para las evaporaciones.

4. micro balanza de cuarzo, se usa para monitorear la tasa de evaporación y la cantidad de material depositado.
5. trampa de nitrógeno líquido que permite realizar evaporaciones con el sustrato a baja temperatura.
6. hornos que permiten realizar evaporaciones con el sustrato a alta temperatura.

En general, el sistema de evaporación descrito permite una gran maniobrabilidad para generar muestras, ya que regulando la corriente que pasa por el filamento de tungsteno se puede aumentar o bajar la tasa de evaporación (a mayor corriente mayor es la tasa de evaporación). El sistema también permite tener un gran control sobre la cantidad de material

que llega al sustrato mediante una “tapa” que corta la llegada de material cuando la muestra tiene el espesor deseado.

Respecto a la temperatura del sustrato usada en las evaporaciones a alta temperatura esta está determinada por la corriente que pasa por los hornos durante la evaporación, es decir a mayor corriente que circule mayor será la temperatura del sustrato.

## **3.2. Caracterización de las muestras**

### **3.2.1. Microscopía de sonda de prueba, SPM**

Dentro de la microscopía de sonda de prueba se encuentra la técnica de microscopía de efecto túnel o STM (scanning tunneling microscopy). Esta consiste en que una punta muy aguzada de una aleación de platino-iridio o tungsteno que se desplaza sobre una superficie de un conductor tal que cuando el extremo de la punta se aproxima a la superficie, los electrones traspasan por efecto túnel el espacio intermedio (figura 3.2). El STM opera manteniendo una corriente constante entre la punta y la superficie, desplazando la punta normal a la superficie para generar así una imagen topográfica. El desplazamiento normal de la punta se obtiene fijándola a un piezoeléctrico cilíndrico, que se contrae o expande de acuerdo con la diferencia de potencial que experimenta [48].

La microscopía de fuerza atómica o AFM (Atomic Force Microscopy) es otra modalidad del SPM, esta consiste en una punta aguzada (generalmente de nitruro de silicio) fijada en el extremo de una pequeña varilla levadiza (cantilever) que recorre la superficie.

La fuerza de interacción entre la punta y la superficie de la muestra atrae o repele a la punta mediante fuerzas de corto alcance del tipo van der Waals, que a su vez flexiona la varilla que sostiene a la punta (figura 3.3). La flexión de la varilla es detectada mediante

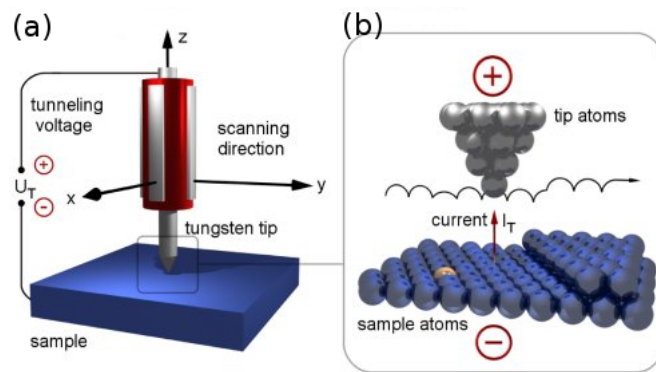


Figura 3.2: Esquema de un STM [49], con a) el barrido a escala microscópica y b) el barrido a escala atómica.

un láser, el cual está posicionado sobre la varilla y es reflejado con cada movimiento. La reflexión del láser llega a un colector con lo cual se logra construir la imagen topográfica de la superficie. Dado que no es necesario que circule corriente entre la punta y la muestra, esta técnica es utilizada en superficies no conductoras [48].

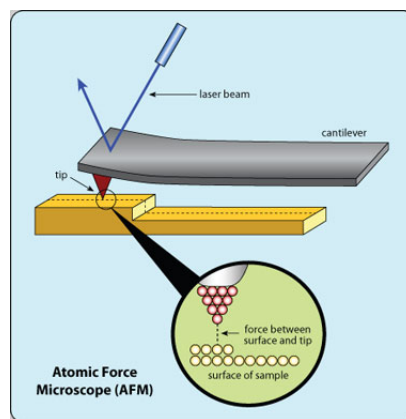


Figura 3.3: Esquema de un AFM [50].

### 3.2.2. XPS

La espectroscopia XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), da cuenta de la composición química de la superficie de la muestra. Esta técnica consiste en irradiar la muestra con Rayos X (decaimiento  $K_{\alpha}$  del aluminio) y analizar los foto-electrones emitidos de las capas interiores de los átomos superficiales. Teniendo cada uno de estos foto-electrones emitidos una energía cinética característica, se puede determinar de que átomo que proceden [51].

## 3.3. Procesamiento de las imágenes

### 3.3.1. WSxM

Las imágenes fueron analizadas usando el software WSxM, el cual permite desplegar las imágenes topográficas tomadas por el equipo de microscopia, figura 3.4(a). También posee herramientas para estudiar la topografía, como por ejemplo, obtener los perfiles de alturas, calcular las áreas recubiertas, realizar análisis de rugosidad, etc. Un perfil de altura consiste en un corte transversal sobre una imagen topográfica, figura 3.4(b).

La imagen de la figura 3.4(c) es un histograma de alturas, esto es un gráfico de frecuencias para las distintas alturas sobre una imagen, para el caso en que el oro no ha recubierto a la mica totalmente se tendrán 2 alturas características, la primera intensidad es entregada por el sustrato y la segunda es entregada por las islas de oro, la separación de ambas frecuencias permite obtener la altura característica de los granos en una imagen.

El WSxM permite calcular la PSD y su respectiva pendiente para cada imagen y con esto podemos obtener el índice de Hurst.

### 3.3.2. ImageJ

Para calcular el diámetro promedio de grano  $D$ , en cada una de las muestras, se utilizó el software ImageJ siguiendo la siguiente secuencia lógica:

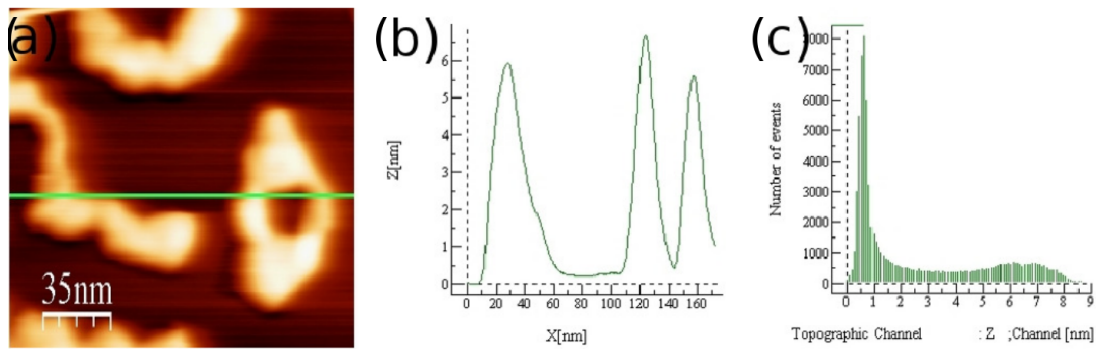


Figura 3.4: Ejemplo de las opciones entregadas por el WSxM.

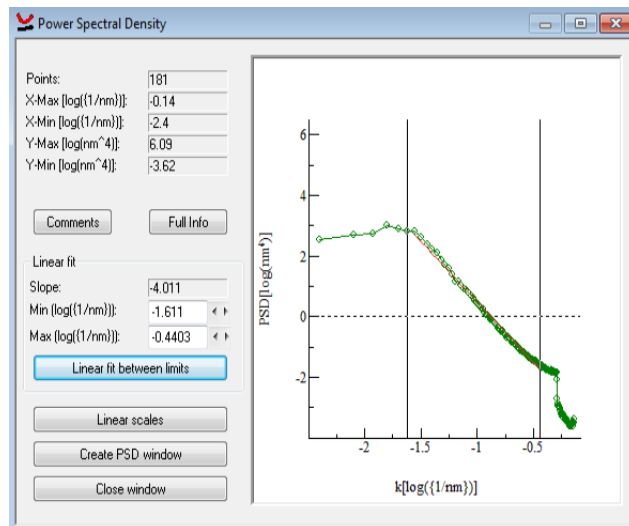


Figura 3.5: Ejemplo de como se calcula el PSD mediante el WSxM.

1. Se delinea manualmente el perímetro de un grano, el cual no es perfectamente circular (Figura 3.6).
2. Teniendo delineado el grano el programa entrega el área encerrada  $A$ .
3. Teniendo el área del grano se supone que es un círculo perfecto (de igual área) y con esto se calcula el diámetro  $D$  de cada grano usando  $D = 2\sqrt{\frac{A}{\pi}}$ , proceso descrito por [52, 53].

4. El diámetro promedio de grano es el promedio de todos los diámetros de granos individuales calculado usando este sistema.

Es interesante notar que el diámetro promedio calculado de esta manera es proporcional a la longitud de correlación lateral  $\xi$  y que la ecuación (2.16) se puede reescribir como:

$$D \sim e^{1/z} \quad (3.1)$$

donde  $e$  es el espesor evaporado.

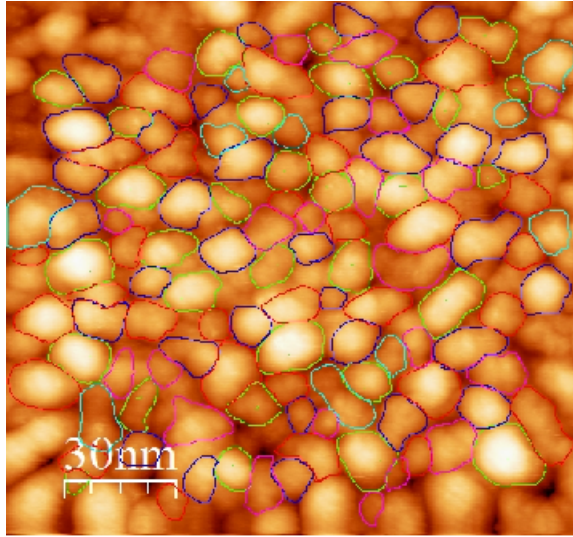


Figura 3.6: Ejemplo de como se calcula el diámetro promedio de grano mediante ImageJ.

### 3.3.3. GWYDDION

GWYDDION es otro programa para el análisis de SPM, utilizado para calcular las funciones de auto correlación imagen por imagen y con ello obtener la función de correlación lateral.

Este programa tiene la siguiente secuencia lógica para calcular la longitud de correlación

lateral:

A las mediciones de SPM, se les evalúa la función de correlación de altura (2.22), usando solo los perfiles a lo largo del eje de barrido rápido, . Por lo tanto, se puede evaluar a partir de los datos de las imágenes de SPM como:

$$g_x(R_x) = \frac{1}{N(M-m)} \sum_{l=1}^N \sum_{n=1}^{M-m} (h_{n+m,l} - h_{n,l})^2. \quad (3.2)$$

Donde  $m = \frac{R_x}{\Delta x}$ . La función de este modo se puede evaluar en un conjunto discreto de valores de  $R_x$  separados por el intervalo de muestreo  $\Delta x$ . El termino  $\frac{1}{N(M-m)}$  hace referencia a que  $g_x(R_x)$  es un promedio de los valores calculados.

Este software por lo demás cuenta con la opción de analizar la función  $g_x(R_x)$  para entregar la rugosidad ( $\sigma$ ) y la longitud de correlación lateral ( $\xi$ ), aunque de una manera un tanto limitada, ya que no calcula H, sino que ajusta la función (2.27) solo para dos valores de H, para hacer el análisis:

1. Se considerara la función de correlación de altura de una dimensión como una Gaussiana (H=1):

$$g_x(R_x) = 2\sigma^2 \left( 1 - \exp \left[ - \left( \frac{R}{\xi} \right)^2 \right] \right) \quad (3.3)$$

2. Se toma  $H = 1/2$



$$g_x(R_x) = 2\sigma^2 \left( 1 - \exp \left[ -\frac{R_x}{\xi} \right] \right) \quad (3.4)$$

La figura 3.7 es un ejemplo del entorno visual de GWYDDION para calcular  $g_x(R_x)$

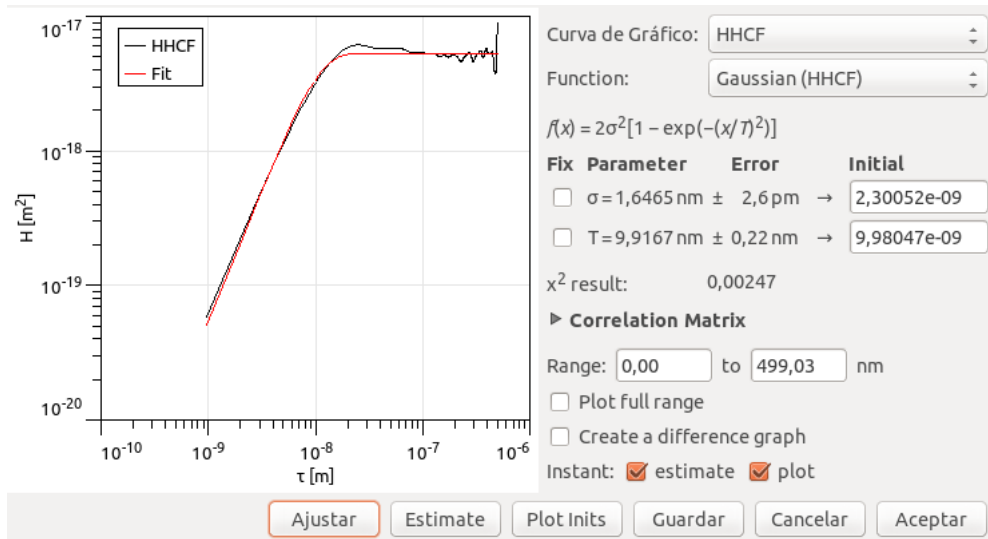


Figura 3.7: Ejemplo de como se obtiene función de correlación de diferencia de alturas mediante GWYDDION.

# Capítulo 4

## Resultados y Análisis

### 4.1. Oro sobre mica moscovita

En esta sección se presentan cuatro series de muestras de oro sobre mica. En la primera serie se fabricaron muestras de distintos espesores (menores a 50 nm) a temperatura ambiente. En la segunda serie fijo un espesor y se varió la temperatura en que se realizó cada depósito. Una tercera serie en donde se fija el espesor y la temperatura de depósito y se varia el tiempo en que la mica esta en dicha temperatura. Una cuarta serie en donde la mica es recocida en un ambiente de nitrógeno para luego realizar una evaporación en temperatura.

#### 4.1.1. Muestra de 1 Å de espesor

Esta muestra consiste en el menor depósito realizado en esta tesis, teniendo ésta un espesor de 1 Å, evaporada a temperatura ambiente y con una tasa de evaporación de 1.2 nm/min

La muestra se midió con AFM en modo contacto generando imágenes topográficas como se muestra en la figura 4.1:

La muestra se midió con la menor fuerza positiva que permite el sistema (esto es 0.1 nN), sin embargo la topografía se ve perturbada por cada medición que realiza el equipo, como se puede apreciar en la figura 4.2.

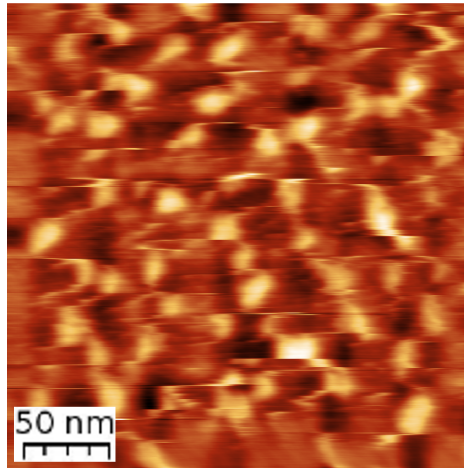


Figura 4.1: Imagen topográfica de la muestra de 1 Å de espesor nominal.

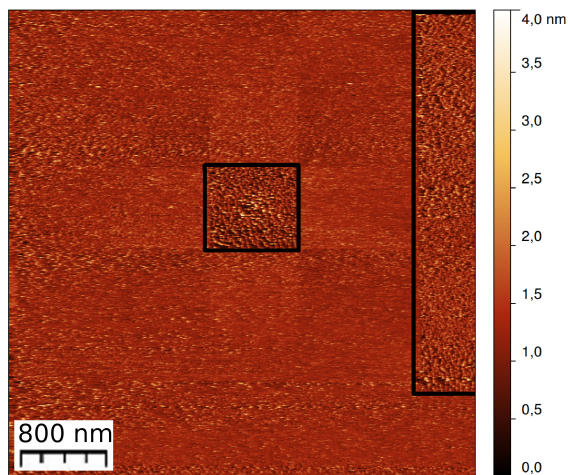


Figura 4.2: Deformación topográfica de la muestra de 1 Å de espesor.

Las zonas encerradas con negro de la figura 4.2, son sectores en donde se realizaron mediciones de AFM previamente, estas zonas muestran como las mediciones de AFM deforman la topografía de la superficie.

Debido a que la punta tiende a aglomerar el oro que esta sobre la mica las imágenes topográficas pierden su valor para entregarnos información, ya que no se sabe si lo que se esta midiendo es algo real o ficticio producido por la punta. A pesar de esto se calculó el diámetro promedio de grano (con una estadística de 110 granos), el cual resultó  $D=18.7$  nm, para tener este dato como una referencia.

La muestra se analizó con XPS, para identificar la posible presencia de tungsteno en la muestra, generada por la oxidación del filamento, debido a la presencia de oxígeno residual cuando se evaporó el oro, como se pude ver en la figura 4.3. Del espectro se puede apreciar que no hay contaminación por tungsteno en la muestra.

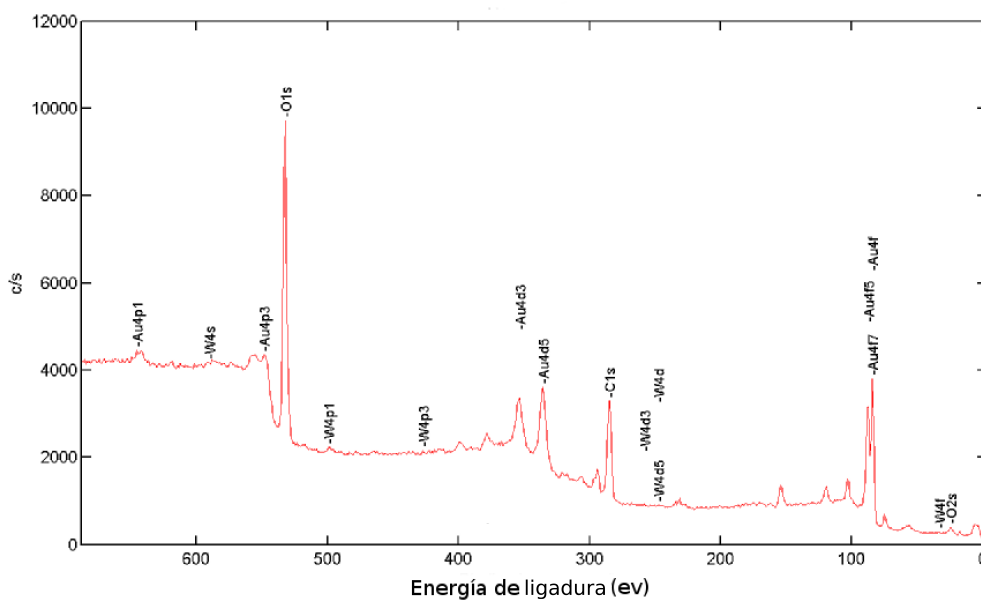


Figura 4.3: Espectro de XPS de la muestra de 1Åde espesor.

De esta muestra se concluye que no se pueden estudiar depósitos del orden de los angstrom de oro sobre mica moscovita mediante AFM modo contacto, ya que el depósito sufre cambios morfológicos mientras es medido.

Por lo demás mediante el espectro de XPS se aprecia que el depósito no sufre contaminación por el bote de tungsteno en donde se evapora el oro.

#### **4.1.2. Muestras evaporadas a temperatura ambiente**

Esta serie consiste en depósitos de oro sobre mica moscovita a temperatura ambiente y con una tasa de evaporación de 1.2 nm/min.

En la figura 4.4 se muestran imágenes representativas de los depósitos de oro sobre mica moscovita para los siguientes espesores: (a) 1.5 nm, (b) 3.0 nm, (c) 6.0 nm. Todas las imágenes en áreas de 250x250 nm<sup>2</sup>.

De la figura 4.4 se observa que para las muestras cuyo depósito es inferior a los 8.0 nm de espesor el sustrato no está completamente recubierto, sino que sobre la mica se forman estructuras que asemejan hilos, sin ninguna dirección preferencial. Estas muestras al estar conformadas por granos de oro aislados son aislantes y fueron caracterizadas mediante AFM.

Las estructuras formadas sobre la mica son identificadas con facilidad en las imágenes debido a que el sustrato utilizado es atómicamente plano. Se observa cómo el área recubierta incrementa con el espesor depositado, conservando aproximadamente el tamaño de los granos, es decir, la dinámica de crecimiento favorece la formación de más granos hasta recubrir completamente la superficie por sobre el aumento de volumen de cada grano.

La tabla 4.1 da cuenta de los valores para las muestras con espesores nominales hasta los 6.0 nm, e es el espesor nominal entregado por la microbalanza de cuarzo, h la altura

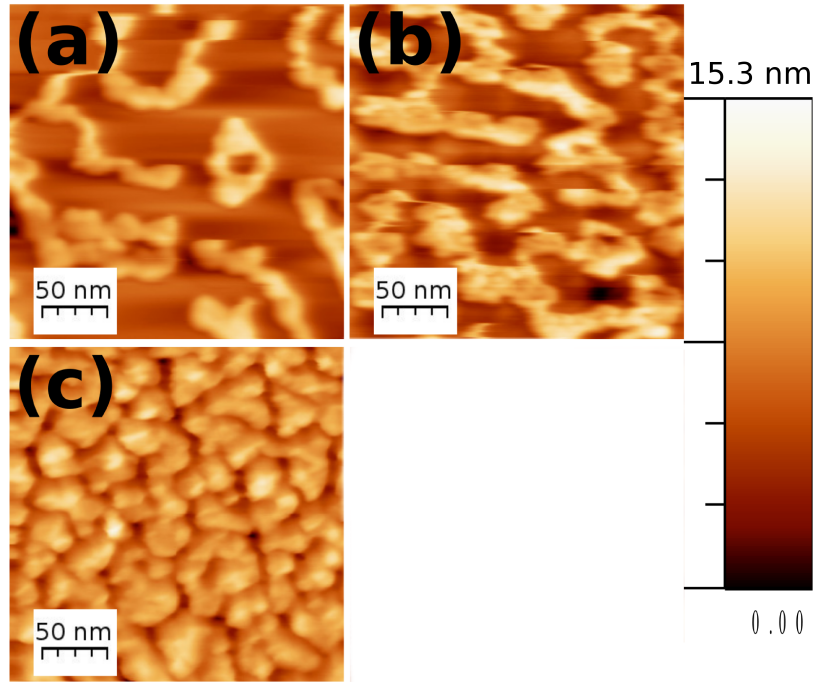


Figura 4.4: Depósitos de oro sobre mica realizados a temperatura ambiente, caracterizados mediante AFM, para espesores de (a) 1.5 nm, (b) 3.0 nm y (c) 6.0 nm.

promedio,  $D$  el diámetro promedio,  $a$  el porcentaje de área recubierta,  $H$  el índice de Hurst y  $\xi$  el promedio de las correlaciones laterales calculados por GWYDDION.

e [nm]	h [nm]	D [nm]	a[%]	H	$\xi$
1.5	$6.4 \pm 0.4$	$18.5 \pm 3.8$	$24 \pm 3$	$0.92 \pm 0.17$	$15.5 \pm 1.6$
3.0	$6.8 \pm 0.5$	$18.1 \pm 2.7$	$49 \pm 5$	$0.89 \pm 0.12$	$14.1 \pm 2.7$
6.0	$10.5 \pm 0.7$	$19.1 \pm 6.1$	$70 \pm 4$	$1.01 \pm 0.12$	$8.4 \pm 1.2$

Tabla 4.1: Información para de las muestras fabricadas a temperatura ambiente espesores hasta los 6.0 nm.

De la tabla anterior podemos apreciar los cambios morfológicos que van ocurriendo mientras los espesores aumentan, como por ejemplo que la altura de los granos aumenta suavemente entre 1.5 y 3.0 nm, pero de 3.0 a 6.0 nm ésta crece considerablemente. También se tiene que el diámetro promedio de grano es invariante en este régimen, pero la correlación

lateral va disminuyendo mientras aumenta el espesor.

Mediante los datos entregados por esta tabla, se puede calcular el exponente de Avrami  $n$  usando la ecuación (2.38) considerando que el tiempo es proporcional al deposito (figura 4.5) y el exponente dinámico de crecimiento  $z$  usando la ecuación (2.16), para las muestras inferiores a 8 nm, siendo estos  $n=1.06$  y  $z=-2.79$  respectivamente.

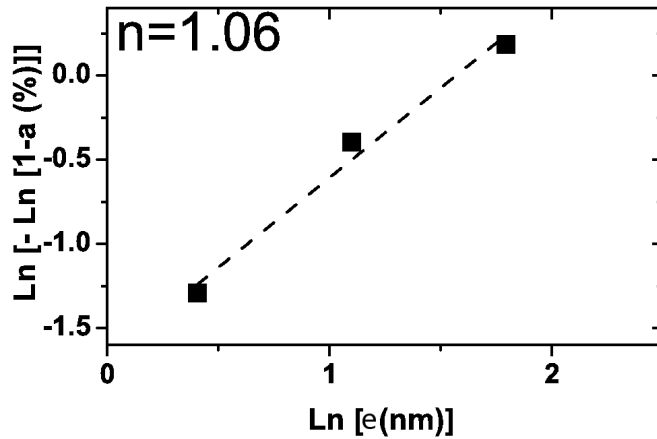


Figura 4.5: Pendiente con la cual se calcula el exponente de Avrami.

La figura 4.6 da cuenta de las muestras cuyos espesores son: (d) 8.0 nm, (e) 17 nm, (f) 30 nm y (g) 40 nm. Todas las imágenes son para áreas de  $250 \times 250 \text{ nm}^2$ .

Para los depositos de 8.0 nm en adelante (figura 4.6) se observa que el sustrato es recubierto completamente por el oro, el tamaño del diámetro promedio de grano aumenta mientras aumenta el espesor y estas muestras al ser conductoras son caracterizadas mediante STM.

Tabla para las muestras de 8 nm en adelante:

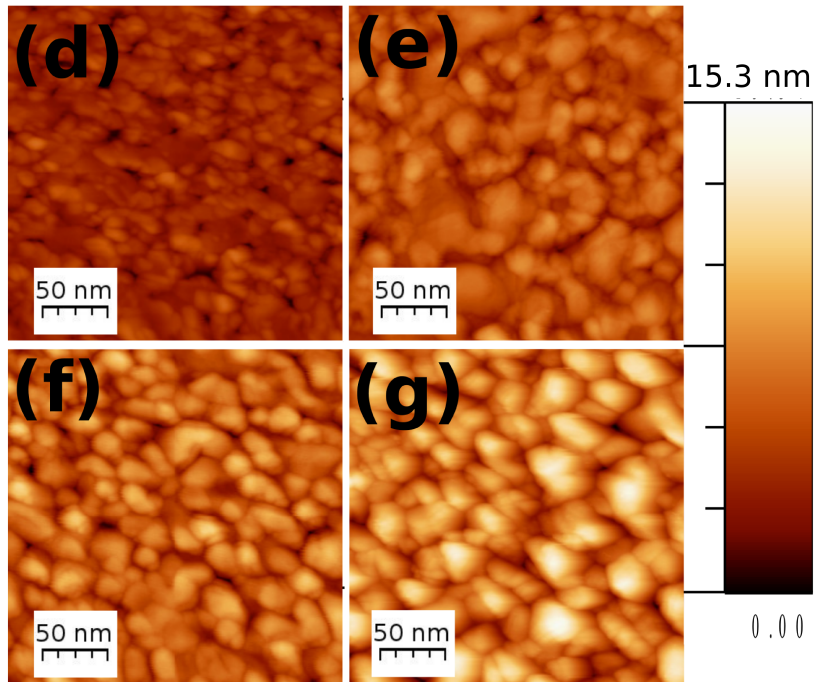


Figura 4.6: Depósitos de oro sobre mica realizados a temperatura ambiente, caracterizados mediante STM, para espesores de (d) 8.0 nm, (e) 17 nm (f) 33 nm y (g) 40 nm

e [nm]	D [nm]	H
8	$10.7 \pm 3.0$	$0.95 \pm 0.06$
17	$15.3 \pm 8.4$	$1.04 \pm 0.10$
33	$18.6 \pm 6.8$	$1.01 \pm 0.06$
40	$20.5 \pm 9.5$	$0.99 \pm 0.04$

Tabla 4.2: Información para de las muestras fabricadas a temperatura ambiente de 8nm para arriba de espesor.

De esta tabla tenemos que el diámetro de grano aumenta mientras crece el espesor evaporado y el índice de Hurst es casi 1 en este régimen.

Teniendo calculado los parámetros mostrados en la tabla anterior, se puede calcular el exponente dinámico de crecimiento para las muestras de 8 nm en adelante con la ecuación



(3.1), siendo este  $z=2.55$

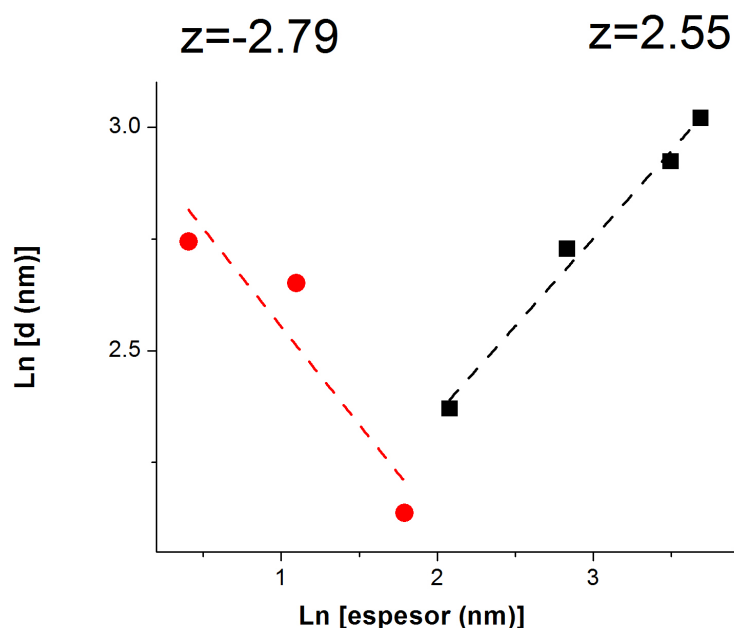


Figura 4.7: La recta roja da cuenta del exponente dinámico de crecimiento para las muestras inferiores a 8 nm, calculado usando los datos de  $\xi$  del sistema y en negro tenemos el exponente dinámico de crecimiento para las muestras de 8 nm en adelante, calculado mediante el diámetro promedio.

La primera información que entrega el SPM es que el oro tiene un crecimiento tridimensional a través de granos cuando es evaporado sobre mica moscovita, siguiendo por tanto el modelo de crecimiento Volmer-Weber. Con respecto a la evolución del promedio del diámetro de grano, mientras se incrementa el espesor de las películas se tienen dos etapas, la primera cuando el oro no ha recubierto todo el sustrato, el diámetro promedio de grano se mantiene constante y una segunda etapa cuando el oro cubre todo el sustrato y el diámetro promedio de grano aumenta con el espesor.

Con respecto a los parámetros de escalamiento dinámico tenemos que el índice de Hurst

para las distintas muestras siempre es cercano a 1 lo que nos da cuenta que estamos trabajando con superficies muy planas, la longitud de correlación lateral en las películas menores a 8 nm empieza a decaer mientras aumenta el espesor evaporado lo que da un  $z=2.79$  y para las muestras mayores a 8 nm tenemos que de  $z=2.55$ . Por tanto si tomamos el régimen donde la película esta totalmente recubierta, consideramos que H siempre es cercano a 1, y  $z=2.55$  tenemos que el sistema esta dominado por la barrera de Schwoebels-Ehrlich.

Finalmente el exponente de Avrami es  $n=1.06$ , esto quiere decir que el sistema posee nucleación instantánea.

### 4.1.3. Muestras de 3.0 nm de espesor, evaporadas a distintas temperaturas de sustrato

Esta serie consistió en fijar el espesor de las evaporaciones en 3.0 nm y variar la temperatura del sustrato en cada evaporación. Las temperaturas estudiadas corresponden a: (a) 110 K, (b) 180 K, (c) 300 K, (d) 450 K y (e) 530 K. Las muestras evaporadas sobre los 300 K, llegaron a la temperatura de evaporación entre 5 y 6 horas de termalización. Las imágenes topográficas de esta serie sobre áreas de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  se muestran en la figura 4.8.

En ellas se observa una homogeneidad en el recubrimiento sobre cada muestra y una aglomeración de los granos asemejando hilos, independiente de la temperatura del sustrato. Se debe tener en consideración que las muestras depositadas a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente pueden sufrir un proceso de recocido cuando son llevadas a temperatura ambiente, no así las muestras fabricadas a temperaturas ambiente o mayores.

Como información adicional cabe destacar que la topografía de las muestras de 3.0 nm de espesor fabricadas a temperatura ambiente puede ser modificada por la punta cuando se utilizan fuerzas grandes para medir (1nN o más), pero en las muestras fabricadas con temperatura de sustrato alto no se evidenció que esto ocurriera, por lo que se intuye que las islas de oro están más adosadas a la mica.

A continuación se muestra la tabla 4.3 para las muestras de 3.0 nm de espesor a distintas temperatura de sustrato durante la evaporación:

De la tabla de datos se puede apreciar una disminución en el índice de Hurst y de la altura de los granos mientras mayor es la temperatura de sustrato al momento de la evaporación, también se aprecia que el diámetro promedio no sufre mayor variación sin importar la temperatura del sustrato con que se fabricó la muestra.

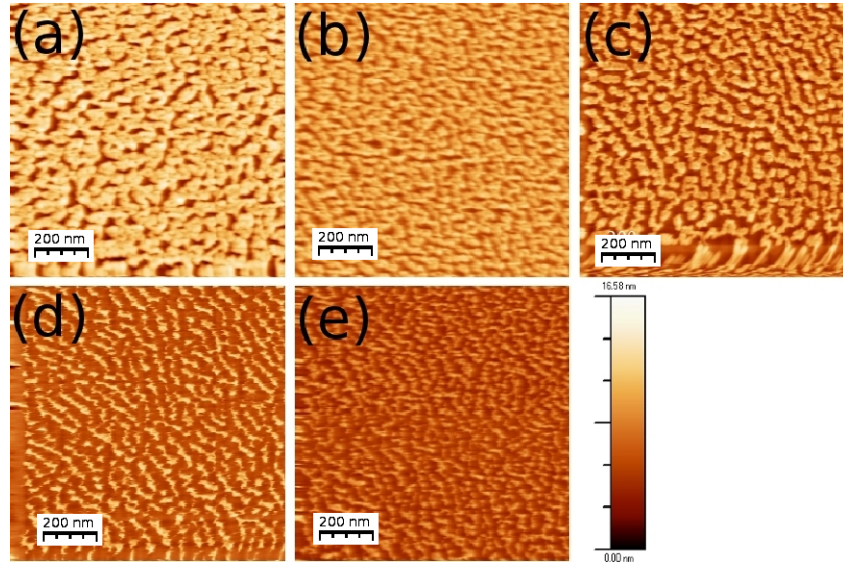


Figura 4.8: Imágenes topográficas de las películas evaporadas a distintas temperaturas, (a) 110 K, (b) 180 K, (c) 300 K, (d) 450 K y (e) 530 K.

Temperatura de sustrato [K]	h [nm]	D [nm]	H	$\xi$
110	$8.1 \pm 0.9$	$17.2 \pm 3.8$	$1.11 \pm 0.11$	$16.8 \pm 3.5$
180	$8.0 \pm 0.4$	$18.1 \pm 3.7$	$1.11 \pm 0.11$	$19.2 \pm 2.0$
300	$6.8 \pm 0.5$	$18.1 \pm 2.7$	$0.89 \pm 0.12$	$14.1 \pm 2.7$
450	$4.7 \pm 0.4$	$18.9 \pm 4.5$	$0.61 \pm 0.09$	$18.6 \pm 6.2$
530	$5.9 \pm 0.9$	$17.1 \pm 3.7$	$0.73 \pm 0.10$	$13.9 \pm 2.0$

Tabla 4.3: Información para de las muestras de 3nm evaporadas a distintas temperaturas de sustrato.

Lo anterior se puede entender en base a un modelo geométrico simple. En este modelo se supone que el volumen de los granos no cambia al variar la temperatura del sustrato, sí cambia el área de contacto entre el grano y el sustrato, como se esquematiza en la figura 4.10. Al aumentar la temperatura del sustrato se produce una deformación del grano desde elipsoidal a elipsoidal truncado. Si el volumen se considera aproximadamente constante, entonces se producirá una disminución de la altura característica de un 25 %. Las observa-

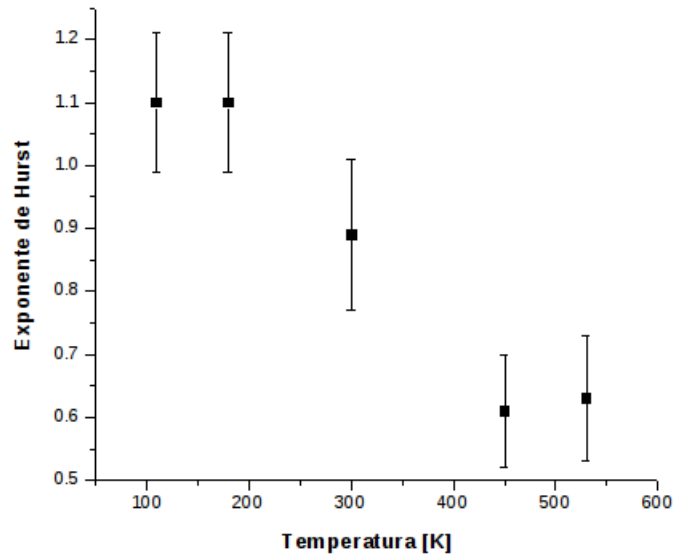


Figura 4.9: Dependencia del exponente de Hurst en temperatura.

ciones experimentales, en este trabajo, dan una reducción del 28 %, para las temperaturas extremas. Este modelo es consistente con la mayor adhesión de los granos observada para muestras preparadas a temperaturas de sustrato mayores y con el hecho que para el oro, la tensión superficial disminuye linealmente con el aumento de temperaturas [54].

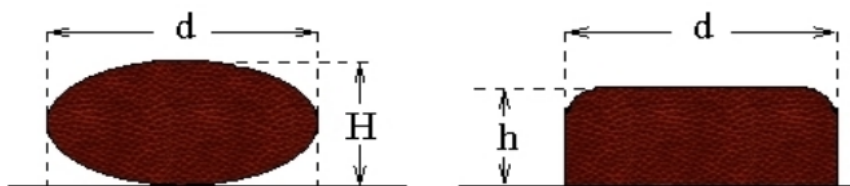


Figura 4.10: Esquema de un modelo geométrico que explica la disminución de la altura característica manteniendo el volumen constante, mientras se aumenta la temperatura del sustrato durante la evaporación.

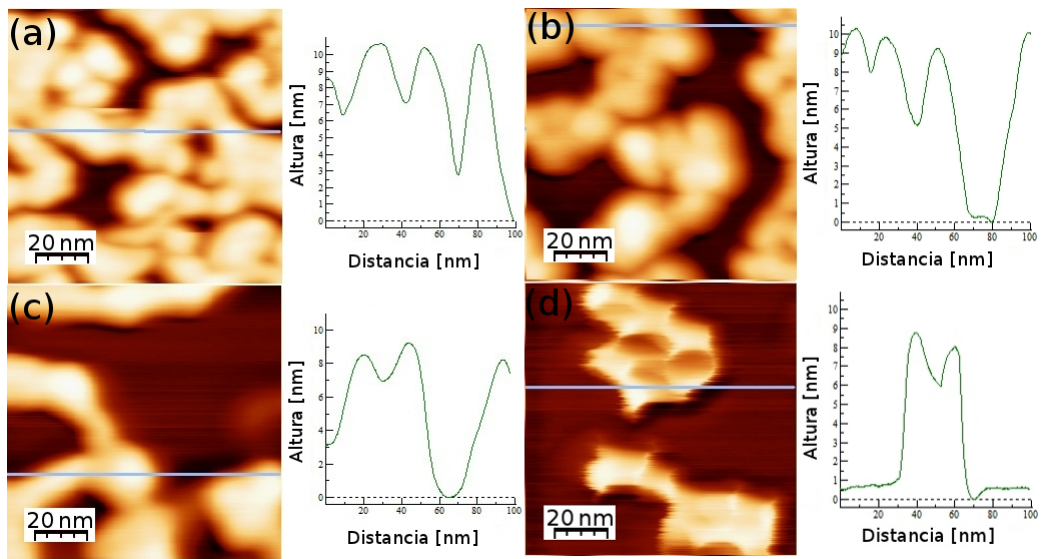


Figura 4.11: Imágenes topográficas de  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  con perfiles de altura para temperatura de sustrato de (a) 110 K, (b) 180 K, (c) 300 K y (d) 530 K.

De la imagen 4.11 podemos ver que mientras mayor es la temperatura del sustrato durante la evaporación la altura de las estructuras es menor y los bordes de los granos son más rectos.

#### 4.1.4. Estudio de la influencia del tratamiento térmico de la mica, en la topografía de los depósitos de oro

Como se mostró capítulo en la sección 2.3.1, la mica sufre fuerte cambios cuando es sometida a tratamientos térmicos. Por tanto, la serie 3 surge para ver como cambia la morfología del oro sobre la mica, dependiendo del tiempo que la mica es calentada antes de la deposición. Para esto se fabricaron muestras de 1.5 y 3.0 nm de espesor, para distintos tiempos de tratamiento térmico de la mica antes de la evaporación.

Las muestras de 1.5 nm de espesor se fabricaron utilizando, los siguientes tiempos de preparación de la mica:

$T_s$ [K]	$\mathcal{T}_e$ [min]	$\mathcal{T}_r$
570	20	2 min
570	20	180 min
570	20	24 h

Tabla 4.4: Parámetros de fabricación para las muestras de 1.5 nm y temperatura de sustrato de 570 K.

Donde  $T_s$  es la temperatura del sustrato durante la evaporación,  $\mathcal{T}_e$  es el tiempo en llegar a la temperatura de evaporación y  $\mathcal{T}_r$  es el tiempo que es mantenida la mica en la temperatura  $T_s$ .

Las imágenes topográficas de la figura 4.12 muestran diferentes morfologías entre las muestras:

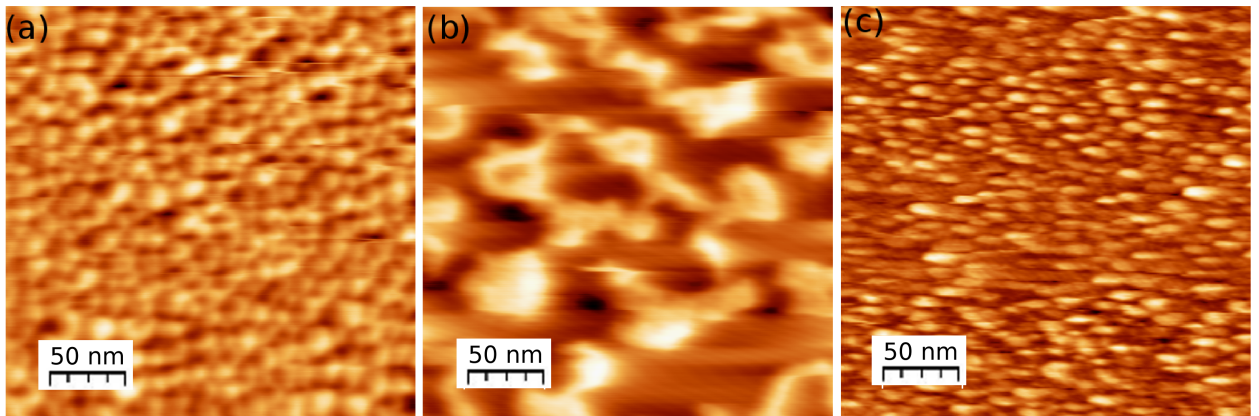


Figura 4.12: Imágenes topográficas de  $250 \times 250 \text{ nm}^2$  para muestras de 1.5 nm de espesor, con (a) la mica con 2 minutos de recocida antes de la evaporación, (b) 180 minutos y (c) 24 horas de cocción

La tabla de esta serie es:

Espesor [nm]	$\mathcal{T}_r$	h [nm]	D [nm]	H
1.5	2 min	$1.4 \pm 0.6$	$13.4 \pm 2.9$	$1.04 \pm 0.10$
1.5	180 min	$4.1 \pm 0.8$	$28.5 \pm 7.7$	$0.94 \pm 0.16$
1.5	24 h	-	1 día al aire: $11.5 \pm 2.3$	$1.14 \pm 0.14$

Tabla 4.5: Información de las muestras de 1.5 nm y temperatura de sustrato de 570 K.

De esta tabla se aprecia que no hay una relación directa entre el tiempo en que la mica es sometida a un tratamiento térmico y el diámetro de grano final.

En esta serie se presencio un cambio estructural (visual y morfológico por AFM) en la muestra de 1.5 nm con  $\mathcal{T}_r$  de 24 horas antes de la evaporación, como se aprecia en la figura 4.13.

La tabla 4.6 muestra las diferencias morfológicas que han tenido lugar.



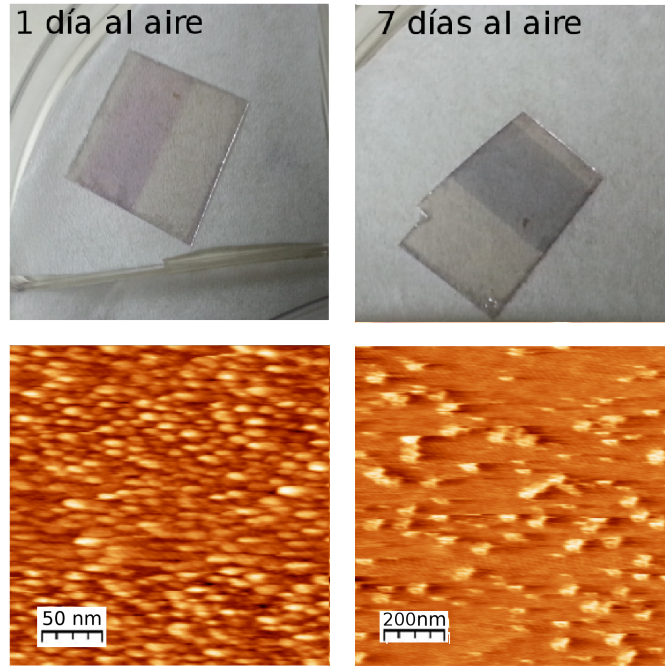


Figura 4.13: Muestra de 1.5 nm de espesor y 24 horas de cocción de la mica. La imágenes de la izquierda son después de un día al aire y la imagen de la derecha es después de 7 días al aire.

Espesor [nm]	$\mathcal{T}_r$	días al aire	D [nm]	H
1.5	24 h	1	$11.5 \pm 2.3$	$1.14 \pm 0.14$
1.5	24 h	7	$36.5 \pm 8.6$	$0.33 \pm 0.11$

Tabla 4.6: Información de la muestra de 1.5 nm con  $\mathcal{T}_r$  igual a 24 horas y temperatura de sustrato de 570 K.

De esta tabla se aprecia que la muestra  $\mathcal{T}_r = 24$  h cambia con el tiempo, aumentando el diámetro de grano promedio y disminuyendo su índice de Hurst.

Junto con la muestra de 1.5 nm y  $\mathcal{T}_r = 24$  h se realizó una muestra de 3.0 nm que también sufre cambios con el tiempo:

Espesor [nm]	$T_s$ [K]	$\tau_e$	$\tau_r$
3	570	20 minutos	24 horas

Tabla 4.7: Parámetros de fabricación para una muestra de 3.0 nm con temperatura de sustrato de 570 K.

La figura 4.14 muestra el cambio de color en función del tiempo de la muestra de 3.0 nm y  $\tau_r$  de 24 horas.

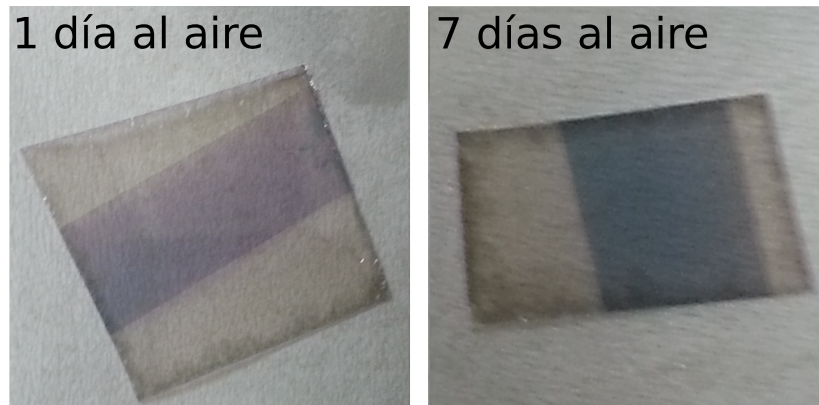


Figura 4.14: Imágenes de la muestra de 3.0 nm fabricada a 570 K, en donde podemos apreciar un cambio de color en el tiempo.

Junto con el cambio visual esta muestra tiene un cambio morfológico como se puede apreciar en la la figura 4.15:

En la tabla 4.8 se entrega la información morfológica de la muestra de 3.0 nm:

Tiempo de la medición	D [nm]	H
1 día al aire	$16.7 \pm 3.7$	$1.21 \pm 0.07$
7 días al aire	$46.2 \pm 8.5$	$0.33 \pm 0.15$

Tabla 4.8: Información de la muestra de 3.0 nm y temperatura de sustrato de 570 K.

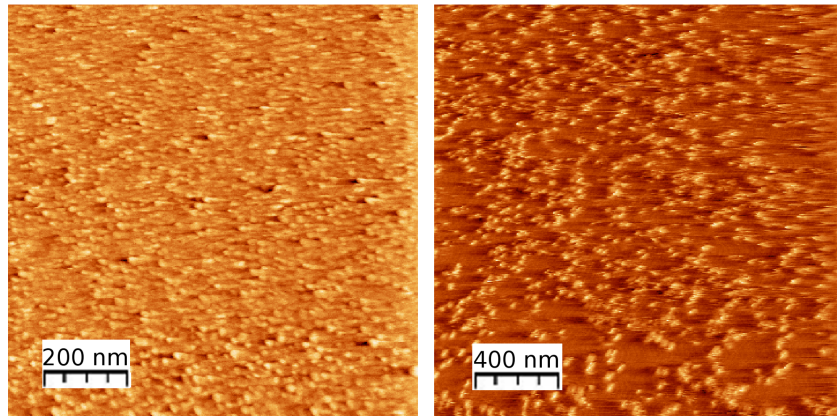


Figura 4.15: Imágenes topográficas de la muestra de 3.0 nm fabricada a 570 K, en donde podemos apreciar un cambio morfológico en el tiempo.

#### 4.1.5. Estudio de la topografía de depósitos de oro sobre mica en el tiempo

Es claro que las muestras de 1.5 y 3.0 nm con  $\tau_r=24$  h cambian en el tiempo en unos pocos días, pero para saber si este es proceso que sucede para muestras con un  $T_r$  pequeño se realizarón 2 muestras más de 1.5 y 3.0 nm las cuales fueron seguidas en el tiempo.

Las muestras fabricadas constan de las siguientes características:

Espesor muestra [nm]	$T_s$ [K]	$\tau_e$ [minutos]	$\tau_r$ [minutos]
1.5	791 K	110	2
3.0	791 K	110	2

Tabla 4.9: Parámetros de fabricación de 2 muestras con una temperatura de sustrato de 791 K.

La tabla 4.10 entrega los parámetros morfológicos de las mediciones realizadas.

Espesor muestra [nm]	Día de medición	Diámetro promedio [nm]
1.5	1	$16.6 \pm 3.7$
1.5	18	$16.8 \pm 3.2$
3.0	1	$22.7 \pm 5.2$
3.0	18	$20.0 \pm 4.3$

Tabla 4.10: Datos de las muestras fabricadas a 791 K.

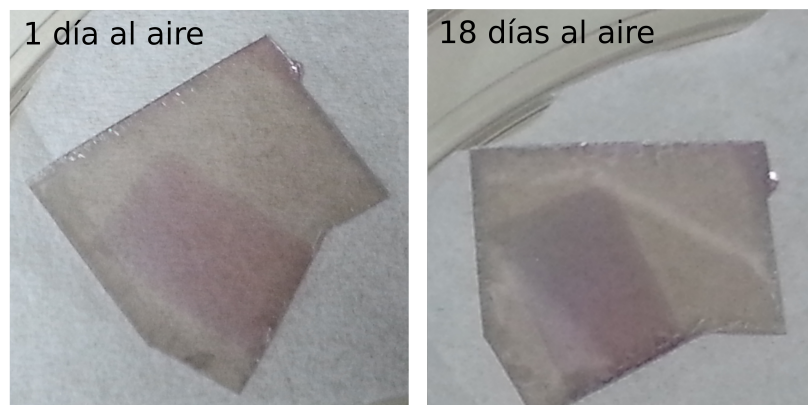


Figura 4.16: Imágenes de 1.5 nm fabricada a 791 K, donde no se puede apreciar un cambio visual.



Figura 4.17: Imágenes de 3.0 nm fabricada a 791 K, donde si se puede apreciar un cambio visual.

Si bien en la tabla 4.10 la muestra 3.0 nm presenta un cambio en el diámetro promedio, esto se atribuye a que las puntas de AFM usadas para hacer la medición el día 1 y el día 18

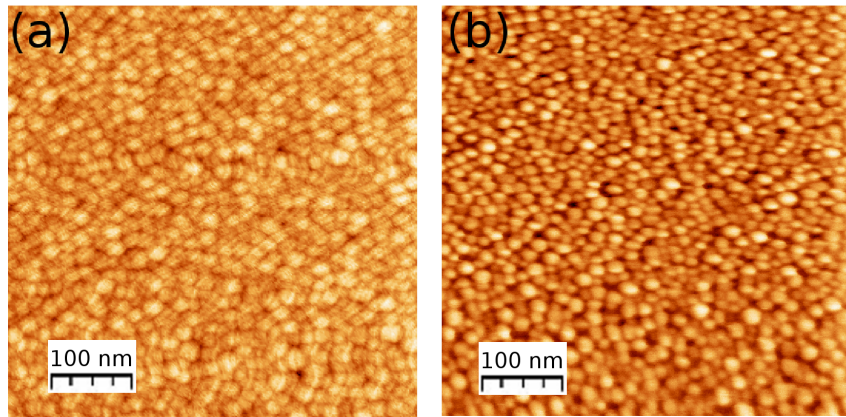


Figura 4.18: Imágenes de 1.5 nm fabricada a 791 K, donde no se puede apreciar un cambio topográfico, con (a) 1 día al aire y (b) 18 días.

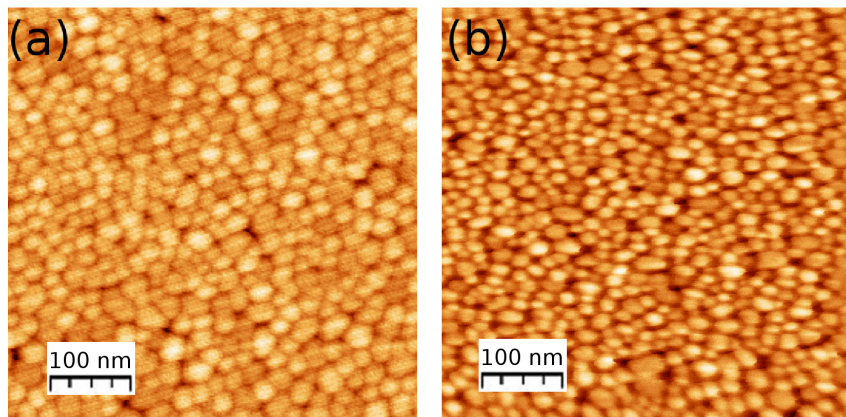


Figura 4.19: Imágenes de 3.0 nm fabricada a 791 K, donde no se puede apreciar un cambio topográfico, (a) 1 día al aire y (b) 18 días.

no fueron las mismas.



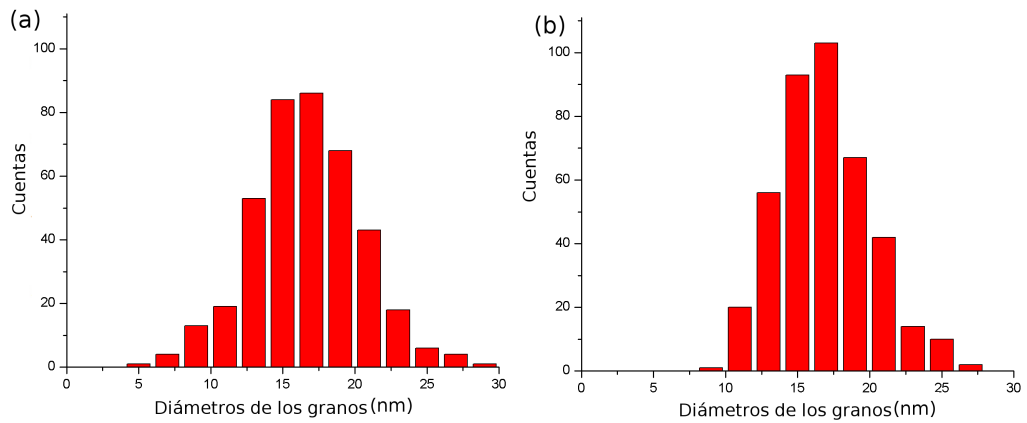


Figura 4.20: Histograma de los diámetros de la muestra de 1.5 nm, donde en (a) se muestra la distribución para el día 1 de medición y en (b) la distribución para el día 18.

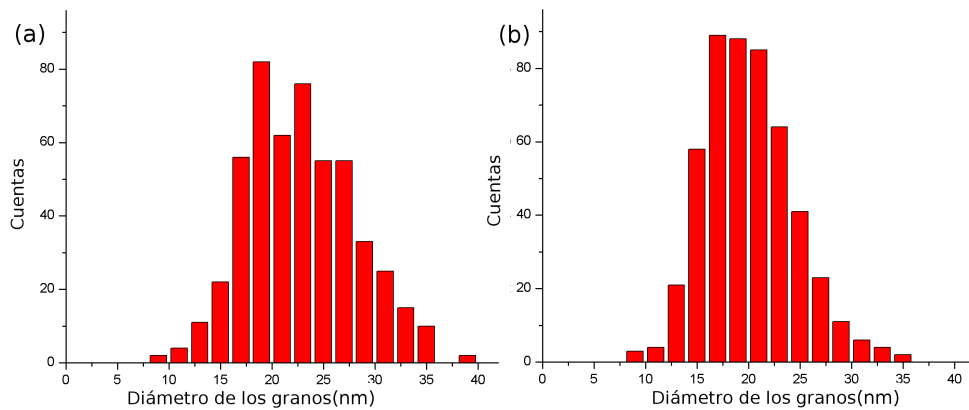


Figura 4.21: Histograma de los diámetros de la muestra de 3.0 nm, donde en (a) se muestra la distribución para el día 1 de medición y en (b) la distribución para el día 18.

Las muestras también fueron caracterizadas morfológicamente 138 días después de ser preparadas.

La figura 4.22 ilustra como ha evolucionado la muestra de 1.5 nm mientras que la figura 4.23 da cuenta de como ha evolucionado la muestra de 3.0 nm

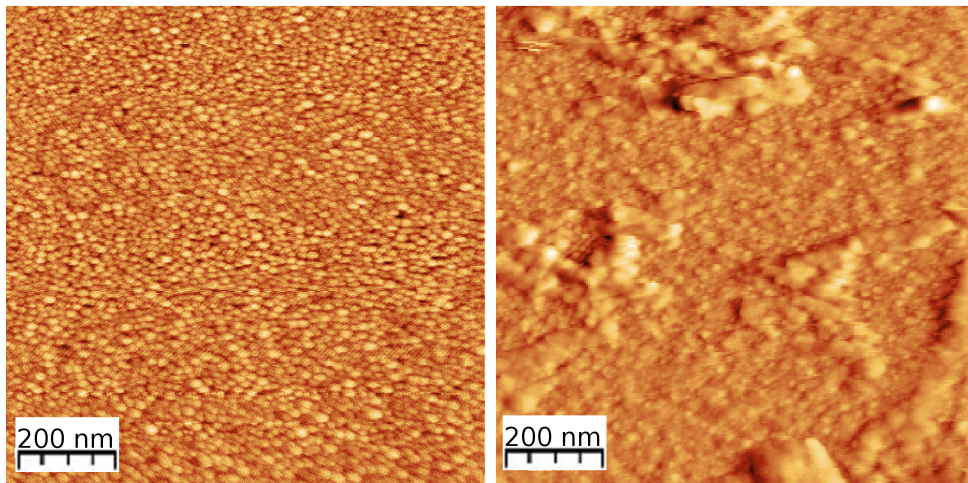


Figura 4.22: Imágenes de  $1000 \text{ nm}^2$  de la muestra de 1.5 nm fabricada a 791 K, medida 1 día y 138 días después de su fabricación

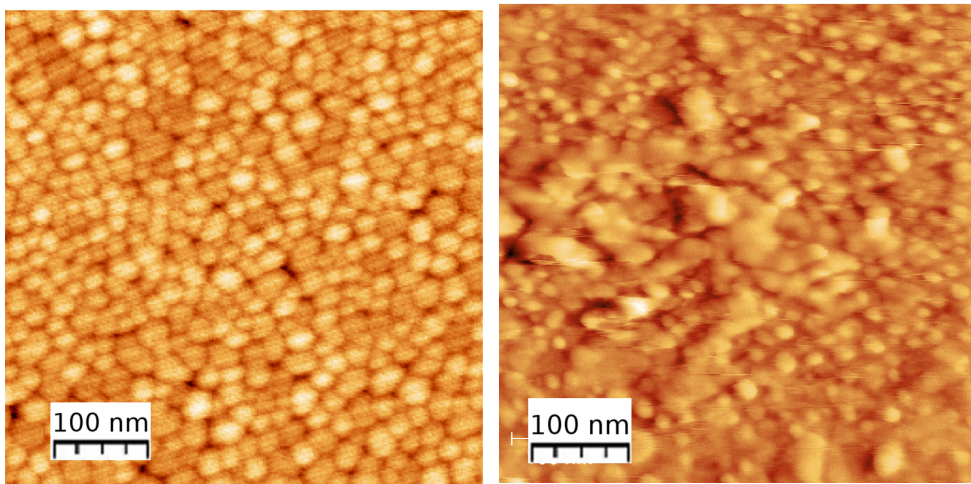


Figura 4.23: Imágenes de  $500 \text{ nm}^2$  de la muestra de 3.0 nm fabricada a 791 K, medida 1 día y 138 días después de su fabricación.

De estas dos últimas imágenes se puede apreciar que con suficiente tiempo las muestras fabricadas a temperaturas elevadas pueden evolucionar, siendo además evidente que los granos que en un principio formaban la muestra ahora tienden a aglomerarse.

#### 4.1.6. Estudio topográfico de películas de oro sobre mica tratada térmicamente antes de una evaporación a baja temperatura

Por último se preparan 2 muestras de 1.5 y 3.0 nm con las siguientes características:

1. La mica recién clivada es calentada hasta los 578 K en 30 minutos, en un ambiente de gas inerte (en este caso de Nitrógeno) a una presión de 4.7 [Pa] para evitar la desorción.
2. Posteriormente se realiza la evaporación a 200 K.

La imagen 4.24 muestra la topografía resultante:

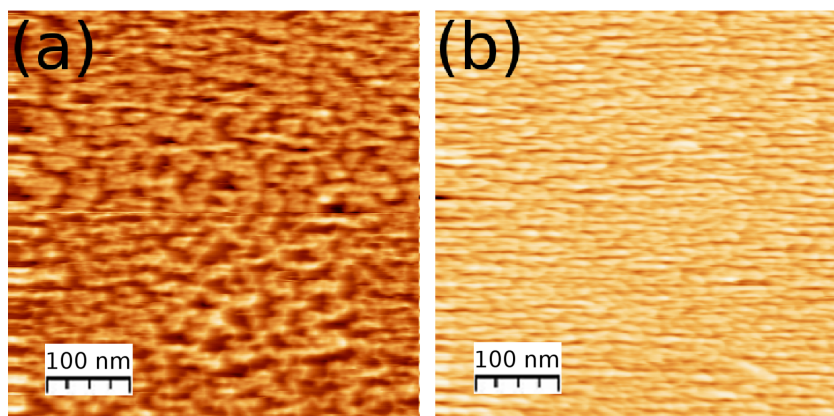


Figura 4.24: Imágenes topográficas de 1.5 y 3.0 nm respectivamente.

Con los valores morfológicos dados por la siguiente tabla.

Espesor muestra [nm]	altura [nm]	Diámetro promedio [nm]
1.5	$2.0 \pm 0.5$	$11.0 \pm 2.6$
3.0	-	$15.5 \pm 3.8$

Tabla 4.11: Datos para las muestras fabricadas a 200 K con la mica recocida previamente.

Lo más relevante de esta última serie es comparar la muestra de 3.0 nm con la muestra de 3.0 nm fabricada a 180 K de la serie 2, de acá se evidencia como un tratamiento térmico previo cambia la morfología final en las evaporaciones a baja temperatura.



Por lo demás comparando las 2 muestras de la serie 4 podemos ver que con el tratamiento térmico anteriormente descrito ayuda a que la mica sea recubierta casi totalmente con 3.0 nm de espesor para evaporaciones a baja temperatura.

#### 4.1.7. Conclusiones generales

La muestra de 1 Å indica los límites de los espesores que se pueden estudiar de oro sobre mica moscovita mediante AFM modo contacto, ya que el depósito sufre cambios morfológicos cuando es medido.

En todas las muestras el oro tiene un crecimiento tridimensional a través de granos cuando es evaporado sobre mica moscovita, siguiendo por tanto el modelo Volmer-Weber.

Existen correlaciones morfológicas en las muestras evaporadas a temperatura ambiente. Para espesores inferiores a los 8.0 nm, la mica no está totalmente recubierta por el depósito, el diámetro promedio de grano es constante y el área recubierta va aumentando con el depósito. Las muestras con espesores de 8.0 nm en adelante, recubren todo el sustrato y el diámetro promedio de grano va aumentando con el espesor.

Los exponentes fractales, calculados en las muestras evaporadas a temperatura ambiente señalan que el sistema se encuentra dominado por la barrera de Schwoebels-Ehrlich.

Para evaporaciones con temperaturas mayores a la ambiente, se ha mostrado que existe un cambio en la topografía final del oro sobre mica moscovita dependiendo del tiempo en que la mica es tratada térmicamente antes de la evaporación. También se ha observado cambios morfológicos de los depósitos a través del tiempo, lo que repercute en el color observado en

las muestras.

No hay una relación directa entre el tiempo en que la mica es sometida a un tratamiento térmico y la morfología que tendrá el depósito de oro, esto puede atribuirse a los procesos de hidroxilación que suceden en la mica o a la desorción de potasio superficial. Por lo tanto, al momento de evaporar muestras de oro sobre mica moscovita a temperaturas mayores a la ambiente, se deben tener controlados los tiempos de termalización, para que las muestras sean reproducibles entre un experimento y otro.

Se determinó que la condición de evaporación para obtener la película delgada topográficamente continua con el menor depósito es:

1. La mica recién clivada es calentada hasta los 578 K en 30 minutos, en un ambiente de gas inerte (en este caso de Nitrógeno) a una presión de 4.7 [Pa] para evitar la desorción.
2. Posteriormente se realiza la evaporación a 200 K.

# Bibliografía

- [1] Z. Sun, J. Lu y X. Songa, *Vacuum* **85**, 297 (2010).
- [2] W. P. Halperin, *Rev. Mod. Phys* **58**, 533 (1986).
- [3] J. de la Venta, *Propiedades magnéticas de nanopartículas de oro. Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas* (2009).
- [4] M. Walther, D. Cooke, C. Sherstan, M. Hajar, M. Freeman y F. Hegmann, *Phys. Rev. B* **85**, 297 (2010).
- [5] T. Karakouz, D. Holder, M. Goomanovsky, A. Vaskevich y I. Rubinstein, *Chem. Mater* **21**, 5875 (2009).
- [6] K. Cheng, *Machining Dynamics: Fundamentals, Applications and Practices* (Springer, London, 2009).
- [7] S. Bahamondes, S. Donoso, R. Henríquez, G. Kremer, R. M. noz y M. Flores, *Avances en Ciencias e Ingeniería* **2**, 79 (2012).
- [8] J. Venables, G. Spiller y M. Hanbucken, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 399 (1984).
- [9] R. Munoz, C. Gonzalez, R. Henriquez, A. Espinosa, G. Kremer, L. Moraga, A. Ibanez, S. Bahamondes, S. Donoso y M. Flores, *J. Appl. Phys* **110**, 023710 (2011).
- [10] I. Donald, *Physics of Non-Crystalline Solids* **345**, 120 (2004).

- [11] E. Placidi, M. Fanfoni, F. Arciprete, F. Patella, N. Motta y A. Balzarotti, *Materials Science and Engineering: B* **69**, 243 (2000).
- [12] J. Santamaria, M. Gómez, J. Vicent, K. Krishnan y I. Schuller, *Phys. Rev. Lett* **89**, 190601 (2002).
- [13] M. Groover, *Fundamentos de manufactura moderna* (Prentice Hall, New Jersey, 1997).
- [14] D. Alloyeau, C. Mottet y C. Ricolleau, *Nanocalloys: Synthesis structure and properties* (Springer, London, 2012).
- [15] R. Asthana, A. Kumar y N. Dahotre, *Materials Processing and Manufacturing Science* (ELSEVIER, Oxford, 2006).
- [16] A. Barron, *Chemistry of Electronic Materials*, <http://cnx.org/content/m25712/1.2/> (2009).
- [17] W. Lorenz y W. Plieth, *Electrochemical Nanotechnology: In-situ Local Probe Techniques at Electrical Interfaces* (Wiley-VCH, Germany, 1998).
- [18] H. Luth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Film* (Springer, London, 2010).
- [19] M. Yuksel, T. Karabacak y H. Guclu, *Networking Behavior in Thin Film and Nanostructure Growth Dynamics* (Proceedings of the 2nd international conference on Nano-Networks Article No. 21, 2007).
- [20] E. Moro, *Estudio analítico y numérico de ecuaciones diferenciales estocásticas: Aplicación a la Mecánica Estadística. Tesis para optar al grado de Doctor en Ingeniería Matemática* (1999).
- [21] P. Meakin, *Physics Reports* **235**, 189 (1995).
- [22] J. Patten, *Thin Solid Films* **63**, 121 (1979).

- [23] J. Steele y M. Brett, *Materials in Electronics* **18**, 367 (2007).
- [24] J. Helt y J. Batteas, *Langmuir* **22**, 6130 (2006).
- [25] J. Helt y J. Beatteas, *Langmuir* **21**, 622 (2005).
- [26] K. Bhattacharyya, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **63**, 289 (1993).
- [27] F. Ostendorf, C. Schmitz, S. Hirth, A. Kuhnle, J. Kolodziej y M. Reichling, *Nanotechnology* **19**, 305705 (2008).
- [28] N. Vandamme, E. Janssens, F. Vanhoutte, P. Lievens y C. Van-Haesendonck, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 2983 (2003).
- [29] A. Grantelliot, *Surface Science* **44**, 337 (1974).
- [30] J. Hwang y M. Dubson, *J. Appl. Phys.* **72**, 1852 (1992).
- [31] M. Levlin, A. Laakso, H. Niemi y P. Hautojarvi, *Applied Surface Science* **115**, 31 (1997).
- [32] J. Albella, *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones* (CSIC, Madrid, 2003).
- [33] M. Raposo, Q. Ferreira y P. Ribeiro, *Modern Research and Educational Topics in Microscopy.* **2**, 758 (2007).
- [34] I. Carvajal, *Medida del espectro de la rugosidad y de la dimensión fractal a escalas nano y micrométricas mediante técnicas AFM (Microscopio de fuerzas atómicas). Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias Físicas* (2008).
- [35] I. Mora, *Crecimiento de los compuestos II-VI mediante MOCVD: Aplicación al crecimiento de CdTe, HgTe y  $Hg_{1-x}CdxTe$ . Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas* (2004).

- [36] A. Rosa, E. Silva, E. Amorim, M. Chaves, A. Catto, P. Lisboa y J. Bortoleto, Conference Series **370**, 1 (2012).
- [37] F. Family, Physica A **168**, 561 (1990).
- [38] J. Ramírez, A. Cortes, W. Lopera y M. Gómez, Revista Colombiana de Física. **38**, 113 (2006).
- [39] M. Pelliccione y T. Ming, *Evolution of Thin Film Morphology* (Springer, London, 2008).
- [40] S. Sinha, E. Sirota y S. Garofs, Physical Review B **38**, 2297 (1988).
- [41] D. Raoufi, A. Kiasatpour, H. Reza y A. Sayid, Applied Surface Science **253**, 9085 (2007).
- [42] H. Qi, L. Huang, Z. Tang, C. Cheng, J. Shao y Z. Fan, Thin Solid Films **444**, 146 (2003).
- [43] J. Arias, *Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis. Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias de los Materiales* (2007).
- [44] F. Arciprete, S. Colonna, M. Fanfoni, F. Patella y A. Balzarotti, Physical Review B **53**, 12948 (1996).
- [45] D. Vollhardt, Advances in colloid and Interface Science **123**, 173 (2006).
- [46] U. Retter, Langmuir **16**, 7752 (2000).
- [47] L. Guo y P. Searson, Nanoscale **2**, 2431 (2010).
- [48] P. Atkins, *Química Física* (Panamericana, Buenos Aires, 2008).
- [49] W. Yong, *Surface and Interface Characterization of Thin Film Energy Devices* (Stanford University, Stanford, 2010).

- [50] F. Castonguay, *Increasing the quality factor of microcantilevers in a fluid environment*. Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias (2010).
- [51] N. Olavarria, *Nucleación de cobre por electrodeposición sobre  $\text{TiO}_2$  [001]*. Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias Físicas (2013).
- [52] T. Sun, B. Yao, A. Warren, V. Kumar, S. Roberts, K. Barmak y K. Coffey, *Journal of Vacuum Science Technology A* **26**, 605 (2008).
- [53] R. Henriquez, S. Cancino, A. Espinosa, M. Flores, T. Hoffmann, G. Kremer, J. Lisoni, L. Moraga, R. Morales, S. Oyarzun, M. Suarez, A. Z. niga y R. Munoz, *Phys. Rev. B* **82**, 113409 (2010).
- [54] D. Maugis, *Contact, Adhesion and Rupture of Elastic Solids* (Springer, London, 2000).

# Apéndice A

## Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible (UV-vis).

Uno de los fenómenos interesantes notados en la presente tesis son los cambios de colores que sufren las muestras generadas a temperaturas mayores a la ambiente, por lo cual se realizó un trabajo exploratorio en 3 muestras para saber si se podían distinguir diferencias en su absorción ultravioleta-visible ya que bajo esta técnica las nanopartículas metálicas deberían exhibir un fenómeno de resonancia plasmónica superficial.

Cuando incide radiación electromagnética de una determinada longitud de onda sobre la superficie de nanopartículas metálicas se produce una resonancia plasmónica, ya que esta radiación crea oscilaciones en los electrones de conducción. Esto da lugar a distintos tipos de espectro de absorción UV-vis ya que la posición de la intensidad máxima estará determinada por la naturaleza del metal y por el tamaño y la forma de las nanopartículas que compongan la muestra.

A continuación se muestran los espectros de absorción uv de tres muestras. La longitud de onda usada fue de 480nm.

Si bien esto no es concluyente por la falta de muestras, se puede apreciar que hay una



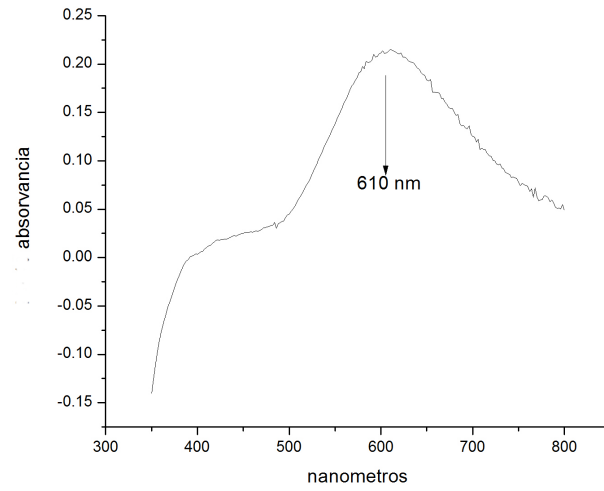


Figura A.1: Espectro UV para la muestra de 3.0 nm cuya mica tuvo un tiempo de recocido de 24h antes de la evaporación.

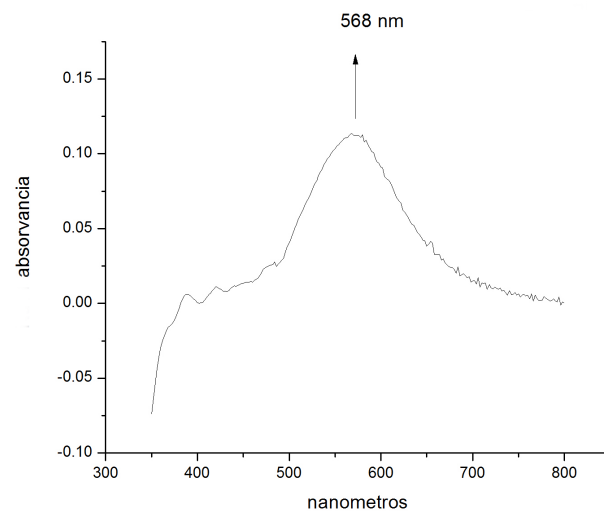


Figura A.2: Espectro UV para la muestra de 1.5 nm y evaporada con una temperatura de sustrato de 790 K .

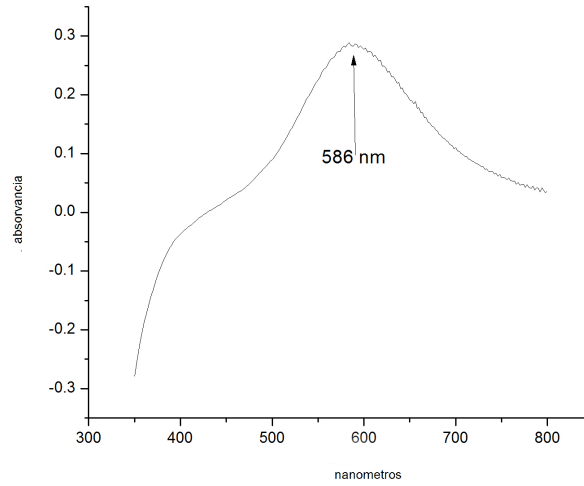


Figura A.3: Espectro UV para la muestra de 3.0 nm y evaporada con una temperatura de sustrato de 790 K.

notoria diferencia en los picos de las muestras, teniendo que mientras mayor es el diámetro de grano más a la derecha aparece el pico.

Espesor muestra [nm]	$T_s$ [K]	Diámetro promedio [nm]	Pico en el uv [nm]
3.0	570	46.2	610
1.5	790	11.0	568
3.0	790	15.5	586

Tabla A.1: Datos de las muestras a las cuales se le realizaron espectroscopía UV.

Por lo demás para un trabajo futuro sería interesante ver como varían los espectros uv a medida que las muestras evaporadas a altas temperaturas de sustrato van evolucionando en el tiempo.