



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

RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE COBRE  
RECUBIERTAS CON TiO

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

NICOLÁS ALONSO ALARCÓN REYES

PROFESOR GUÍA:  
MARCOS FLORES CARRASCO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
RAÚL MUÑOZ ALVARADO  
SAMUEL HEVIA ZAMORA  
RICARDO HENRÍQUEZ CORREA

SANTIAGO DE CHILE  
2014

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL  
GRADO DE: Magíster en Ciencias, mención Física  
POR: Nicolás Alonso Alarcón Reyes  
FECHA: 15/12/2014  
PROFESOR GUÍA: Marcos Flores Carrasco

## RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE COBRE RECUBIERTAS CON TiO

En esta tesis se presenta el diseño e implementación de un sistema que permite preparar películas delgadas metálicas, mediante el método de evaporación por haz de electrones, controlando la temperatura de sustrato al momento de la evaporación en el rango de  $-190^{\circ}\text{C}$  a  $450^{\circ}\text{C}$ .

Utilizando el sistema mencionado se fabricaron dos series de muestras de cobre depositadas sobre óxido de silicio. Una de estas series consiste en películas delgadas de cobre recubierto con óxido de titanio, mientras que la otra consiste de películas delgadas de cobre sin recubrir. Se utilizaron tres temperaturas de sustrato distintas al momento de la evaporación:  $-190^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$  y  $180^{\circ}\text{C}$ , mientras que el espesor depositado y la tasa de evaporación permanecieron constantes para todas las muestras.

Por cada muestra se midió la resistividad como función del tiempo durante un mes desde el momento en que fueron expuestas al aire, mientras que para las películas sin recubrir se midió también su topografía mediante microscopía de fuerza atómica.

En muestras con temperatura de sustrato de  $50^{\circ}\text{C}$  y  $180^{\circ}\text{C}$  la resistividad se mantiene constante en el tiempo, mientras que en muestras con temperatura de sustrato de  $-190^{\circ}\text{C}$  se observa una caída en la resistividad a partir de 4 días de estas expuestas al aire.

En el caso de muestras con temperatura de sustrato de  $-190^{\circ}\text{C}$  el recubrimiento con óxido de titanio disminuye la resistividad luego de expuesta al aire en comparación con la muestra no recubierta, mientras que en las muestras con temperatura de sustrato de  $180^{\circ}\text{C}$  el recubrimiento aumenta la resistividad. No se observa diferencia en el caso de muestras con temperatura de sustrato de  $50^{\circ}\text{C}$ .

Al correlacionar el diámetro promedio de grano con la temperatura de sustrato en películas no recubiertas se observa que la disminución de la temperatura de sustrato al momento de la evaporación permite obtener un diámetro promedio de grano menor, mientras que al aumentar la temperatura de sustrato aumenta el diámetro promedio de grano.

*A Silvia y Tito*

# Agradecimientos

Quisiera agradecer a Héctor Alarcón (Tito) y Silvia Reyes por su trabajo de padres durante todos estos años y a Claudio, Rodrigo y Patricio por su apoyo de hermanos. Los quiero mucho a todos.

A los profesores Marcos Flores y Raúl Muñoz por su trabajo guiando este trabajo de tesis.

A los miembros externos de la comisión, Samuel Hevia y Ricardo Henríquez, por las observaciones, correcciones y discusiones que ayudaron a mejorar este trabajo.

A Andrés Espinosa por su trabajo en el diseño e implementación del montaje que permitió llevar a cabo este trabajo y por las fotografías y planos del montaje presentados en esta tesis.

A Fernando Guzmán por su apoyo en la calibración de espesores del sistema de evaporación.

A Isadora Berlanga por su ayuda al usar el AFM.

A Henry Fernández y Sebastián Bahamondes por su ayuda con el procesamiento de las imágenes de AFM.

A todas las personas del laboratorio de superficies: Ricardo Silva, Cristófer Pinochet, Pablo Cabello, Sebastián Donoso, Guillermo Herrera, Carolina Angulo, Gabriela Acosta, Constanza Herrera, Italo Moglia, Esteban Vargas, Víctor Fuenzalida, Boris Chornik; por las discusiones y aportes, y por las conversaciones, desayunos, cervezas, asados y demases.

A César, Chuqui, Javier, Frau, Tefa, Karen, Nacho y Ale por los buenos ratos en el tercer piso.

A Jean, Toro, Matías, Oriana y Leslie por todo este tiempo de amistad.

Al Departamento de Física de la FCFM por la beca de arancel que me permitió financiar este magíster.

Al proyecto anillo ACT-1117 y los proyectos Fondecyt 1120198 y 1140759 por ayudar a financiar parcialmente este trabajo de tesis.

# Tabla de Contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivos . . . . .	3
1.2. Depósito Físico desde el Vapor . . . . .	3
1.2.1. Evaporación por calentamiento resistivo . . . . .	4
1.2.2. Evaporación por haz de electrones . . . . .	4
1.2.3. Uniformidad en el espesor depositado . . . . .	5
1.3. Microscopía de fuerza atómica . . . . .	6
1.3.1. Modos de medición . . . . .	7
1.3.2. Medición en modo contacto . . . . .	7
1.3.3. Medición en modo no contacto . . . . .	8
1.4. Medición de resistencias eléctricas bajas . . . . .	8
1.4.1. Resistencia de Contacto . . . . .	9
1.4.2. Voltajes termoeléctricos . . . . .	9
1.4.3. Calentamiento . . . . .	11
1.5. Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por rayos X . . . . .	11
1.5.1. Electrones Auger . . . . .	12
<b>2. Montaje Experimental</b>	<b>13</b>
2.1. Descripción del montaje . . . . .	13
2.2. Control de temperatura . . . . .	18
2.3. Ajuste de Espesor . . . . .	19
<b>3. Metodología Experimental</b>	<b>22</b>
3.1. Fabricación de las muestras . . . . .	22
3.2. Caracterización Eléctrica . . . . .	23
3.3. Caracterización topográfica . . . . .	25
3.4. Caracterización elemental . . . . .	26
<b>4. Resultados y análisis</b>	<b>27</b>
4.1. Mediciones eléctricas . . . . .	27
4.1.1. Películas con temperatura de sustrato de $-190^{\circ}\text{C}$ . . . . .	28
4.1.2. Películas con temperatura de sustrato ambiente . . . . .	29
4.1.3. Películas con temperatura de sustrato de $180^{\circ}\text{C}$ . . . . .	29
4.1.4. Comparación entre películas desnudas y películas recubiertas . . . . .	30
4.2. Mediciones topográficas . . . . .	32
4.3. Caracterización Elemental . . . . .	35

<b>5. Discusión</b>	<b>38</b>
5.1. Caída de la resistividad de muestras con $T_S=-190^\circ\text{C}$ . . . . .	38
5.2. Comparación de los valores de resistividad con reportes en la literatura . . .	39
5.3. Efecto del recubrimiento con TiO . . . . .	39
5.4. Diámetro promedio de grano . . . . .	40
<b>6. Conclusiones</b>	<b>41</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>42</b>
<b>A. Principio de funcionamiento del Amplificador Sintonizado</b>	<b>45</b>
<b>B. Método de interferometría de Tolansky</b>	<b>47</b>
<b>C. Procesamiento de imágenes utilizando el programa Gwyddion</b>	<b>50</b>
<b>D. Determinación del diámetro de grano utilizando el programa ImageJ</b>	<b>52</b>
<b>E. Planos del montaje implementado</b>	<b>54</b>
<b>F. Protocolo experimental utilizado en la fabricación de las muestras</b>	<b>57</b>
F.1. Preparación del sustrato . . . . .	57
F.2. Montaje del portamuestras . . . . .	57
F.3. Introducción del portamuestras . . . . .	58
F.4. Control de temperatura . . . . .	58
F.4.1. Muestras con $T_S$ de $180^\circ\text{C}$ . . . . .	59
F.4.2. Muestras con $T_S$ de $-190^\circ\text{C}$ . . . . .	59
F.5. Evaporación de las muestras . . . . .	59
F.6. Retorno a temperatura ambiente . . . . .	60
F.6.1. Muestras con $T_S$ de $180^\circ\text{C}$ . . . . .	60
F.6.2. Muestras con $T_S$ de $-190^\circ\text{C}$ . . . . .	61
F.7. Retiro de las muestras . . . . .	61
<b>G. Presentaciones a congresos relacionadas con esta tesis</b>	<b>62</b>

# Índice de tablas

3.1. Escala de medición utilizada en función de la temperatura de sustrato . . . .	25
4.1. Resistividad como función del tiempo de exposición al aire para muestras con $T_S=-190^\circ\text{C}$ . . . . .	28
4.2. Resistividad como función del tiempo de exposición al aire para muestras con $T_S$ ambiente . . . . .	29
4.3. Resistividad como función del tiempo de exposición al aire para muestras con $T_S=180^\circ\text{C}$ . . . . .	30
4.4. Resistividad promedio como función de la temperatura de sustrato . . . . .	32
4.5. Diámetro promedio de grano para cada temperatura de sustrato utilizada . .	33

# Índice de ilustraciones

1.1.	Esquema de un sistema de evaporación por haz de electrones . . . . .	4
1.2.	Esquema de la configuración sustrato-fuente de evaporación . . . . .	5
1.3.	Esquema de funcionamiento del AFM . . . . .	6
1.4.	Circuito de un óhmetro de dos contactos . . . . .	9
1.5.	Circuito para medir resistencia con cuatro contactos . . . . .	10
2.1.	Esquema del sistema de vacío utilizado . . . . .	14
2.2.	A: Esquema del horno e intercambiador de calor. B: Fotografía de la pieza correspondiente. . . . .	15
2.3.	A: Esquema del sistema de enfriamiento y calentamiento de muestras. B: Fotografía del sistema . . . . .	15
2.4.	A: Fotografía de portamuestras de cobre y de acero. B: Vista de la zona inferior del intercambiador de calor . . . . .	16
2.5.	Esquema del sistema de preparación de muestras. . . . .	17
2.6.	Fotografías del sistema de preparación de muestras 1: Vista Interior. 2: Manipuladores Exteriores. . . . .	17
2.7.	Gráfico de temperatura límite como función de la corriente circulando por el filamento de molibdeno . . . . .	18
2.8.	Gráfico de temperatura límite como función de la separación entre la muestra y el intercambiador de calor . . . . .	19
2.9.	Gráfico de espesor real como función del espesor nominal indicado por la microbalanza de cristal de cuarzo . . . . .	20
3.1.	Plano de la máscara de acero. A: Máscara completa B: Detalle . . . . .	23
3.2.	Fotografía del sustrato y la máscara de acero montados en el portamuestras de cobre . . . . .	24
3.3.	Etiquetas de los contactos de la muestra . . . . .	24
3.4.	Circuito utilizado para la caracterización eléctrica de las muestras . . . . .	25
4.1.	Gráfico de resistividad como función de la temperatura de sustrato . . . . .	27
4.2.	Gráfico de resistividad como función del tiempo para muestras con temperatura de sustrato de $-190^{\circ}\text{C}$ . . . . .	28
4.3.	Gráfico de resistividad como función del tiempo para muestras con temperatura de sustrato ambiente . . . . .	30
4.4.	Gráfico de resistividad como función del tiempo para muestras con temperatura de sustrato de $180^{\circ}\text{C}$ . . . . .	31
4.5.	Gráfico de resistividad como función del tiempo para todas las muestras . . .	31



4.6.	Gráfico de resistividad promedio como función de la temperatura de sustrato	32
4.7.	Imágenes AFM de muestras de cobre desnudo. A: $T_S=-190^\circ\text{C}$ , B: $T_S=48^\circ\text{C}$ , C: $T_S=180^\circ\text{C}$ . 1: Fuerza Normal, 2: Imagen Topográfica	33
4.8.	Histograma con la frecuencia como función del diámetro de grano para muestra con $T_S=-190^\circ\text{C}$ . $N=600$	33
4.9.	Histograma con la frecuencia como función del diámetro de grano para muestra con $T_S=48^\circ\text{C}$ . $N=515$	34
4.10.	Histograma con la frecuencia como función del diámetro de grano para muestra con $T_S=180^\circ\text{C}$ . $N=296$	34
4.11.	Gráfico de resistividad promedio en el tiempo como función del diámetro promedio de grano para muestras sin recubrir	35
4.12.	Espectro XPS de muestra recubierta con TiO	36
4.13.	Espectros XPS de muestras sin recubrir	37
B.1.	Esquema del sistema de dos pantallas	47
B.2.	Esquema del sistema de dos pantallas con $\alpha=0$	48
B.3.	1: Esquema del sistema de dos pantallas con $\alpha=0$ . 2: Patrón de interferencia esperado.	48
B.4.	1: Esquema del sistema de dos pantallas con un escalón de espesor $t$ . 2: Patrón de interferencia esperado.	49
C.1.	Imágenes AFM sin procesar. A: Imagen topográfica, B: Fuerza Normal	50
C.2.	Imágenes AFM con nivelación polinomial. A: Imagen topográfica, B: Fuerza Normal	51
C.3.	Imágenes AFM con la escala de colores restringida. A: Imagen topográfica, B: Fuerza Normal	51
D.1.	Ventana de ajuste de escala lateral del programa ImageJ	52
D.2.	Imagen AFM con el contorno del grano seleccionado	53
D.3.	Tabla con las mediciones realizadas por el programa ImageJ	53
E.1.	Representaciones 3D del sistema compuesto por el contenedor de nitrógeno líquido y el radiador de cobre libre de oxígeno	54
E.2.	Representación 3D del sistema compuesto por el contenedor de nitrógeno líquido y el soporte de acero	54



# Capítulo 1

## Introducción

El cobre, debido a su conductividad térmica y eléctrica y a su resistencia a la electromigración, es un elemento importante para la industria de microelectrónica en donde es utilizado como conductor en circuitos integrados [1]. Esto se hace a través de líneas de cobre. La industria proyecta que para el año 2015 el ancho de las líneas de cobre en circuitos integrados será del orden de  $25\text{ nm}$  [2]. Este valor se encuentra por debajo del camino libre medio electrónico en el cobre a temperatura ambiente ( $l_0 \sim 39\text{ nm}$  [3]), por lo que los efectos de tamaño juegan un rol fundamental. Dentro de la industria no hay acuerdo en las reales implicancias de esta disminución de tamaño en la resistividad de las líneas de cobre [4], debido a la falta de datos experimentales que cuantifiquen estos efectos de tamaño, por lo que se hace necesario contar con experimentos para estudiar estos fenómenos. Por otra parte, el cobre es un metal que se oxida al ser expuesto al aire. El efecto de esta oxidación sobre el aumento de resistividad eléctrica y su relación con el efecto de tamaño en películas delgadas no está bien documentado en la literatura.

Una forma de modificar el tamaño medio de grano en una película delgada sin cambiar el espesor es a través de la variación de la temperatura de sustrato al momento de la evaporación. En películas delgadas de oro se han reportado valores en el rango de 11 a  $110\text{ nm}$  para un mismo espesor depositado [5]. Esta modificación del diámetro promedio de grano permite controlar el mecanismo de colisión dominante en muestras de espesor comparable al camino libre medio electrónico; cuando el diámetro promedio de grano es menor al camino libre medio electrónico en el material cristalino, el proceso de colisión dominante es electrón-borde de grano, mientras que cuando el diámetro promedio de grano es mayor al camino libre medio electrónico en el material cristalino, el proceso de colisión dominante es electrón-superficie [6].

En el caso de películas delgadas de cobre, se ha reportado modificación del diámetro promedio de grano mediante un tratamiento térmico posterior a la preparación, obteniéndose diámetros promedio de grano en el rango de 41 a  $460\text{ nm}$ , dependiendo tanto del espesor depositado como del tratamiento térmico correspondiente [7].

En estas aplicaciones la oxidación o reducción de las películas es un problema que debe ser resuelto. Específicamente, se han propuesto métodos para aumentar la resistencia de películas

delgadas de cobre a la oxidación que pueden ser agrupados en tres estrategias.

Por una parte se puede proteger el cobre mediante una aleación al momento de su preparación. Esta aleación puede ser obtenida mediante coevaporación del cobre con el material protector seguida de un tratamiento térmico posterior a la evaporación [8]. Aleaciones de cobre con titanio, cromo, aluminio o paladio muestran ser resistentes a la oxidación a temperaturas por debajo de los 300°C, con el costo de aumentar la resistividad del cobre por sobre los 50  $n\Omega \cdot m$  [8], lo que es casi 3 veces la resistividad del cobre volumétrico a temperatura ambiente de 17,2  $n\Omega \cdot m$  [9].

Otra estrategia para proteger al cobre consiste en el recubrimiento de la película con una monocapa de moléculas autoensambladas (SAMs por sus siglas en inglés: Self-Assembled Monolayers). En general una SAM puede entenderse como una película orgánica monomolecular formada por la adsorción espontánea de la molécula sobre un sólido con sitios de adsorción adecuados [10]. Dentro de las moléculas más utilizadas se encuentran los alcanotioles, formados por cadenas de la forma  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ , en donde el grupo SH es el que permite el anclaje de la molécula sobre la superficie del cobre mediante la formación de un enlace tiolato y luego la interacción entre las cadenas las hace orientarse de forma preferentemente normal a la superficie [11]. Estas SAMs han mostrado retardar la oxidación del cobre en temperaturas por debajo de los 100°C, llegando a ser un recubrimiento estable hasta los 150°C, dependiendo del tipo de molécula utilizada para el recubrimiento [10, 12]. No se ha encontrado reportes de la influencia de estas SAMs en la resistividad de las películas de cobre recubiertas.

La tercera estrategia consiste en recubrir la película de cobre con otro material mediante un depósito en la superficie posterior a la preparación de la película de cobre [13] o por difusión de material codepositado o implantado hacia la superficie del cobre [14, 15, 16]. En este último caso los materiales más utilizados son aluminio y magnesio. El magnesio es más efectivo que el aluminio en retardar la oxidación del cobre [16], pero las resistividades obtenidas son del orden de 41  $n\Omega \cdot m$  para películas de cobre de 300 y 400  $nm$  de espesor y contenido inicial de magnesio de 4,5%. Las resistividades obtenidas para el recubrimiento con aluminio son del orden de 60  $n\Omega \cdot m$  para el mismo porcentaje inicial de material.

Dentro de la tercera estrategia, el depósito de una película de monóxido de titanio ( $\text{TiO}$ ) de 2 a 3  $nm$  sobre películas delgadas de cobre ha mostrado ser un recubrimiento que sella la superficie del cobre, induciendo una reducción en el estado de oxidación del cobre [13]. Este espesor es suficiente para sellar películas delgadas de cobre de hasta 100  $nm$  de espesor.

Este comportamiento podría tener influencia en las propiedades eléctricas u ópticas de películas delgadas metálicas. En efecto, se ha reportado un cambio en resistividad de películas delgadas de cobre recubiertas con níquel posterior a su evaporación [17]. En este caso se han depositado películas de níquel de 0,75  $nm$  de espesor sobre películas delgadas de cobre de entre 9 y 25  $nm$  de espesor. Si bien la resistividad in-situ de las películas recubiertas es mayor a la de aquellas sin recubrir, una vez expuestas al aire la resistividad de las películas recubiertas es menor que la de películas sin recubrir para espesores por debajo de los 20  $nm$ .

## 1.1. Objetivos

El objetivo general de este trabajo de tesis fue hacer una comparación cuantitativa entre la resistividad eléctrica de películas delgadas de cobre recubierto con TiO y películas delgadas de cobre sin recubrir, preparadas bajo las mismas condiciones experimentales, modificando el diámetro promedio de grano de estas y caracterizando la evolución de la resistividad en el tiempo una vez expuestas al aire.

Para cumplir este objetivo fue necesario cumplir los siguiente objetivos específicos:

1. Implementar un sistema experimental que permita la preparación de películas delgadas mediante el método de depósito físico desde el vapor, en condiciones de ultra alto vacío, controlando la temperatura de sustrato en el momento de la evaporación.
2. Fabricar películas delgadas de cobre con el sistema mencionado anteriormente, variando la temperatura de sustrato al momento de la evaporación con el fin de controlar el diámetro promedio de grano de estas películas.
3. Determinar el diámetro promedio de grano de estas muestras utilizando microscopía de fuerza atómica.
4. Estudiar la evolución de la resistividad de estas películas desde el momento en que son expuestas al aire, utilizando la técnica de cuatro contactos.

Es por tanto necesario conocer las técnicas experimentales y de caracterización utilizadas para llevar a cabo este trabajo. Estas técnicas se describen a continuación.

## 1.2. Depósito Físico desde el Vapor

Uno de los métodos utilizados para la preparación de películas metálicas delgadas es el depósito físico desde el vapor (PVD por sus siglas en inglés: Physical Vapor Deposition). Esta sigla agrupa todas las técnicas cuyo método de crecimiento de películas delgadas consiste en la evaporación o sublimación de un material y su condensación sobre un sustrato, así como también la pulverización catódica asistida por plasma.

La implementación de un sistema en donde se aplique este método requiere de un vacío alto o ultra alto (con presiones menores a  $10^{-2}$  Pa) para asegurar que el material a ser evaporado llegue al sustrato sin sufrir colisiones en el camino. Además, bajas presiones evitan que la película formada, o el vapor del material utilizado, reaccionen con el gas circundante.

En esta sección se describen los métodos de evaporación por calentamiento resistivo y evaporación por haz de electrones.

### 1.2.1. Evaporación por calentamiento resistivo

Una de las formas de lograr la evaporación de un material es montarlo sobre un contenedor de un metal refractario, como puede ser el tungsteno o el molibdeno, por el que se hace circular una corriente eléctrica. El contenedor puede ser construido a partir de alambre en la forma de filamento helicoidal o canastillo, o a partir de una lámina del material en la forma de bote.

Al hacer circular corriente eléctrica por el contenedor, este se calienta lo que a su vez calienta el material a ser evaporado. Si el material se calienta lo suficiente puede evaporarse o sublimarse y viajar hasta el sustrato en donde se forma una película delgada.

Este método tiene la desventaja de que se requiere calentar primero el contenedor, el que a su vez calienta el material, por lo que se pierde eficiencia. Otra desventaja es que en algunos casos el contenedor puede formar aleaciones con el material, lo que produce impurezas en la película fabricada.

### 1.2.2. Evaporación por haz de electrones

La evaporación por haz de electrones consiste en hacer incidir directamente un haz de electrones sobre el material a ser evaporado, el que está contenido en un crisol enfriado por agua (Figura 1.1). De esta forma se logra un calentamiento más eficiente.

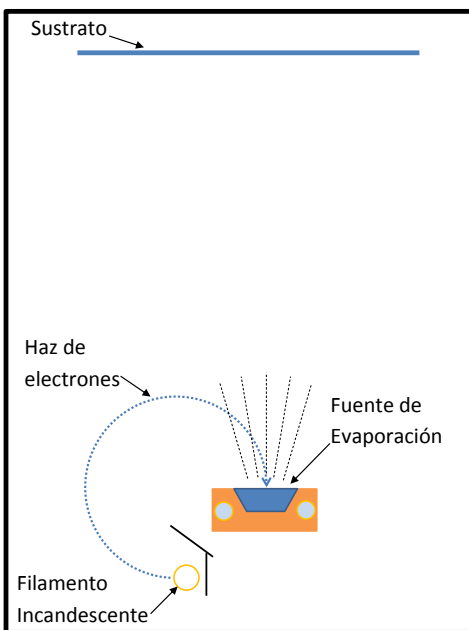


Figura 1.1: Esquema de un sistema de evaporación por haz de electrones

En este método de evaporación se emiten electrones desde un filamento incandescente. Estos electrones son acelerados por medio de una diferencia de potencial de entre 4 y 20  $kV$ . Además un campo magnético transversal desvía estos electrones haciéndolos incidir sobre el material a ser evaporado. De esta forma se puede controlar la tasa de evaporación por

medio de la corriente de electrones que incide sobre el material y se pueden alcanzar mayores temperaturas que por el método resistivo.

Por último, con este método se evita formar aleaciones con el contenedor, pues al calentar el material directamente, la parte que está en contacto con el contenedor funciona como un crisol efectivo que es del mismo material que se está evaporando.

### 1.2.3. Uniformidad en el espesor depositado

Tanto en el método de evaporación por calentamiento resistivo como por haz de electrones se debe poner atención a la distancia entre la fuente de evaporación y el sustrato. Una distancia muy grande da lugar a una pérdida muy grande de material, mientras que una distancia muy pequeña crea películas no uniformes en su espesor.

Si se toma la suposición de un sustrato circular de radio  $R$  posicionado a una distancia  $h$  sobre una fuente de evaporación circular de radio  $d$  tal que la recta que une ambos centros es perpendicular a cada uno de los planos correspondientes (Figura 1.2), el espesor depositado,  $t$ , como función de la distancia al centro del sustrato,  $l$ , cumple la siguiente proporcionalidad [18]:

$$t \propto \frac{h^2}{(h^2 + l^2)^2}.$$

Si  $R$  y  $d$  están fijos y se quiere una diferencia de espesor menor al 1% entre el centro del sustrato y el borde del sustrato se debe cumplir que:  $\frac{R}{h} = 0,071$ . A modo de ejemplo, si  $R=5$  *cm* entonces la distancia entre la fuente y el sustrato,  $h$ , debe ser aproximadamente 70 *cm*

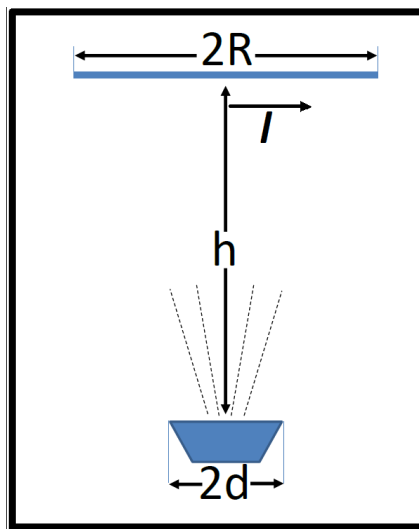


Figura 1.2: Esquema de la configuración sustrato-fuente de evaporación

### 1.3. Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés: Atomic Force Microscopy) usa la interacción entre una punta aguzada y la muestra para sensar la superficie de esta última.

La punta es montada sobre una viga la que se deflecta debido a la interacción entre la punta y la muestra. Esta deflexión es detectada por medio de un método óptico (Figura 1.3).

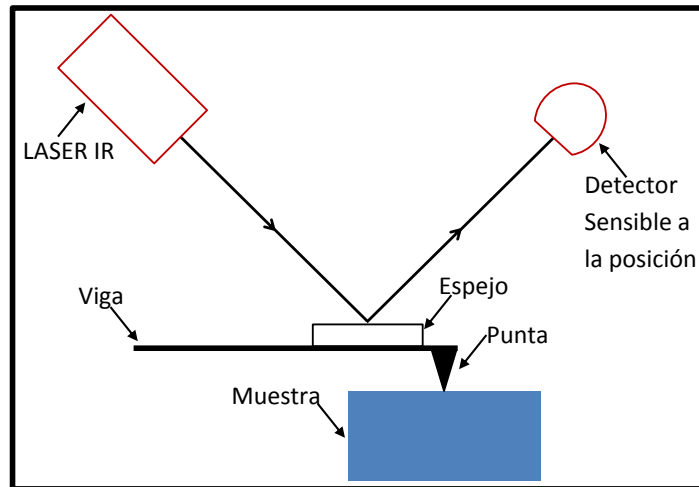


Figura 1.3: Esquema de funcionamiento del AFM

Se puede obtener un mapa topográfico de la superficie de la muestra manteniendo la fuerza de interacción constante a medida que se va sensando la muestra.

Con el fin de obtener una medición estable, el sistema de viga más punta del AFM debe cumplir los siguientes requerimientos:

- La constante elástica de la viga debe ser pequeña a fin de hacer posible detectar fuerzas pequeñas. Esto se debe a que el modelo utilizado en la técnica es de la forma  $F = k \cdot \Delta z$ , donde  $F$  es la fuerza,  $k$  la constante elástica y  $\Delta z$  el desplazamiento en la dirección  $z$ , perpendicular a la viga. Un valor aceptable de  $k$  está entre  $10^{-1} N/m$  y  $1 N/m$
- La frecuencia de resonancia,  $f_R$  de la viga debe ser alta a fin de minimizar la sensibilidad a vibraciones mecánicas. Además una alta frecuencia de resonancia permite una mayor velocidad de barrido. La frecuencia de resonancia de la viga está dada por  $f_R \propto \sqrt{k/m}$ , donde  $m$  es la masa de la viga. Un valor aceptable de  $f_R$  es del orden de  $100 kHz$ .
- La razón  $t/L$  donde  $t$  es el espesor de la viga y  $L$  el largo de la viga debe ser grande a fin de evitar que la viga se doble de forma impredecible debido a cambios ambientales. Un valor aceptable de esta razón es del orden de  $1/100$ .
- La punta debe ser aguda y con un pequeño radio de curvatura a fin de maximizar la resolución lateral.
- El ángulo de apertura de la punta debe ser pequeño a fin de tener buena resolución en  $z$ .



La forma en la cual se alcanza este objetivo es utilizar vigas y puntas muy pequeñas fabricadas por métodos de microfabricación. Esto se debe a que la constante elástica,  $k$ , de una viga con uno de sus extremos fijos está dada por:

$$k = \frac{Ewt^3}{4L^3},$$

donde  $E$  es el módulo de Young,  $w$  el ancho de la viga,  $t$  el espesor de la viga y  $L$  el largo de la viga, y la frecuencia de resonancia  $f_R$  se puede escribir de la forma [19]:

$$f_R = 0,1615 \frac{t}{L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}},$$

donde  $\rho$  es la densidad del material con el que se fabrica la viga.

Si se toma como ejemplo una viga de aluminio ( $E=69 \text{ GPa}$ ,  $\rho=2300 \text{ kg/m}^3$  [20]) se tiene que:

$$w = \frac{4kL^3}{Et^3},$$

que con los requerimientos previamente mencionados da un valor de  $w$  de  $5,8 \mu\text{m}$ . Asimismo para el largo  $L$  de la viga se tiene:

$$L = 0,1615 \frac{t}{L} \frac{1}{f_R} \sqrt{\frac{E}{\rho}},$$

de donde se tiene que  $L=88 \mu\text{m}$  y por tanto  $t=0,88 \mu\text{m}$ , por lo que los requerimientos detallados se satisfacen si las dimensiones son pequeñas.

Las dimensiones de la viga típicamente son de 100 a 200  $\mu\text{m}$  de largo, de 20 a 40  $\mu\text{m}$  de ancho y de 0,5 a 1  $\mu\text{m}$  de espesor. Esto permite obtener frecuencias de resonancia en el rango de 20-200  $\text{kHz}$  en aire. El radio típico de la punta está por debajo de los 10  $\text{nm}$ .

### 1.3.1. Modos de medición

La forma en la cual se puede generar imágenes con AFM es sensar la deflexión de la viga a medida que se realiza el barrido. Para esto se utiliza un láser infrarrojo que incide en la parte posterior de la viga y se refleja hacia un detector sensible a la posición de cuatro cuadrantes.

Esta forma de medición tiene la ventaja de que mide tanto deflexión como torsión de la viga. Además el haz de luz ejerce una fuerza despreciable sobre la viga, por lo que se evita distorsiones en la medición.

### 1.3.2. Medición en modo contacto

Se denomina modo contacto al modo de AFM en el cual la punta y la muestra se encuentran en contacto. En este caso la viga se deflecta cuasiestáticamente y esta deflexión es medida directamente.

En este modo de medición se mantiene constante la fuerza de interacción entre la punta y la muestra mediante un lazo de realimentación. Esto a su vez implica que la deflexión de la viga permanecerá constante. El lazo de realimentación controla la posición  $z$  (perpendicular a la muestra) mediante una diferencia de potencial,  $U_z$ , aplicada a un manipulador piezoeléctrico.

Es posible registrar la diferencia de potencial  $U_z$  como función de las diferencias de potencial que controlan las coordenadas  $(x, y)$  del barrido,  $(U_x, U_y)$ . Esta medición, a su vez, puede traducirse en un mapa topográfico  $z(x, y)$  si se conoce la sensibilidad de cada uno de los piezoeléctricos.

### 1.3.3. Medición en modo no contacto

Al separar la punta de la muestra, las interacciones interatómicas, de corto alcance, dejan de influir en la medición y las fuerzas de Van der Waals, y otras de mayor alcance, pasan a ser relevantes. La magnitud de estas fuerzas, sin embargo, es mucho menor a las fuerzas interatómicas, por lo que el método de deflexión cuasiestático deja de ser efectivo.

En el modo no contacto la viga se hace vibrar cerca de su frecuencia de resonancia y se mide los cambios en la frecuencia de resonancia debido a la interacción entre la punta y la muestra.

Este método de medición es sensible al gradiente de fuerza,  $\frac{\partial F}{\partial z}$ . La presencia de un gradiente de fuerza hace cambiar la frecuencia de oscilación de la viga, pues en este caso se tiene:

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = -k \Delta z + F_{ext} = -k \Delta z + \frac{\partial F_{ext}}{\partial z} \Delta z = - \left( k - \frac{\partial F_{ext}}{\partial z} \right) \Delta z,$$

cuando el desplazamiento  $\Delta z$  es pequeño.

Para medir, se mantiene el gradiente de fuerza constante, lo que se traduce en una frecuencia de oscilación constante, mediante un lazo de realimentación, lo que permite un registro análogo al del modo contacto.

Otra forma de medir en modo no contacto es manteniendo la posición  $z$  constante y medir los cambios en la frecuencia de resonancia de la viga, mediante un sensor de frecuencia modulada, como función de las coordenadas  $(x, y)$  del barrido. Esta medición a su vez puede ser traducida en un mapa  $z(x, y)$  de la muestra.

## 1.4. Medición de resistencias eléctricas bajas

La medición de resistencias eléctricas por debajo de los  $10 \Omega$ , en este caso de películas metálicas delgadas, tiene asociada fuentes de error que son despreciables al medir resistencias por encima de este valor. Estas fuentes de error son: resistencias de contacto, voltajes termoeléctricos y calentamiento. Cada una de estas fuentes de error tiene un método para prevenirlo y tener una medición de resistencia más precisa.

### 1.4.1. Resistencia de Contacto

Al medir una resistencia con un óhmetro de dos contactos (Figura 1.4) se hace circular una corriente conocida por el circuito definido por los contactos ( $R_{C1}$  y  $R_{C2}$ ) y la muestra ( $R_M$ ), y se mide la caída de tensión que este circuito produce. Utilizando la ley de Ohm se puede calcular la resistencia del circuito correspondiente. El valor de las resistencias  $R_{C1}$  y  $R_{C2}$  está en el rango de  $1\text{ m}\Omega$  a  $10\text{ m}\Omega$  [21], por lo que para el caso de resistencias bajo los  $10\ \Omega$  se limita la precisión con la que se puede medir.

Una forma de prevenir esto es utilizar el método de cuatro contactos (Figura 1.5). En este

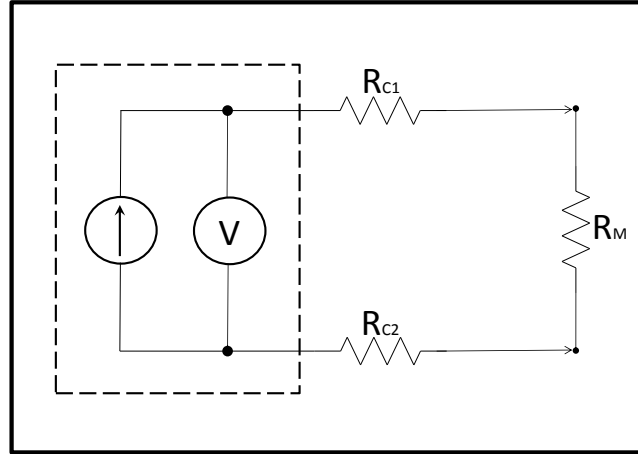


Figura 1.4: Circuito de un óhmetro de dos contactos

caso se construye un circuito serie con una resistencia patrón ( $R_P$ ) y la muestra ( $R_M$ ) y se mide la caída de tensión en ambas resistencias. Como la resistencia interna de los voltímetros es del orden de los  $10\text{ M}\Omega$  [22] la corriente que circula por las resistencias de contacto ( $R_{C1}$ ,  $R_{C2}$ ,  $R_{C3}$  y  $R_{C4}$ ) es despreciable, por lo que la caída de tensión en estas también es despreciable y la medición es el voltaje de la resistencia correspondiente. Basándose en lo anterior se puede utilizar la ley de Ohm para calcular la corriente total que circula por el circuito, la cual está dada por:

$$I_{\text{Total}} = \frac{V_{R_P}}{R_P}$$

y de esta forma calcular la resistencia de la muestra que es:

$$R_M = \frac{V_{R_M}}{I_{\text{Total}}}$$

por lo que la precisión de la medición deja de estar limitada por las resistencias de contacto.

### 1.4.2. Voltajes termoeléctricos

Los voltajes termoeléctricos se generan cuando partes diferentes de un circuito se encuentran a distintas temperaturas o cuando conductores hechos de materiales diferentes se utilizan en un mismo circuito, este último caso es el principio de funcionamiento de los termómetros

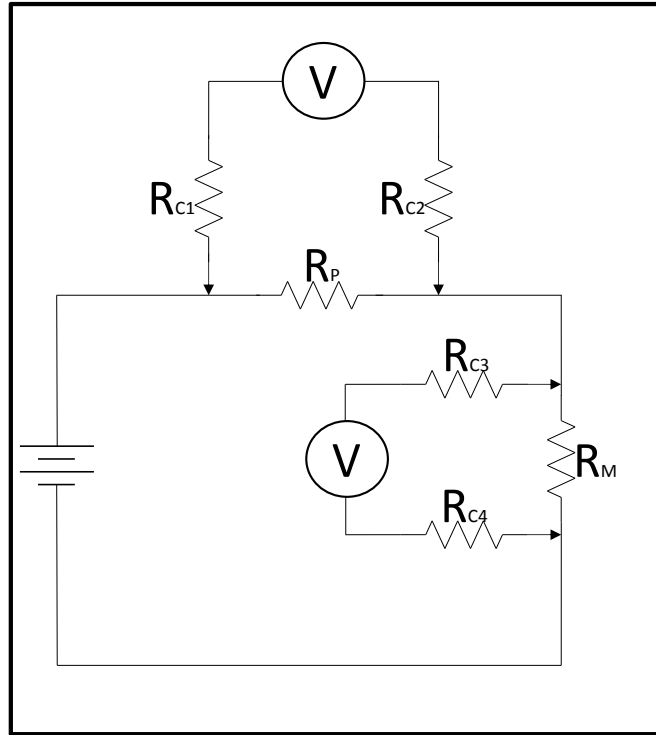


Figura 1.5: Circuito para medir resistencia con cuatro contactos

de termopar [23]. En el caso de mediciones de baja resistencia eléctrica estos voltajes termoeléctricos afectan la precisión con la que se pueden medir las caídas de tensión al utilizar el método de cuatro contactos. Una forma de evitar este problema es alternar la polaridad de la fuente de poder y medir en ambas polaridades. De esta forma se tendrán voltajes positivo ( $V_{M+}$ ) y negativo ( $V_{M-}$ ) dados por:

$$V_{M+} = R_M I_{Total} + V_{TE} \quad V_{M-} = -R_M I_{Total} + V_{TE}$$

donde  $V_{TE}$  es el voltaje de origen termoeléctrico,  $R_M$  es la resistencia de la muestra e  $I_{Total}$  es la corriente que circula por el circuito. Al restar ambos valores se tiene:

$$V_{M+} - V_{M-} = R_M I_{Total} + V_{TE} - (-R_M I_{Total} + V_{TE}) = 2R_M I_{Total}$$

de donde se tiene que:

$$R_M = \frac{V_{M+} - V_{M-}}{2I_{Total}}$$

Una forma equivalente a este método es utilizar corriente alterna y eliminar la componente continua de la señal. Esto es posible mediante la utilización de amplificadores sintonizados, los que miden la tensión en la muestra de manera sincronizada con la señal de la fuente. Además se puede mejorar la precisión de la medición utilizando más de una amplitud de corriente y haciendo un ajuste lineal de los valores de voltaje como función de la corriente. En este último caso  $R_M$  será la pendiente de este ajuste.

### 1.4.3. Calentamiento

En algunos casos las corrientes utilizadas para medir resistencias mediante el método de cuatro contactos pueden provocar calentamiento de las muestras debido a disipación de potencia. La potencia disipada,  $P$ , por una resistencia eléctrica  $R$  por la que circula una corriente  $I$  es:

$$P = I^2 R$$

de donde se puede ver que la potencia disipada crece cuadráticamente con la corriente. Para evitar esto se debe limitar la magnitud de corriente utilizada para realizar la medición. Las formas en las cuales se puede cumplir este objetivo son limitar la amplitud del voltaje de alimentación o bien aumentar el valor de la resistencia patrón.

## 1.5. Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por rayos X

Al irradiar una muestra con rayos X con energías de entre 1 y 2 keV es posible extraer electrones desde los niveles interiores de los átomos de la muestra debido al efecto fotoeléctrico. Estos electrones son llamados fotoelectrones. La energía cinética,  $E$ , de estos fotoelectrones está dada por:

$$E = h\nu - BE - \phi,$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón,  $BE$  es la energía de ligadura del orbital desde el que se extrae el electrón y  $\phi$  es la función trabajo del sistema. La energía de ligadura puede ser entendida como la diferencia entre los estados inicial y final una vez que el fotoelectrón ha dejado el átomo.

Debido a que cada elemento tiene un conjunto único de energías de ligadura, la técnica de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés: X-ray Photoelectron Spectroscopy) puede ser utilizada para identificar los elementos presentes en una muestra. Un espectro XPS consiste de un gráfico del número de electrones detectados por intervalo de energía como función de la energía de ligadura, que es calculada a partir de la energía cinética de los electrones emitidos desde la muestra.

Además, debido a interacciones químicas, se producen corrimientos en las energías de ligadura correspondientes. Estos corrimientos pueden ser utilizados para identificar el estado químico de un elemento en la muestra.

Si bien los rayos X pueden penetrar distancias del orden de los micrómetros hacia el interior de la muestra, el camino libre medio de los electrones emitidos es mucho menor, del orden de unos pocos nanómetros, por lo que los electrones medidos corresponden a las capas superficiales de la muestra.

Los rayos X más utilizados son Mg  $K\alpha$  cuya energía es de 1253.6 eV y Al  $K\alpha$  cuya energía es de 1486.6 eV.

### 1.5.1. Electrones Auger

En un espectro XPS característico, además de observarse los picos correspondientes a los fotoelectrones, se observan picos que corresponden a electrones Auger. El análisis de los picos Auger es complementario al de los picos de fotoelectrones.

Un electrón Auger se emite cuando algún proceso extrae un electrón desde una capa interior del átomo. Un electrón de una capa exterior puede ocupar el orbital desocupado y al mismo tiempo otro electrón de una capa exterior es emitido, cuya energía cinética es la diferencia de energía entre el estado inicial (el ión cargado una vez) y el estado final (el ión dos veces cargado). Debido a que la energía cinética del electrón Auger no depende de la fuente de rayos X utilizada, su posición en el espectro XPS será distinta dependiendo de si la radiación utilizada es Al  $K\alpha$  o Mg  $K\alpha$ .

Los electrones Auger entregan información del estado químico de la muestra debido a que interacciones químicas modifican los orbitales atómicos externos, cambiando la energía cinética de los electrones Auger emitidos.

# Capítulo 2

## Montaje Experimental

En este capítulo se describe el montaje experimental que se ha implementado para el desarrollo de esta tesis. Se exponen los requerimientos tomados en cuenta al momento del diseño así como los componentes del sistema correspondiente. Se detallan, además, las mediciones y ajustes realizados a fin de caracterizar el sistema para su funcionamiento.

### 2.1. Descripción del montaje

Previo a este trabajo de tesis se encontraba implementado un sistema de evaporación por haz de electrones en ultra alto vacío. Un esquema del sistema de vacío se encuentra en la Figura (2.1), en donde los números representan:

- |                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| 1: Cámara de ultra alto vacío        | 6: Trampa Fría   |
| 2: Bomba Iónica                      | 7: Válvula electroneumática                                  |
| 3: Bomba Turbomolecular              | 8: Válvula de ingreso de muestras a la cámara de evaporación |
| 4: Bomba Rotatoria                   | 9: Válvula de transferencia de muestras al sistema de XPS    |
| 5: Medidor de presión de ionización. |  |

El sistema de evaporación por haz de electrones mencionado no permitía controlar ni medir la temperatura de las muestras durante la evaporación. Además, la temperatura final del sustrato dependía del espesor depositado y de la tasa de evaporación utilizada, pero no era posible realizar la caracterización correspondiente.

El problema anteriormente descrito empeoró al implementarse un montaje que permitía fabricar hasta cuatro muestras en una misma sesión de evaporación. Este montaje consistía de un soporte con forma de paralelepípedo en donde cada una de sus caras soportaba un sustrato. El paso de una evaporación a la siguiente se hacía rotando el portamuestras dentro

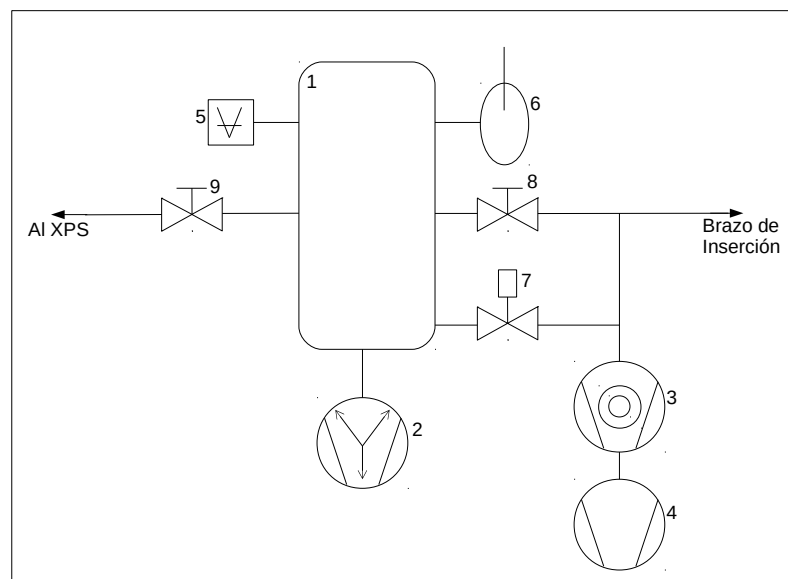


Figura 2.1: Esquema del sistema de vacío utilizado

de la cámara de evaporación. Debido a que la evaporación de una película calentaba el soporte, la temperatura de sustrato de muestras posteriores, fabricadas en la misma sesión, se veía modificada. Todo esto impedía la fabricación de muestras "gemelas" o de un conjunto de muestras en condiciones controladas variando un único parámetro.

Para el desarrollo de esta tesis se diseñó e implementó un montaje capaz de medir y controlar la temperatura del sustrato durante la evaporación. Este montaje debió implementarse como una extensión del sistema de evaporación por haz de electrones mencionado. Los siguientes requerimientos de diseño debieron ser satisfechos por esta extensión:

- Rango de temperatura de sustrato entre  $-190^{\circ}\text{C}$  y  $450^{\circ}\text{C}$
- Capacidad de fabricar hasta 4 muestras simultáneamente
- Compatibilidad con inserción y transferencia de muestras en ultra alto vacío (UHV) al XPS

En base a estos requerimientos se diseñó una pieza que permitiera el control de temperatura en el rango requerido. Esta consta de un contenedor de forma anular en donde se puede introducir nitrógeno líquido a fin de enfriar las muestras, en contacto con un bloque de cobre libre de oxígeno con canales en su interior. Dentro de estos canales se dispusieron unos tubos de alúmina en cuyo interior se encuentra un filamento de molibdeno por donde se puede hacer circular corriente eléctrica a fin de calentar el sistema.

El bloque de cobre mencionado cumple a la vez la función de horno calefactor, cuando se trabaja con temperaturas mayores a la temperatura ambiente, y de intercambiador de calor cuando se trabaja con temperaturas por debajo de la temperatura ambiente. Debido a su masa, la transferencia de calor es relativamente lenta; cuando se hace circular corriente el sistema completo termaliza en un tiempo del alrededor de dos horas, mientras que al llenar



el contenedor con nitrógeno líquido el sistema alcanza la temperatura de termalización en un tiempo de aproximadamente 30 minutos.

Un esquema y una fotografía del horno e intercambiador de calor se muestra en la Figura (2.2) mientras que un esquema y una fotografía del sistema formado por el contenedor anular más el horno se muestran en la Figura (2.3).

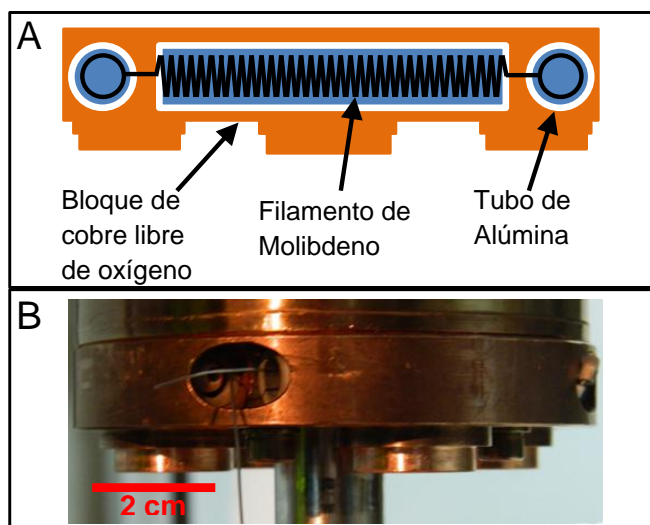


Figura 2.2: A: Esquema del horno e intercambiador de calor. B: Fotografía de la pieza correspondiente.

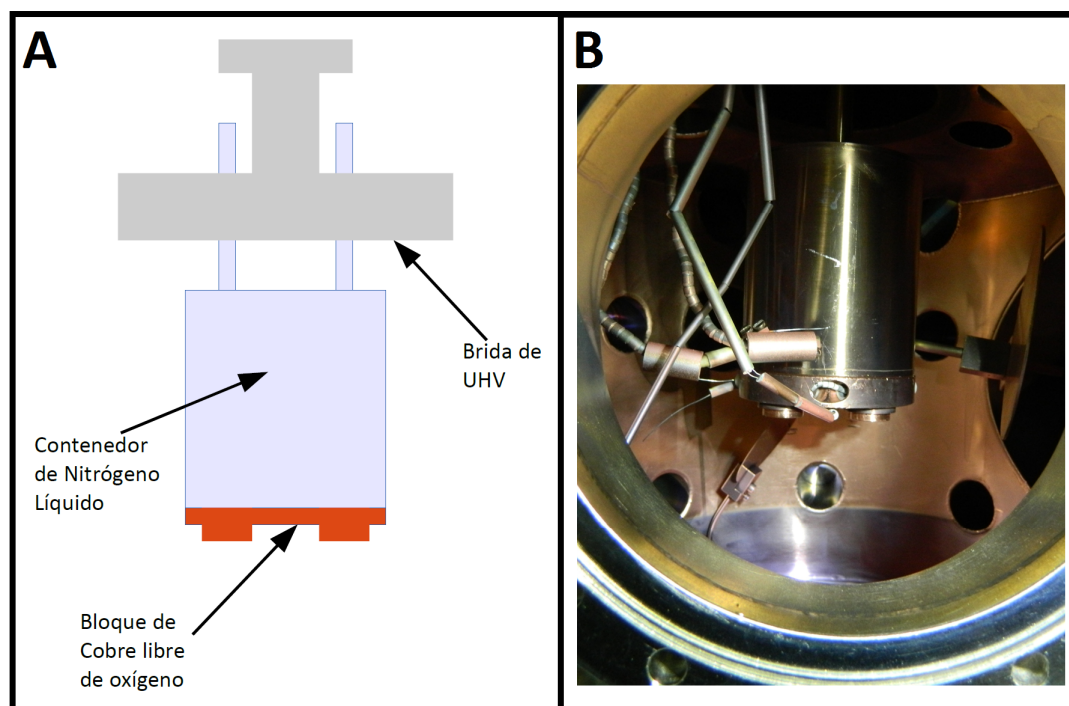


Figura 2.3: A: Esquema del sistema de enfriamiento y calentamiento de muestras. B: Fotografía del sistema

Debido a que la modificación de la temperatura se realiza mediante el contacto entre el intercambiador de calor y el portamuestras, se fabricaron portamuestras de cobre libre de oxígeno con las mismas dimensiones que un portamuestras para medición de muestras en XPS a fin de facilitar la transferencia de calor. Además, la parte inferior del intercambiador de calor tiene una forma que maximiza el área de contacto entre este y el portamuestras de cobre. La Figura (2.4) muestra fotografías de un portamuestras de cobre y de la parte inferior del intercambiador de calor.

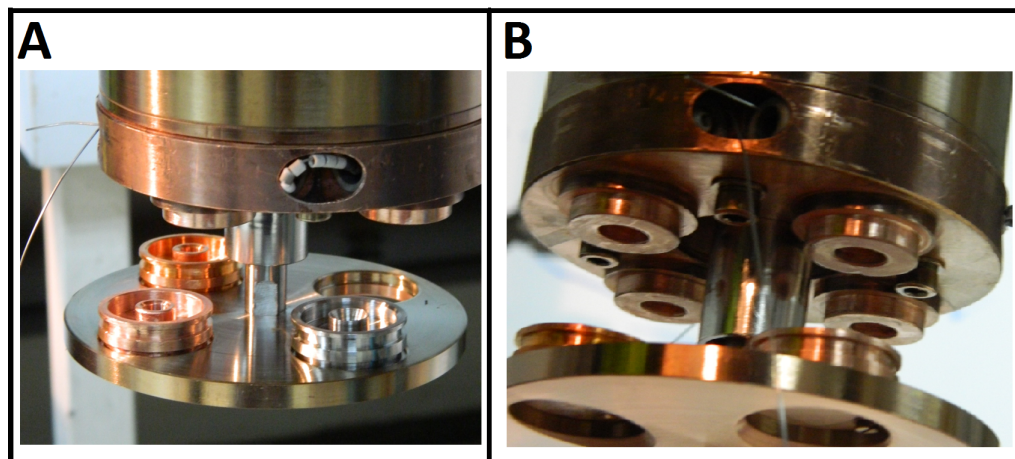


Figura 2.4: A: Fotografía de portamuestras de cobre y de acero. B: Vista de la zona inferior del intercambiador de calor

El sistema completo de preparación de muestras consta, además, de una guía conectada en su parte inferior a un disco de acero en donde se depositan los portamuestras de cobre. En la parte superior esta guía está conectada a un manipulador angular y este sistema está conectado a un manipulador *xyz*. La función de estos manipuladores es el posicionamiento de las muestras dentro del sistema de evaporación. Tanto la guía como los manipuladores se acoplan con el sistema de control de temperatura descrito anteriormente.

Un esquema de este montaje se puede ver en la Figura (2.5) y fotografías del sistema implementado se muestran en la Figura (2.6). En el esquema las letras representan:

- |                                    |   |
|------------------------------------|---|
| A: Manipulador angular             | H: Microbalanza de cristal de cuarzo                |
| B: Manipulador vertical            | I: Pinza para inserción y transferencia de muestras |
| C: Manipulador horizontal          | J: Crisol contenedor de material para evaporación   |
| D: Pasamuros                       | K: Horno calefactor e Intercambiador de calor       |
| E: Contenedor de nitrógeno líquido | L: Portamuestras                                    |
| F: Trampa fría                     | M: Pantalla móvil                                   |
| G: Camara de vacío                 |   |

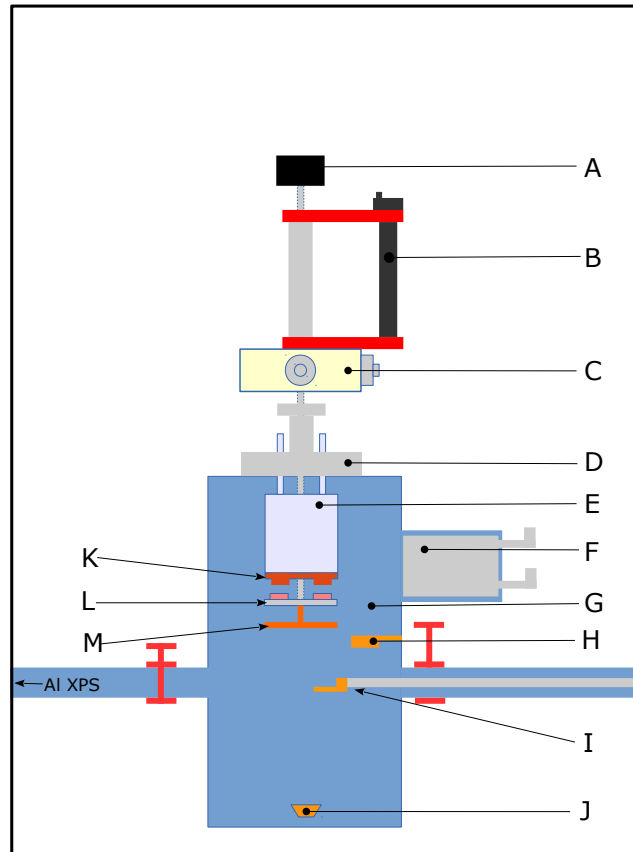


Figura 2.5: Esquema del sistema de preparación de muestras.

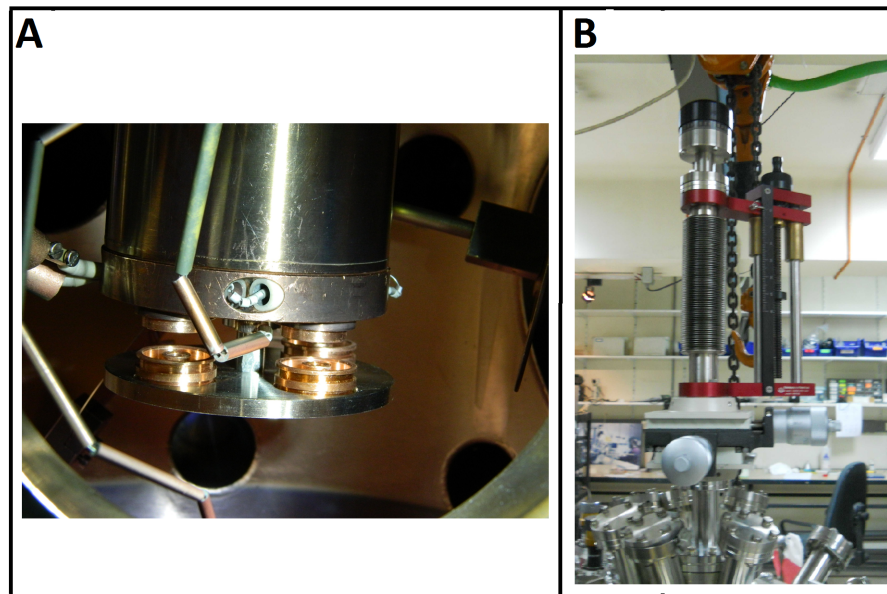


Figura 2.6: Fotografías del sistema de preparación de muestras 1: Vista Interior. 2: Manipuladores Exteriores.

Para utilizar este montaje en la preparación de películas delgadas se deben poner en contacto los portamuestras de cobre con el intercambiador de calor. Por esta razón es necesario controlar tanto la temperatura de sustrato como la tasa de evaporación y el espesor depositado.

## 2.2. Control de temperatura

Para películas con temperatura de sustrato mayor a la temperatura ambiente el control de temperatura está dado por la corriente circulando por el filamento. Para ajustar este control se realizó una medición de la temperatura límite del portamuestras de cobre como función de la corriente circulando por el filamento de molibdeno (Figura 2.7) tomando como condición de termalización una variación en la temperatura menor a 1% en 10 minutos. Esta condición se eligió tomando en consideración el hecho de que una evaporación de una película de 50 nm a una tasa de evaporación de 1,5 nm/min toma aproximadamente 35 minutos. El tiempo que demora el sistema en alcanzar la temperatura límite es del orden de 2 horas.

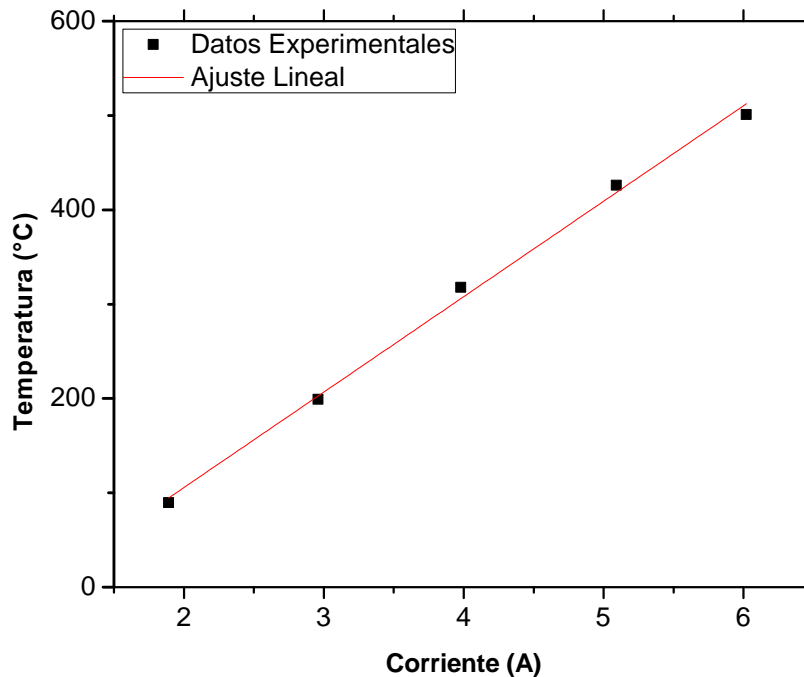


Figura 2.7: Gráfico de temperatura límite como función de la corriente circulando por el filamento de molibdeno

Se encontró un ajuste lineal dado por:

$$T = 101,1 \left[ \frac{^{\circ}C}{A} \right] I - 96,8 [^{\circ}C],$$

donde  $T$  es la temperatura medida en grados celsius e  $I$  es la corriente medida en amperes. Este ajuste es válido solo en el rango explicitado y permite controlar la temperatura de sustrato para temperaturas mayores a la temperatura ambiente.

En el caso de temperaturas por debajo de la temperatura ambiente el control está dado por la separación entre la muestra y el intercambiador de calor. Esta separación modifica la superficie de contacto entre el portamuestras y el bloque de cobre. Para ajustarlo se midió la temperatura del portamuestras de cobre como función de la separación entre el portamuestras y el intercambiador de calor (Figura 2.8) con el contenedor de nitrógeno líquido lleno. A

diferencia del caso de alta temperatura, no es posible hacer un ajuste lineal de la totalidad de los datos en este caso.

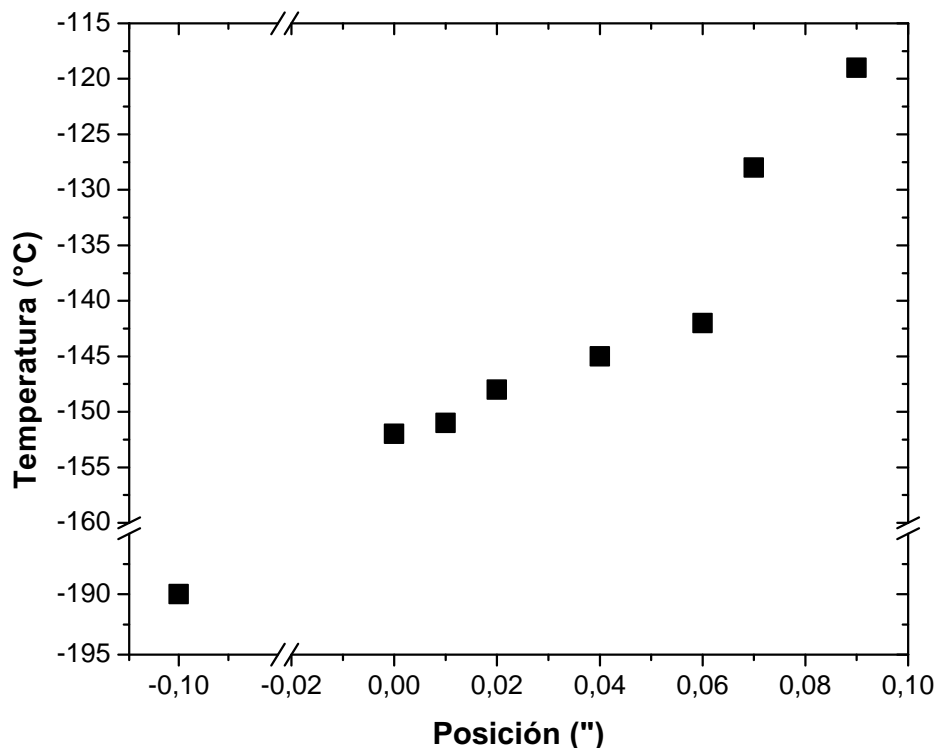


Figura 2.8: Gráfico de temperatura límite como función de la separación entre la muestra y el intercambiador de calor

Es posible hacer un ajuste lineal en la región entre las distancias 0" y 0,06". En este caso el mejor ajuste está dado por:

$$T = 172 \left[ \frac{^{\circ}C}{"} \right] d - 152 [^{\circ}C],$$

donde  $T$  es la temperatura medida en grados celsius y  $d$  es la posición medida en pulgadas.

La posición -0,1" en el gráfico indica el punto en que el contacto entre la muestra y el intercambiador de calor es total. Este punto se encuentra por debajo del mínimo de la escala de medición, por lo que se ha etiquetado con este valor de modo referencial.

### 2.3. Ajuste de Espesor

En el montaje experimental implementado, el portamuestras con el sustrato queda a una distancia mayor de la fuente de evaporación que la microbalanza de cristal de cuarzo, por lo que es necesario hacer un ajuste del espesor real como función del espesor indicado por la microbalanza. Para realizar este ajuste se utilizó una medición independiente del espesor mediante el método de interferometría de Tolansky, el que es tomado como el espesor real

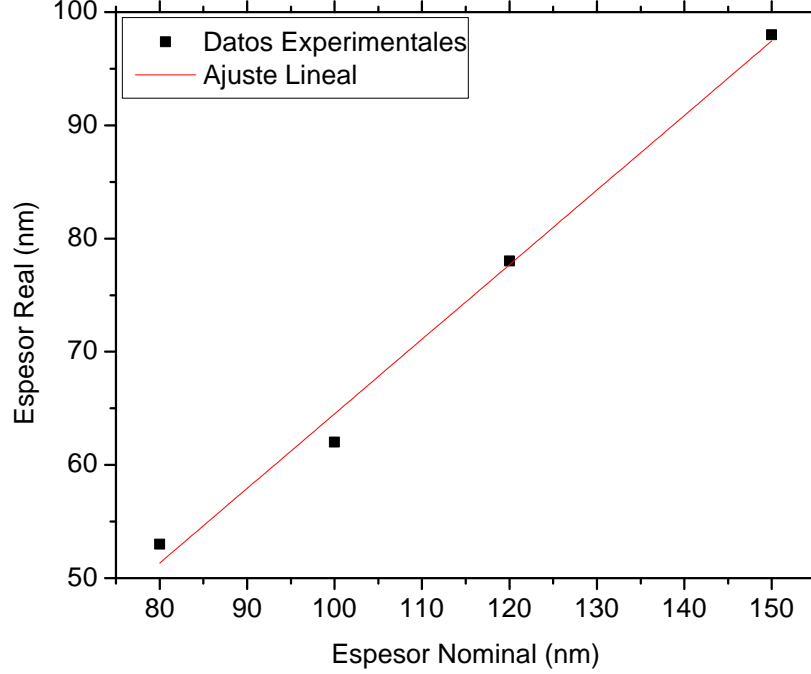


Figura 2.9: Gráfico de espesor real como función del espesor nominal indicado por la microbalanza de cristal de cuarzo

de la muestra. Un gráfico de estas mediciones se muestra en la Figura (2.9). El mejor ajuste lineal está dado por la ecuación:

$$t_{real} = 0,66t_{nominal} - 1,4 [nm],$$

donde  $t_{real}$  es el espesor medido mediante el método de interferometría de Tolansky y  $t_{nominal}$  es el espesor indicado por la microbalanza de cristal de cuarzo. Este ajuste puede ser extrapolado para la fabricación de películas con espesor fuera de este rango debido a que se espera que la razón entre el espesor depositado en la microbalanza de cristal de cuarzo y el espesor depositado en el sustrato dependa solo de la geometría del sistema. En particular, se espera que esta razón dependa de la altura con respecto a la fuente de evaporación y la distancia al eje definido por la fuente de evaporación tanto para el sustrato como para la microbalanza de cristal de cuarzo, los que se mantienen fijos entre las distintas evaporaciones. Sin embargo, debido a que el ajuste no interseca en cero al eje del espesor real, se debe tener cuidado al depositar espesores comparables al valor del intersección.

El mismo ajuste permite ajustar la tasa de evaporación. Si se toma la ecuación que ajusta los espesores, se puede escribir:

$$r_{real} \cdot \Delta t = 0,66r_{nominal} \cdot \Delta t - 1,4 [nm],$$

donde  $r_{real}$  es la tasa de evaporación real,  $r_{nominal}$  la tasa de evaporación indicada por la microbalanza de cristal de cuarzo y  $\Delta t$  la variación del tiempo. De esta ecuación se obtiene:

$$r_{real} = 0,66r_{nominal} - \frac{1,4}{\Delta t} [nm].$$

Para evaporaciones de películas de 50  $nm$  a una tasa de 1,5  $nm/min$  el tiempo  $\Delta t$  es del orden de 35 minutos, por lo que la corrección es del orden de 0,04  $nm/min$  que está por debajo de la resolución del lector de la microbalanza de cristal de cuarzo.

Estos ajustes fueron realizados con muestras a temperatura ambiente y utilizados al preparar muestras con temperatura de sustrato distinta de la temperatura ambiente, debido a que la diferencia esperada en los espesores depositados a distintas temperaturas de sustrato está por debajo de la resolución del ajuste de espesores obtenido.

Concluyendo, se ha implementado un sistema que permite preparar películas delgadas de cobre mediante el método de depósito físico desde fase vapor controlando la temperatura de sustrato al momento de la evaporación. Para temperaturas de sustrato por sobre la temperatura ambiente el control está dado por la corriente que circula por el filamento de molibdeno, mientras que para temperaturas de sustrato por debajo de la temperatura ambiente este control está dado por la separación entre el portamuestras y el intercambiador de calor.

# Capítulo 3

## Metodología Experimental

En el presente capítulo se detalla la metodología utilizada tanto en la fabricación de muestras como en su caracterización posterior. Las muestras fueron fabricadas mediante la técnica de depósito físico desde fase vapor utilizando el sistema descrito en el capítulo anterior y caracterizadas eléctricamente mediante la técnica de cuatro contactos utilizando amplificadores sintonizados, topográficamente mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) y elementalmente utilizando espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

### 3.1. Fabricación de las muestras

Se fabricaron dos series de películas delgadas de cobre sobre óxido de silicio térmico ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ). Una de estas series consiste en películas de cobre de 50 *nm* recubiertas con una capa de 3 *nm* de óxido de titanio (TiO). La otra serie consiste en películas delgadas de cobre de 50 *nm* sin recubrir. Este espesor de cobre fue utilizado debido a que, luego de considerar el error en el espesor depositado, el espesor de la película está por encima del camino libre medio electrónico a temperatura ambiente, y a que es un espesor típico utilizado en los reportes en la literatura, lo que permitiría una comparación con estos. El espesor de 3 *nm* de TiO fue utilizado debido a que, de acuerdo al artículo de referencia utilizado, 2 *nm* son suficientes para sellar la superficie del cobre, pero como estos espesores son comparables al valor de intersección del ajuste de espesores, se prefirió sobrestimar este valor para asegurar un completo recubrimiento del cobre. Este recubrimiento fue verificado con XPS en muestras preparadas bajo las mismas condiciones experimentales.

Cada una de las series mencionadas contiene muestras preparadas con temperaturas de sustrato de  $-190^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  ("temperatura ambiente") y  $180^\circ\text{C}$ . No se utilizó temperaturas de sustrato mayores, debido a que experimentos de prueba realizados previamente daban como resultados películas no conductoras. La tasa de evaporación tanto para el cobre como para el TiO es de 1,5 *nm/min*. El TiO fue depositado con la muestra a temperatura ambiente para tener recubrimientos comparables entre las distintas temperaturas de sustrato utilizadas para el depósito de cobre.



Las muestras fueron fabricadas en vacío utilizando el método de evaporación por haz de electrones. La presión al interior de la cámara durante la evaporación siempre fue menor que  $10^{-4}$  Pa y caía por debajo de  $10^{-5}$  Pa una vez terminada la evaporación. En el caso del cobre el crisol utilizado es de grafito, mientras que para el TiO se utilizó un crisol de tungsteno.

Para las muestras con temperatura de sustrato de  $-190^{\circ}\text{C}$  y  $180^{\circ}\text{C}$  se puso el portamuestras de cobre en contacto total con el intercambiador de calor previo a la modificación de la temperatura.

Las muestras con temperatura de sustrato de  $-190^{\circ}\text{C}$  fueron preparadas con el contenedor de nitrógeno líquido lleno. El tiempo que demora el sistema en alcanzar esta temperatura es del orden de 30 minutos.

En el caso de las muestras con temperatura de sustrato de  $180^{\circ}\text{C}$  se hizo circular una corriente por el filamento de molibdeno de 3 A. El tiempo que demora el sistema en alcanzar esta temperatura es del orden de 2 horas.

En ambos casos se mantuvo estas muestras en vacío con posterioridad a la preparación hasta que alcanzaron la temperatura ambiente. Esto se hizo dejando las muestras durante la noche en la cámara de evaporación.

A fin de caracterizar las muestras eléctricamente, se utilizó una máscara de acero sobre el sustrato al momento de la evaporación. Un plano de esta máscara se puede ver en la Figura (3.1), mientras que la Figura (3.2) muestra una fotografía del sustrato y la máscara montados sobre el portamuestras de cobre. La geometría de esta máscara permite realizar la medición de resistencia eléctrica utilizando el método de cuatro contactos.

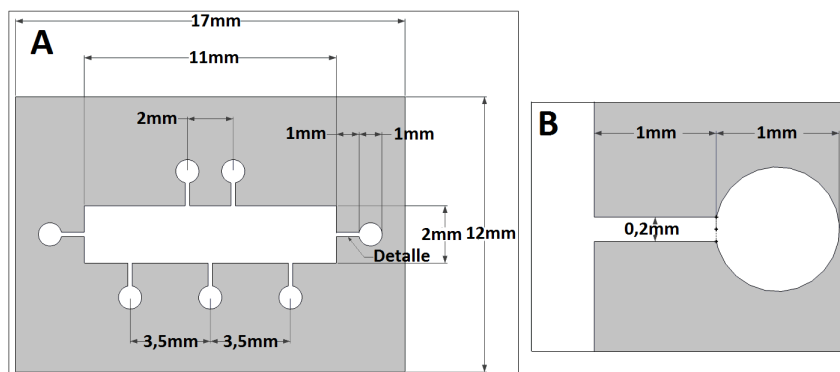


Figura 3.1: Plano de la máscara de acero. A: Máscara completa B: Detalle

## 3.2. Caracterización Eléctrica

Las muestras preparadas utilizando la máscara de acero fueron caracterizadas eléctricamente mediante el método de cuatro contactos utilizando amplificadores sintonizados. Para esto se soldaron contactos en los terminales C, E, F y G de la muestra (Figura 3.3) utilizando soldadura de indio.

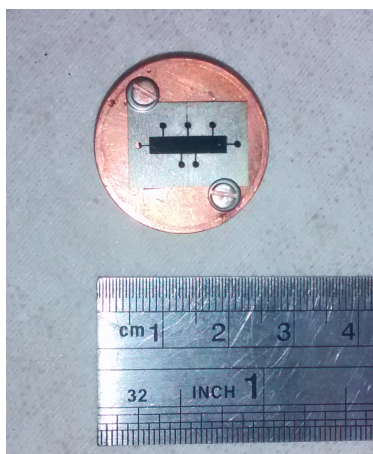


Figura 3.2: Fotografía del sustrato y la máscara de acero montados en el portamuestras de cobre

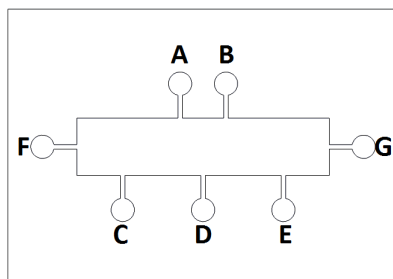


Figura 3.3: Etiquetas de los contactos de la muestra

Los contactos C y E se conectan a uno de los amplificadores sintonizados para medir la diferencia de potencial entre estos terminales. El terminal G se conecta a una resistencia patrón de  $100 \Omega$  mientras que el contacto F se conecta a la entrada de la señal eléctrica. El otro amplificador sintonizado se conecta a la resistencia patrón con el fin de medir la caída de tensión en esta y poder determinar la corriente circulando por este circuito. Un esquema del circuito correspondiente se presenta en la Figura (3.4), en esta  $R_P$  es la resistencia patrón de  $100 \Omega$ ,  $V_1$  el amplificador sintonizado para medir la caída de tensión en la resistencia patrón y  $V_2$  es el amplificador sintonizado para medir la diferencia de potencial entre los terminales C y E.  $V_S$  es el valor de la señal de entrada del circuito entregado por un generador de señales. El generador de señales entrega, además, la señal de referencia de ambos amplificadores sintonizados.

Se midió cada muestra en siete instantes distintos a partir del momento en que fueron expuestas al aire entre 10 minutos y 1 mes.

Por cada medición se utilizó una señal sinusoidal de  $210 \text{ Hz}$  y 5 valores distintos de  $V_S$  entre  $0, 2V_{p-p}$  y  $1, 0V_{p-p}$ . Se registraron los valores medidos de  $V_1$  y  $V_2$  para cada uno de estos valores de  $V_S$ . Con los valores de  $V_1$  y el valor de la resistencia patrón es posible obtener la corriente circulando por el circuito para cada caso. Haciendo un ajuste lineal de la diferencia de potencial en la muestra como función de la corriente circulando por el circuito se obtiene la resistencia de la muestra,  $R_M$ , que es la pendiente de este ajuste.

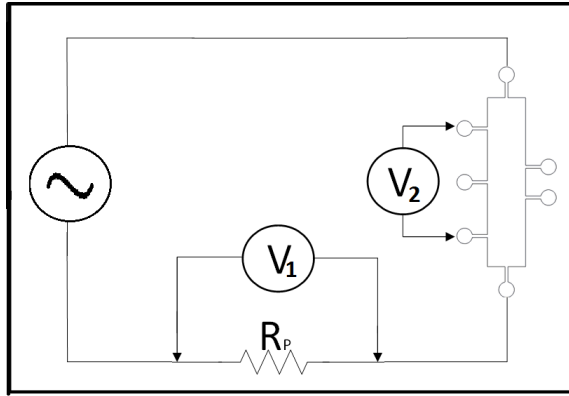


Figura 3.4: Circuito utilizado para la caracterización eléctrica de las muestras

Al obtener el valor de  $R_M$ , y conociendo las dimensiones de la muestra, es posible calcular la resistividad,  $\rho$ , de cada muestra mediante la relación:

$$\rho = \frac{R_M dt}{l},$$

donde  $d$  es el ancho de la muestra ( $2 \text{ mm}$ ),  $t$  es el espesor de la muestra ( $50 \text{ nm}$ ) y  $l$  es el largo de la muestra entre los terminales C y E ( $7 \text{ mm}$ ).

### 3.3. Caracterización topográfica

Para el desarrollo de esta tesis fue necesario determinar el tamaño promedio de grano de las muestras obtenidas. Para esto se utilizó microscopía de fuerza atómica en el modo contacto para obtener imágenes topográficas y de fuerza normal de las muestras.

Las muestras analizadas fueron fabricadas sin la máscara de acero, a fin de maximizar el área disponible para esta caracterización, y bajo las mismas condiciones de temperatura de sustrato y tasa de evaporación que las muestras utilizadas para la caracterización eléctrica.

Por cada temperatura de sustrato se utilizó una escala distinta de medición en función del tamaño típico aparente de las estructuras presentes. La tabla (3.1) contiene los valores utilizados para cada temperatura.

Temperatura de sustrato ( $^{\circ}\text{C}$ )	Escala utilizada ( $\text{nm}^2$ )
-190	$250 \times 250$
50	$500 \times 500$
180	$1000 \times 1000$

Tabla 3.1: Escala de medición utilizada en función de la temperatura de sustrato

Por cada temperatura de sustrato se tomaron 10 imágenes en zonas distintas de la muestra. Las imágenes obtenidas fueron procesadas y filtradas para hacer posible su análisis.

Se midió el área de cada grano para cada una de las imágenes obtenidas. A cada una de estas áreas se le asoció un diámetro considerando que el área medida corresponde al área de un círculo mediante la ecuación:

$$D_{ij} = 2\sqrt{\frac{A_{ij}}{\pi}},$$

donde  $D_{ij}$  es el diámetro asociado al grano  $i$  en la muestra  $j$  y  $A_{ij}$  es el área del grano  $i$  en la misma muestra. Se obtuvo el diámetro promedio de grano para cada temperatura de sustrato promediando el diámetro de todos los granos en una muestra, es decir:

$$D_j = \overline{D_{ij}},$$

donde  $D_j$  es el diámetro promedio de grano de la muestra  $j$ .

Este método permite, además, obtener la distribución de los diámetros de grano en cada muestra. La distribución de los diámetros de grano se obtiene realizando un histograma de los valores obtenidos y ajustando la curva que mejor represente esta distribución.

### 3.4. Caracterización elemental

A fin de verificar la pureza del depósito, se realizó una caracterización elemental de las películas mediante XPS. Las muestras fueron transferidas desde el sistema de evaporación al de caracterización sin romper vacío. En el caso de las muestras con  $T_S$  de  $-190$  y  $180^\circ\text{C}$  esta transferencia se hizo luego de mantener las muestras durante la noche en vacío para esperar su vuelta a temperatura ambiente, mientras que en el caso de la muestra con temperatura de sustrato ambiente esta transferencia se hizo inmediatamente después de la fabricación. Además se realizó una caracterización de las muestras recubiertas con TiO, las que fueron transferidas al sistema de XPS luego del depósito de TiO.

En el caso de las muestras sin recubrir se utilizó un ángulo de emisión de los electrones cercana a  $0^\circ$  (emisión normal), mientras que en el caso de las muestras recubiertas se utilizó emisión rasante.

La radiación utilizada para extraer los electrones fue Al  $K\alpha$  y el rango de energías de ligadura analizado fue de  $1200$  a  $0$  eV para todas las muestras.

La identificación de los picos correspondientes se hizo utilizando el programa Multipak y el manual del equipo.

En conclusión, mediante la metodología expuesta en este capítulo es posible obtener películas delgadas de cobre sobre  $\text{SiO}_2$ , tanto recubiertas con TiO como sin recubrir, controlando la temperatura de sustrato, medir su resistividad a lo largo del tiempo y obtener tanto el diámetro promedio de grano como la distribución de estos tamaños. Los resultados de estas mediciones son expuestos en el capítulo siguiente.

# Capítulo 4

## Resultados y análisis

En este capítulo se exponen los resultados de la caracterización eléctrica, topográfica y de composición de las películas delgadas de cobre recubierto con TiO y sin recubrir. En particular, se muestran los resultados de las mediciones de la resistividad como función del tiempo y de la temperatura de sustrato, y el diámetro promedio de grano y distribución de tamaño para cada temperatura de sustrato.

### 4.1. Mediciones eléctricas

Se prepararon muestras con distintas temperaturas de sustrato y se midió su resistividad alrededor de 10 minutos después de expuestas al aire. La Figura (4.1) muestra la distribución de estos valores como función de la temperatura de sustrato. Las barras de error corresponden al error asociado al espesor de estas películas.

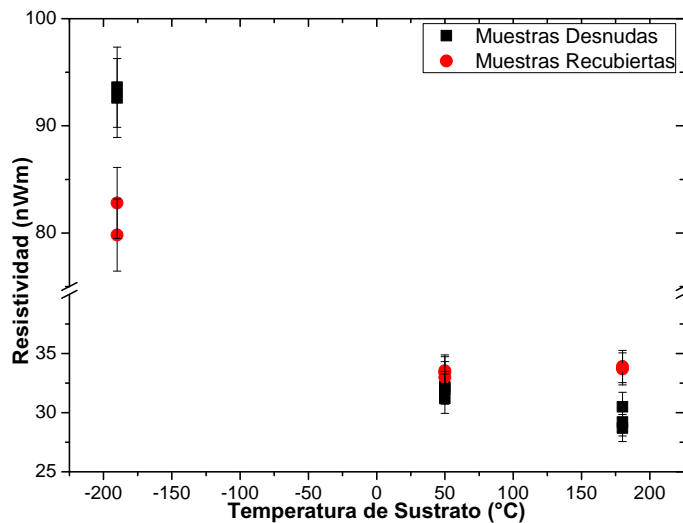


Figura 4.1: Gráfico de resistividad como función de la temperatura de sustrato

Para un conjunto de estas muestras se realizó un seguimiento de la resistividad durante un mes a partir del momento en que fueron expuestas al aire. Se expone el análisis por separado para cada temperatura de sustrato y un análisis global considerando todas las temperaturas de sustrato. En todos estos análisis el error informado corresponde al error asociado a la medición de resistencia de estas muestras.

#### 4.1.1. Películas con temperatura de sustrato de $-190^{\circ}\text{C}$

Las mediciones de resistividad como función del tiempo para películas con temperatura de sustrato de  $-190^{\circ}\text{C}$  se muestran en la tabla (4.1) y se grafican en la Figura (4.2). Se observa una caída de la resistividad, tanto en muestras recubiertas con TiO como sin recubrir, a partir del tiempo equivalente a cuatro días. La caída es de un 3,6 % en el caso de muestras desnudas y de un 6 % en el caso de muestras recubiertas.

Tiempo (min)	Resistividad cobre desnudo ( $n\Omega \cdot m$ )	Resistividad cobre recubierto ( $n\Omega \cdot m$ )
12	$93,6 \pm 0,9$	$82,8 \pm 0,8$
120	$93,4 \pm 0,9$	$82,4 \pm 0,8$
1440	$93,4 \pm 0,9$	$82,3 \pm 0,8$
5760	$93,3 \pm 0,9$	$81,1 \pm 0,8$
10080	$91,9 \pm 0,9$	$80,1 \pm 0,8$
20160	$91,0 \pm 0,9$	$79,0 \pm 0,8$
41760	$90,2 \pm 0,9$	$77,8 \pm 0,8$

Tabla 4.1: Resistividad como función del tiempo de exposición al aire para muestras con  $T_S = -190^{\circ}\text{C}$

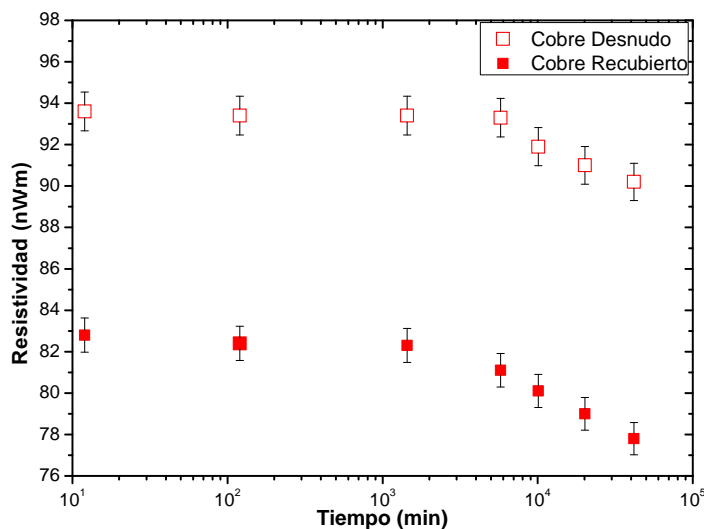


Figura 4.2: Gráfico de resistividad como función del tiempo para muestras con temperatura de sustrato de  $-190^{\circ}\text{C}$

Es posible hacer un ajuste lineal de la resistividad como función del logaritmo del tiempo en el intervalo entre cuatro días y un mes. En el caso sin recubrir con TiO el mejor ajuste

está dado por:

$$\rho_{desnuda} = -3,5 [n\Omega \cdot m] \log_{10} \left( \frac{t}{t_0} \right) + 106,2 [n\Omega \cdot m],$$

mientras que en el caso de películas recubiertas con TiO el mejor ajuste es:

$$\rho_{recubierta} = -3,8 [n\Omega \cdot m] \log_{10} \left( \frac{t}{t_0} \right) + 95,4 [n\Omega \cdot m].$$

En ambos casos  $t_0$  es igual a un minuto.

Al tomar en cuenta el valor de la resistividad del cobre volumétrico, de  $17,2 n\Omega \cdot m$  [9] se observa que estas muestras tienen una resistividad que es entre 5,4 y 5,2 veces la del cobre volumétrico en el caso de películas sin recubrir y entre 4,8 y 4,5 veces la del cobre volumétrico en el caso de películas recubiertas.

#### 4.1.2. Películas con temperatura de sustrato ambiente

Las mediciones de resistividad como función del tiempo para películas con temperatura de sustrato ambiente se muestran en la tabla (4.2) y se grafican en la Figura (4.3).

Tiempo (min)	Resistividad cobre desnudo ( $n\Omega \cdot m$ )	Resistividad cobre recubierto ( $n\Omega \cdot m$ )
12	-	$33,4 \pm 0,3$
18	$32,0 \pm 0,3$	-
120	$31,4 \pm 0,3$	$32,5 \pm 0,3$
1440	$32,3 \pm 0,3$	$31,5 \pm 0,3$
8640	$32,3 \pm 0,3$	$32,6 \pm 0,3$
10080	$32,3 \pm 0,3$	$32,9 \pm 0,3$
20160	-	$32,0 \pm 0,3$
21600	$32,6 \pm 0,3$	-
41760	$32,7 \pm 0,3$	$32,1 \pm 0,3$

Tabla 4.2: Resistividad como función del tiempo de exposición al aire para muestras con  $T_S$  ambiente

A diferencia del caso anterior no se observa una variación de la resistividad como función del tiempo para estas muestras. Además, considerando el rango de error asociado, ambas muestras tienen igual valor de resistividad. Al comparar esta resistividad con la del cobre volumétrico se obtiene un valor de 1,9 veces la resistividad del cobre volumétrico.

#### 4.1.3. Películas con temperatura de sustrato de 180°C

Las mediciones de resistividad como función del tiempo para películas con temperatura de sustrato de 180°C se muestran en la tabla (4.3) y se grafican en la Figura (4.4).

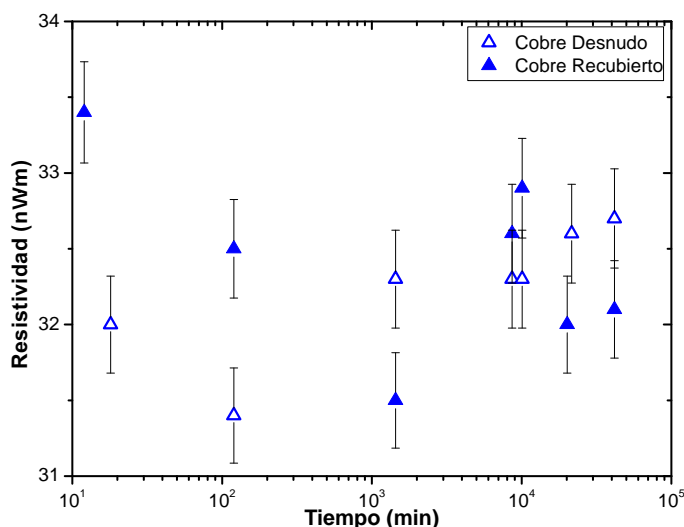


Figura 4.3: Gráfico de resistividad como función del tiempo para muestras con temperatura de sustrato ambiente

Tiempo (min)	Resistividad cobre desnudo ( $n\Omega \cdot m$ )	Resistividad cobre recubierto ( $n\Omega \cdot m$ )
12	$29,2 \pm 0,3$	-
14	-	$33,7 \pm 0,3$
120	$29,1 \pm 0,3$	$33,1 \pm 0,3$
1440	$29,0 \pm 0,3$	$33,1 \pm 0,3$
5760	$29,0 \pm 0,3$	-
10080	$29,0 \pm 0,3$	$33,1 \pm 0,3$
20160	$29,4 \pm 0,3$	$32,9 \pm 0,3$
41760	$29,5 \pm 0,3$	$32,7 \pm 0,3$

Tabla 4.3: Resistividad como función del tiempo de exposición al aire para muestras con  $T_S=180^\circ\text{C}$

En este caso no se observa una dependencia clara de la resistividad como función del tiempo en ninguna de las muestras. Sí se observa una diferencia entre la resistividad de muestras recubiertas con TiO y no recubiertas, siendo mayor la resistividad de las muestras recubiertas. Al tomar en cuenta la resistividad del cobre volumétrico se observa que la resistividad de estas muestras es de 1,7 veces la resistividad del cobre volumétrico en el caso de muestras no recubiertas y de 1,9 veces la resistividad del cobre volumétrico para muestras cubiertas.

#### 4.1.4. Comparación entre películas desnudas y películas recubiertas

La Figura (4.5) muestra la resistividad como función del tiempo para todas las muestras. Se observa una separación entre las resistividades de muestras con distinta temperatura de sustrato ( $T_S$ ).



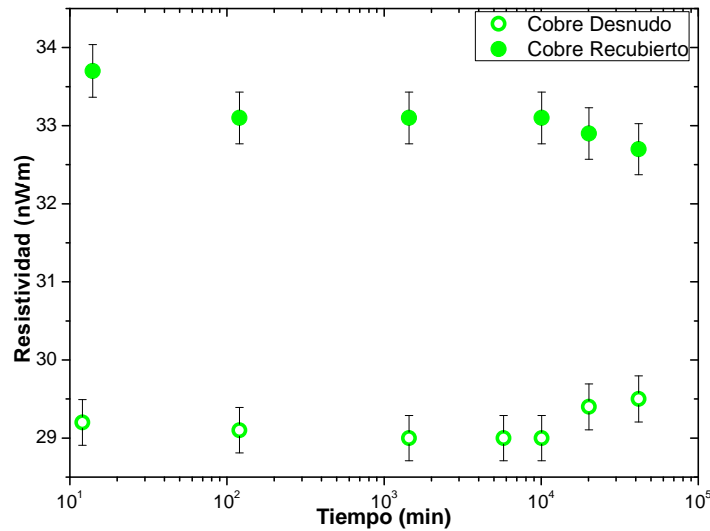


Figura 4.4: Gráfico de resistividad como función del tiempo para muestras con temperatura de sustrato de 180°C

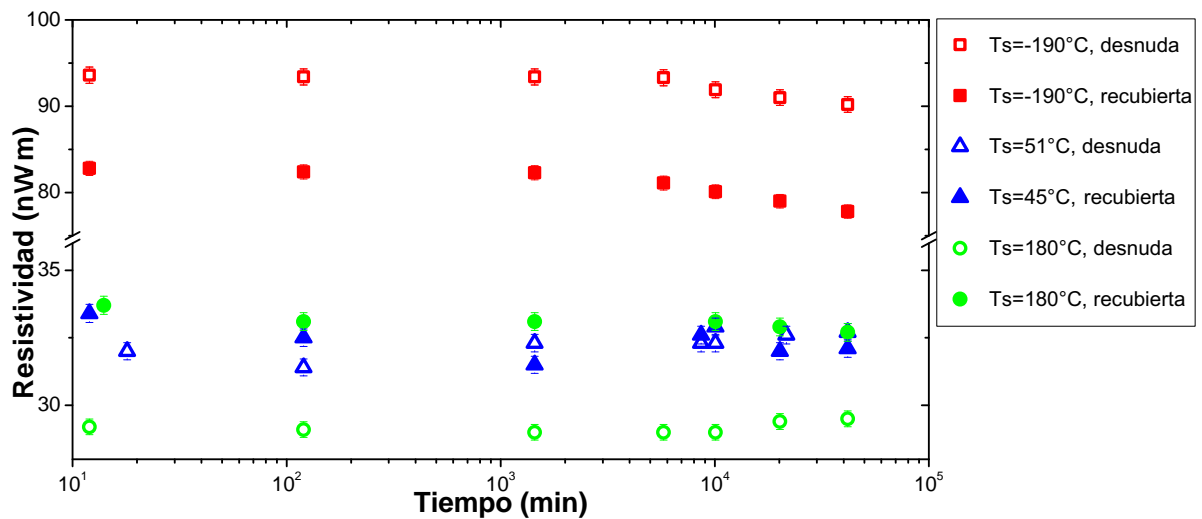


Figura 4.5: Gráfico de resistividad como función del tiempo para todas las muestras

Si se toma como indicador la resistividad promedio en el tiempo estudiado se obtiene la tabla (4.4). Estos datos se grafican en la Figura (4.6). En estos, el valor  $T_S$  de 50°C corresponde a la temperatura ambiente y el error informado corresponde a la desviación estándar con respecto al promedio temporal. Las líneas en el gráfico solo son referenciales.

Para el caso de películas de cobre desnudo se observa que mientras mayor es la temperatura de sustrato la resistividad promedio es menor. En el caso de las películas de cobre recubierto con TiO el comportamiento no es monótono, observándose el mismo valor de resistividad para muestras con temperatura de sustrato de 180°C y temperatura de sustrato ambiente.

Al hacer una comparación global, la mayor resistividad se observa en películas de cobre desnudo con temperatura de sustrato de -190°C, con un valor promedio de  $92,4 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$  y la menor resistividad se observa en películas de cobre desnudo con temperatura de sustrato de

Temperatura de sustrato (°C)	Resistividad promedio cobre desnudo ( $n\Omega \cdot m$ )	Resistividad promedio cobre recubierto ( $n\Omega \cdot m$ )
-190	$92,4 \pm 1,4$	$80,8 \pm 1,9$
50	$32,2 \pm 0,4$	$32,4 \pm 0,6$
180	$29,2 \pm 0,2$	$33,1 \pm 0,3$

Tabla 4.4: Resistividad promedio como función de la temperatura de sustrato

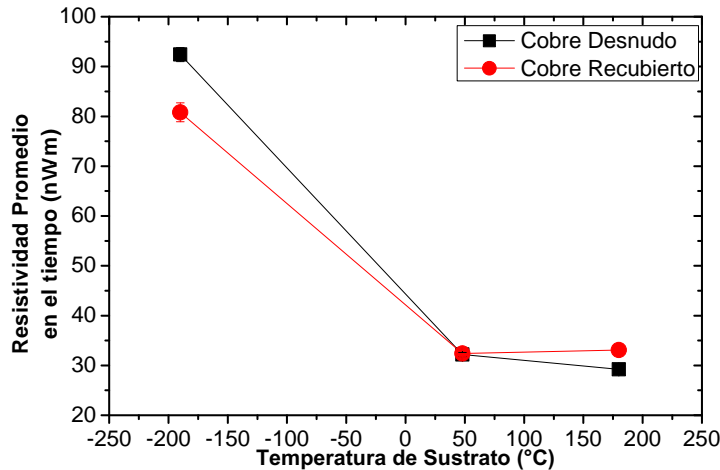


Figura 4.6: Gráfico de resistividad promedio como función de la temperatura de sustrato

180°C, con un valor de resistividad promedio de  $29,2 n\Omega \cdot m$ .

## 4.2. Mediciones topográficas

Se determinó el diámetro promedio de grano de muestras desnudas por cada temperatura de sustrato estudiada utilizando AFM en modo contacto. La Figura (4.7) muestra imágenes típicas para cada temperatura de sustrato ( $T_S$ ).

Al considerar la escala lateral de las imágenes se puede observar que el tamaño típico de las estructuras presentes varía al variar la temperatura de sustrato. Se determinó el diámetro promedio de grano para cada muestra.

Los histogramas de frecuencia como función del diámetro de grano se muestran en las Figuras (4.8), (4.9) y (4.10), en estos  $N$  es el número de granos considerados. En el caso de las muestras con temperatura de sustrato de  $-190^\circ\text{C}$  y  $48^\circ\text{C}$  se muestra el mejor ajuste de estos datos, el que es una curva LogNormal en el caso de  $-190^\circ\text{C}$  y una curva Normal en el caso de  $48^\circ\text{C}$ . En el caso de la muestra con temperatura de sustrato de  $180^\circ\text{C}$  no es posible hacer un ajuste confiable debido a la cantidad de datos obtenidos.

La tabla (4.5) resume los resultados obtenidos, en esta  $T_S$  es la temperatura de sustrato,  $D$  el diámetro promedio de grano y  $\Delta D$  la desviación estándar de los diámetros determinados. Se indica también el mejor ajuste de la distribución de tamaños obtenida.

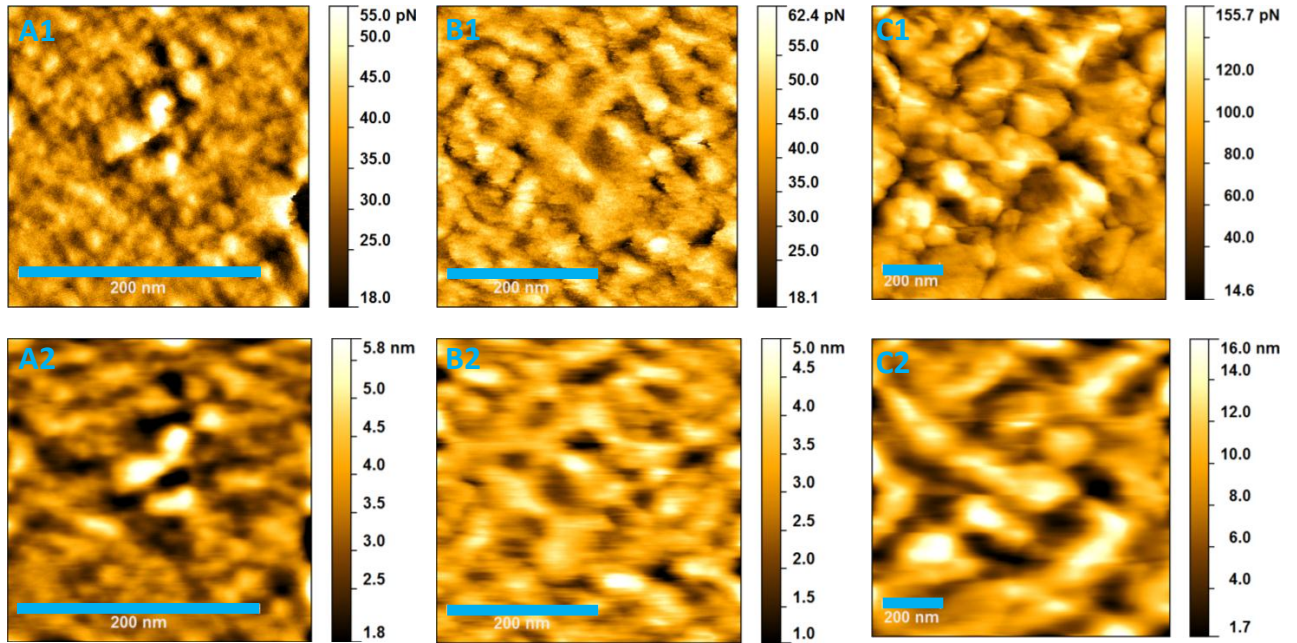


Figura 4.7: Imágenes AFM de muestras de cobre desnudo. A:  $T_S=-190^\circ\text{C}$ , B:  $T_S=48^\circ\text{C}$ , C:  $T_S=180^\circ\text{C}$ . 1: Fuerza Normal, 2: Imagen Topográfica

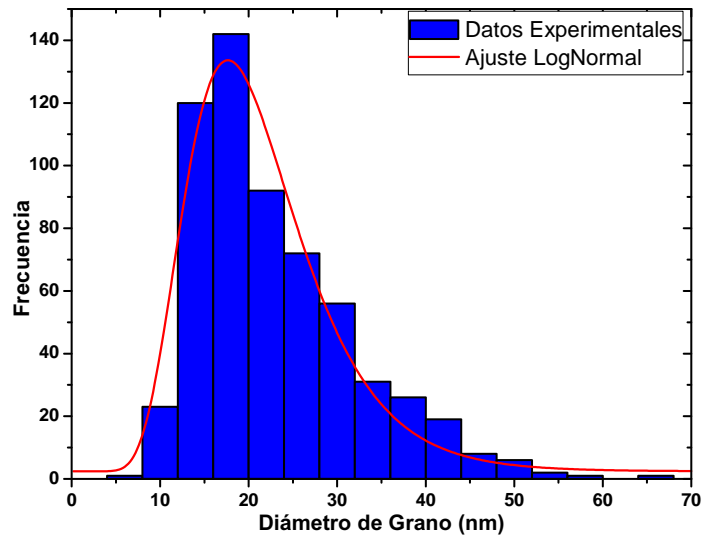


Figura 4.8: Histograma con la frecuencia como función del diámetro de grano para muestra con  $T_S=-190^\circ\text{C}$ .  $N=600$

$T_S$ ( $^\circ\text{C}$ )	$D$ ( $\text{nm}$ )	$\Delta D$ ( $\text{nm}$ )	Mejor ajuste (-)
-190	23	9	LogNormal
48	47	10	Normal
180	120	30	-

Tabla 4.5: Diámetro promedio de grano para cada temperatura de sustrato utilizada

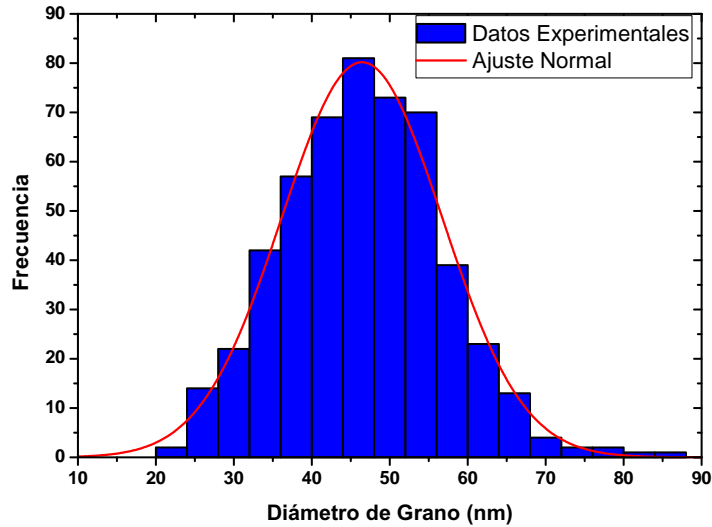


Figura 4.9: Histograma con la frecuencia como función del diámetro de grano para muestra con  $T_S=48^\circ\text{C}$ .  $N=515$

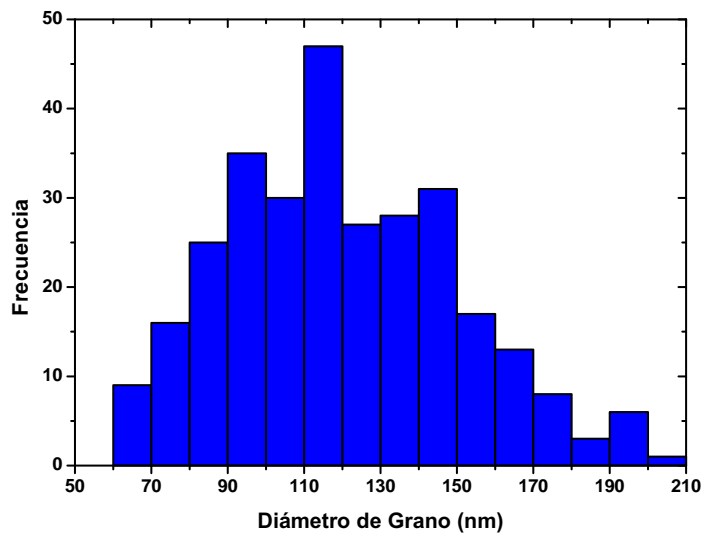


Figura 4.10: Histograma con la frecuencia como función del diámetro de grano para muestra con  $T_S=180^\circ\text{C}$ .  $N=296$

Se puede observar que, en el rango estudiado, al aumentar la temperatura de sustrato aumenta el diámetro promedio de grano. Al hacer la comparación con el camino libre medio electrónico a temperatura ambiente en el cobre volumétrico ( $l_0=39\text{ nm}$ ) los diámetros promedios de grano obtenidos son  $0,6 l_0$ ,  $1,2 l_0$  y  $3,1 l_0$  respectivamente.

Un gráfico de la resistividad promedio como función del diámetro promedio de grano se muestra en la Figura (4.11). Al hacer la relación entre el diámetro promedio de grano y la resistividad promedio en el tiempo para estas muestras se observa que al aumentar el diámetro promedio de grano disminuye la resistividad pero la cantidad de puntos tomados no permite hacer un ajuste confiable de estos datos.

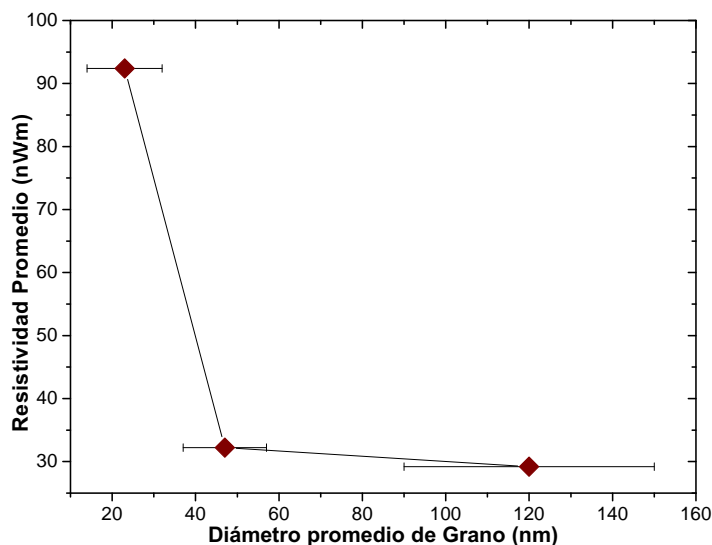


Figura 4.11: Gráfico de resistividad promedio en el tiempo como función del diámetro promedio de grano para muestras sin recubrir

### 4.3. Caracterización Elemental

Se realizó una caracterización elemental, utilizando XPS, de las muestras para cada temperatura de sustrato. Un espectro típico de una muestra recubierta con TiO se muestra en la Figura (4.12). Los espectros correspondientes a las muestras sin recubrir con temperatura de sustrato de  $-190^{\circ}\text{C}$ , ambiente y  $180^{\circ}\text{C}$  se muestran en la Figura (4.13).

En el caso de las muestras sin recubrir aparecen los picos correspondientes al cobre y un pico correspondiente al carbono, que es un contaminante típico en esta técnica de caracterización. En las muestras con temperatura de sustrato de  $-190^{\circ}\text{C}$  y  $180^{\circ}\text{C}$  aparece, además, un pico de oxígeno que se atribuye al tiempo de almacenamiento de la muestra en vacío.

En el caso de las muestras recubiertas se observan picos correspondientes al titanio y al oxígeno, producto del recubrimiento con TiO. Se observa, además, el pico correspondiente al carbono por el motivo explicado en el párrafo anterior. No se observan picos atribuibles al cobre, lo que da cuenta de que el cobre se encuentra completamente recubierto por el TiO.

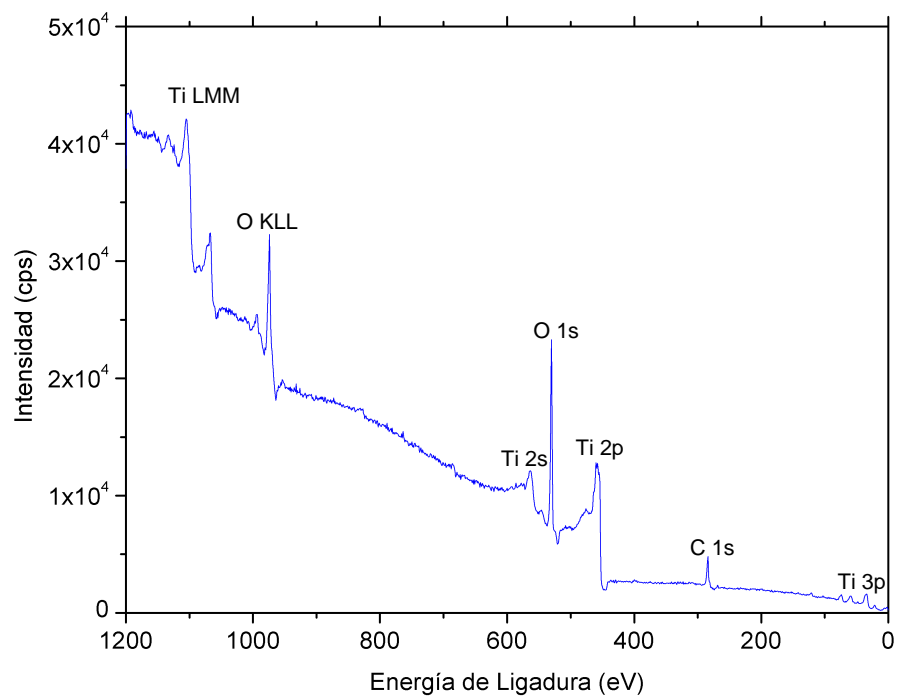


Figura 4.12: Espectro XPS de muestra recubierta con TiO

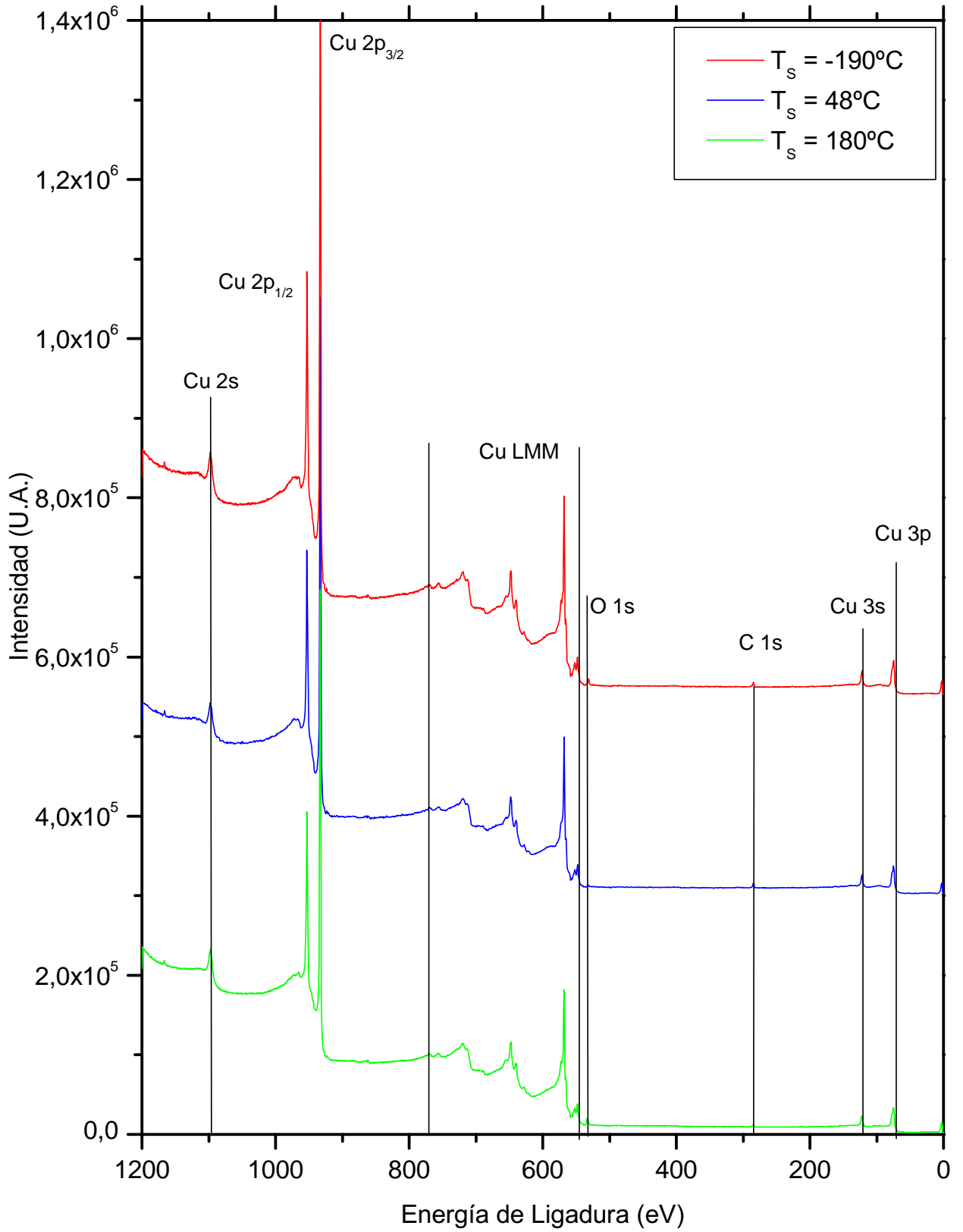


Figura 4.13: Espectros XPS de muestras sin recubrir

# Capítulo 5

## Discusión

En este capítulo se presenta una discusión respecto de los resultados obtenidos. En particular se discute acerca del montaje implementado, la caída en la resistividad de las muestras con temperatura de sustrato de  $-190^{\circ}\text{C}$ , la comparación de los valores de resistividad obtenidos con reportes en la literatura y se discute acerca de la metodología para obtener el diámetro promedio de grano.

### 5.1. Caída de la resistividad de muestras con $T_S=-190^{\circ}\text{C}$

En lo referente a los resultados, es importante hacer notar la caída en la resistividad de las películas con temperatura de sustrato de  $-190^{\circ}\text{C}$ . Esta caída es aproximadamente de un 3 % para la muestra de cobre sin recubrir y de aproximadamente 6 % para la muestra de cobre recubierto con  $\text{TiO}$ . Dentro de la bibliografía consultada en el desarrollo de esta tesis se habla de un tratamiento térmico posterior al crecimiento de muestras para prevenir el descenso de la resistividad de la muestra con el tiempo de almacenamiento como resultado de recristalización a temperatura ambiente y crecimiento de grano [7]. Sin embargo, en esta referencia se cita un artículo [24] en donde, si bien se trata el crecimiento de grano, no se indica de qué orden es este crecimiento al mantener las muestras a temperatura ambiente ni cómo este crecimiento se relaciona con la resistividad.

Caídas en la resistencia a lo largo del tiempo de almacenamiento han sido reportadas en muestras de espesores mayores a  $100\text{ nm}$  crecidas por medio de la técnica de electrodeposición [25, 26]. Las caídas en resistencia en estos casos se observan en el rango de las pocas horas a los cuatro días, siendo el valor porcentual de esta caída mucho mayor al de las muestras mencionadas (entre 13 % y 25 % en el caso de la referencia [26] y entre 18 % y 20 % en el caso de la referencia [25]).

Para espesores menores a  $100\text{ nm}$  se ha reportado caídas en la resistividad de películas delgadas fabricadas mediante el método de pulverización catódica, medidas in situ [27]. La temperatura de sustrato utilizada es ambiente y la tasa de crecimiento aproximadamente  $6\text{ nm}/\text{min}$ . La caída de la resistividad en este caso se encuentra entre un 18 % y un 30 %, 20



horas después de la fabricación.

Esta caída en la resistividad se puede deber a la modificación de factores microestructurales a lo largo del tiempo. Esto se ve apoyado en el hecho de que tanto la muestra desnuda como recubierta presentan la misma pendiente en la curva de resistividad como función del tiempo (Fig. 4.2), lo que indica que la causa es independiente del recubrimiento. Esta idea puede ser confirmada por medio de un seguimiento utilizando difracción de rayos X y AFM. Dicho estudio, sin embargo, escapa a los alcances de este trabajo de tesis.

## 5.2. Comparación de los valores de resistividad con reportes en la literatura

En este trabajo de tesis se ha obtenido resistividades para muestras con distinta temperatura de sustrato. Dado que se puede hacer una correlación entre la temperatura de sustrato y el diámetro promedio de grano para un mismo espesor (tabla 4.5), se buscó referencias en donde la resistividad dependiera de alguno de estos dos parámetros.

Se encontró reportes en la literatura con los cuales es posible comparar estas muestras. En particular en la referencia [7] se informa una resistividad para una muestra con un tamaño de grano de  $101\text{ nm}$  y  $45\text{ nm}$  de espesor de  $28,0\text{ n}\Omega \cdot m$ . Este valor es similar al de la muestra con temperatura de sustrato de  $180^\circ\text{C}$ , cuyo diámetro promedio de grano es de  $120\text{ nm}$ , que es de  $29,2\text{ n}\Omega \cdot m$ .

Para el caso de muestras con temperatura de sustrato ambiente se encontró un valor de aproximadamente  $35\text{ n}\Omega \cdot m$  en muestras de cobre de aproximadamente  $50\text{ nm}$  depositadas a temperatura ambiente [28]. Este valor está en concordancia con el valor de la resistividad de la muestra con temperatura de sustrato ambiente, que es de  $32,2\text{ n}\Omega \cdot m$ .

No se encontró reportes de muestras recubiertas con TiO ni reportes comparables a las muestras con temperatura de sustrato de  $-190^\circ\text{C}$ .

## 5.3. Efecto del recubrimiento con TiO

A partir de los resultados de la caracterización eléctrica es posible ver que el efecto del recubrimiento con TiO en la resistividad no es siempre el mismo. En las muestras con temperatura de sustrato de  $180^\circ\text{C}$  la resistividad de las muestras recubiertas es mayor que la de aquellas sin recubrir, mientras que en las muestras con temperatura de sustrato de  $-190^\circ\text{C}$  la resistividad de muestras recubiertas es menor a la de aquellas sin recubrir.

Una posible explicación de este comportamiento tiene que ver con una doble función jugada por el recubrimiento: por una parte, el recubrimiento contribuye a inhibir la oxidación de las muestras, lo que se traduciría en una menor resistividad de estas en comparación a la de aquellas sin recubrir. Por otra parte, el recubrimiento modifica la superficie, lo que se

traduce en un aumento en la resistividad debido a colisión electrón-superficie rugosa.

Al haber dos efectos que compiten, la modificación de la resistividad dependerá de cual de estos efectos domina en el comportamiento de muestras sin recubrir. En el caso de muestras con temperatura de sustrato de 180°C, el mecanismo de colisión dominante es electrón-superficie rugosa (debido a que el diámetro promedio de grano es 3 veces mayor al camino libre medio electrónico), por lo que domina el efecto de la modificación de la superficie debido al recubrimiento. En el caso de muestras con temperatura de sustrato de -190°C, en cambio, el mecanismo de colisión dominante es electrón-borde de grano (debido a que el diámetro promedio de grano es 0,6 veces el camino libre medio electrónico) por lo que domina el efecto de la inhibición de la oxidación.

Una forma de corroborar o descartar esta explicación es mediante mediciones in-situ de la resistividad de las muestras antes y después del recubrimiento con TiO, así como de mediciones de la resistividad una vez expuestas al aire. Si la explicación propuesta es correcta, el resultado esperado es que las muestras sin recubrir tengan una resistividad menor a la de muestras recubiertas en las mediciones in-situ (pues en este caso no contribuye el efecto de la inhibición de la oxidación), mientras que al exponerlas al aire deberían seguir el comportamiento propuesto.

## 5.4. Diámetro promedio de grano

Se han reportado dos métodos, muy similares en esencia, para determinar el diámetro promedio de grano utilizando el programa ImageJ. Ambos difieren en lo que se considera el diámetro promedio de grano.

Por una parte Sun et al. propone que el diámetro promedio de grano es el diámetro de un círculo que subtiende la misma área que el promedio de las áreas de grano medidas [7]. Es decir, según estos autores:

$$\langle D \rangle_{Sun} = 2\sqrt{\frac{\langle A \rangle}{\pi}}$$

Por otra parte R. Henríquez propone que el diámetro promedio de grano es el promedio de los diámetros correspondientes al círculo que subtiende la misma área de cada grano [29], es decir:

$$\langle D \rangle_{Henriquez} = \left\langle 2\sqrt{\frac{A}{\pi}} \right\rangle$$

Se comparó los valores obtenidos por ambos métodos obteniéndose una concordancia dentro del 8 % entre ambos métodos, lo que está por debajo de la desviación estándar en todos los casos.

Los valores informados en esta tesis corresponden al método descrito por R. Henríquez [29].

# Capítulo 6

## Conclusiones

Se implementó un sistema de fabricación de películas delgadas mediante evaporación por haz de electrones que permite controlar la temperatura de sustrato en el momento de la evaporación en el rango de  $-190^{\circ}\text{C}$  a  $450^{\circ}\text{C}$ . Este sistema permite el intercambio, inserción y transferencia de muestras en condiciones de vacío. Además permite hacer tratamiento térmico de muestras en condiciones de vacío, evaporación de distintos materiales y hasta cuatro muestras simultáneamente.

Este montaje fue testado en la fabricación de películas delgadas de cobre sobre óxido de silicio térmico, tanto recubiertas con  $\text{TiO}$  como sin recubrir, controlando la temperatura de sustrato en el momento de la evaporación.

En películas con temperatura de sustrato ambiente y de  $180^{\circ}\text{C}$  la resistividad permanece constante durante el tiempo estudiado. En películas con temperatura de sustrato de  $-190^{\circ}\text{C}$  se observa una caída en la resistividad a partir del cuarto día desde el momento en que son expuestas al aire.

En películas delgadas de cobre desnudo la resistividad decrece al aumentar la temperatura de sustrato en el rango estudiado. En el caso de películas recubiertas con  $\text{TiO}$  el comportamiento no es monótono, observándose el mismo valor de resistividad en muestras con temperatura de sustrato ambiente y de  $180^{\circ}\text{C}$ .

En muestras con temperatura de sustrato de  $-190^{\circ}\text{C}$  el recubrimiento con  $\text{TiO}$  produce una caída en la resistividad mientras que cuando la temperatura de sustrato es de  $180^{\circ}\text{C}$  el recubrimiento produce un aumento de resistividad, ambos comparados a la resistividad de muestras sin recubrir. En muestras con temperatura de sustrato ambiente no se distingue la resistividad de la muestra recubierta de aquella sin recubrir.

En películas con temperatura de sustrato de  $-190^{\circ}\text{C}$  la resistividad es 5,4 veces la del cobre volumétrico en muestras sin recubrir y de 4,7 veces la resistividad del cobre volumétrico en muestras recubiertas.

En muestras sin recubrir el diámetro promedio de grano aumenta al aumentar la temperatura de sustrato en el rango estudiado. Fue posible obtener diámetros promedio de grano entre  $23\text{ nm}$  y  $120\text{ nm}$ .

# Bibliografía

- [1] R. Rosenberg, D.C. Edelstein, C.-K. Hu y K.P. Rodbell. Copper metallization for high performance silicon technology. *Annual Review of Materials Science*, 30, (2000).
- [2] International Technology Roadmap for Semiconductors. *Overall Roadmap Technology Characteristics*. ITRS, (2013).
- [3] W. Zhang, S.H. Brongersma, Z. Li, D. Li, O. Richard y K. Maex. Analysis of the size effect in electroplated fine copper wires and a realistic assessment to model copper resistivity. *Journal of Applied Physics*, 101(6):063703, (2007).
- [4] D. Josell, S.H. Brongersma y Z. Tokeil. Size-dependent resistivity in nanoscale interconnects. *Annual Review of Materials Research*, 39, (2009).
- [5] R. Henriquez, S. Cancino, A. Espinosa, M. Flores, T. Hoffmann, G. Kremer, J. G. Lisoni, L. Moraga, R. Morales, S. Oyarzún, M. A. Suarez, A. Zúñiga y R. C. Munoz. Electron grain boundary scattering and the resistivity of nanometric metallic structures. *Physical Review B*, 82:113409, Sep (2010).
- [6] R. Henriquez, L. Moraga, G. Kremer, M. Flores, A. Espinosa y R. C. Munoz. Size effects in thin gold films: Discrimination between electron-surface and electron-grain boundary scattering by measuring the Hall effect at 4k. *Applied Physics Letters*, 102(5):051608, (2013).
- [7] T. Sun, B. Yao, A. P. Warren, V. Kumar, S. Roberts, K. Barmak y K. R. Coffey. Classical size effect in oxide-encapsulated Cu thin films: Impact of grain boundaries versus surfaces on resistivity. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 26(4):605–609, (2008).
- [8] J. Li, J. W. Mayer y E. G. Colgan. Oxidation and protection in copper and copper alloy thin films. *Journal of Applied Physics*, 70(5):2820–2827, (1991).
- [9] R.A. Matula. Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 8(4):1147–1298, (1979).
- [10] L. Carbonell, C.M. Whelan, M. Kinsella y K. Maex. A thermal stability study of alkane and aromatic thiolate self-assembled monolayers on copper surfaces. *Superlattices and Microstructures*, 36(1):149–160, (2004).
- [11] C. M. Whelan, M. Kinsella, H. M. Ho y K. Maex. In-situ cleaning and passivation of

- oxidized Cu surfaces by alkanethiols and its application to wire bonding. *Journal of Electronic Materials*, 33(9):1005–1011, (2004).
- [12] D. F. Lim, S. K. Goulet, M. Bergkvist, J. Wei, K. C. Leong y C. S. Tana. Enhancing Cu-Cu diffusion bonding at low temperature via application of self-assembled monolayer passivation. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(10):H1057–H1061, (2011).
- [13] R. A. Zárate y V. M. Fuenzalida. Titanium monoxide ultra-thin coatings evaporated onto polycrystalline copper films. *Vacuum*, 76(1):13 – 17, (2004).
- [14] W. Lee, H. Cho, B. Cho, J. Kim, Y-S. Kim, W-G. Jung, H. Kwon, J. Lee, C. Lee, P. J. Reucroft y J. Lee. Effect of Mg content in Cu(Mg)/SiO<sub>2</sub> /Si multilayers on the resistivity after annealing in an oxygen ambient. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 18(6):2972–2977, (2000).
- [15] Z-C. Wu, Y-L. Liu y M-C. Chen. Passivation of copper films with magnesium doping using recoil ion implantation. *Thin Solid Films*, 358(1–2):180–186, (2000).
- [16] W.A. Lanford, P.J. Ding, W. Wang, S. Hymes y S.P. Muraka. Low-temperature passivation of copper by doping with Al or Mg. *Thin Solid Films*, 262(1–2):234–241, (1995).
- [17] P. Y. Zheng, R. P. Deng y D. Gall. Ni doping on Cu surfaces: Reduced copper resistivity. *Applied Physics Letters*, 105(13):131603, (2014).
- [18] M. Ohring. *Materials Science of Thin Films*. Academic Press, (2001).
- [19] H.-J. Butt, B. Capella y M. Kappl. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports*, 59(1):1–152, (2005).
- [20] M. M. Eisenstadt. *Introduction to Mechanical Properties of Materials*. The Macmillan Company, (1971).
- [21] J. Yeager y M. Hrusch-Tupta (eds). *Low Level Measurements: Precision DC Current, Voltage and Resistance Measurements*. Keithley Instruments, (1998).
- [22] *SR830 DSP Lock-in Amplifier. Operating Manual and Programming Reference*. Stanford Research System, (1995).
- [23] H. Dean Baker, E. A. Ryder y N. H. Baker. *Temperature Measurement in Engineering. Volume 1 - Deals with thermocouple techniques for measuring temperatures*. Omega Press, (1975).
- [24] J. M. E. Harper y K. P. Rodbell. Microstructure control in semiconductor metallization. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 15(4):763–779, (1997).
- [25] S. Lagrange, S.H. Brongersma, M. Judelewicz, A. Saerens, I. Vervoort, E. Richard, R. Palmans y K. Maex. Self-annealing characterization of electroplated copper films. *Microelectronic Engineering*, 50(1):449–457, (2000).

- [26] W.H. Teh, L.T. Koh, S.M. Chen, J. Xie, C.Y. Li y P.D. Foo. Study of microstructure and resistivity evolution for electroplated copper films at near-room temperature. *Microelectronics Journal*, 32(7):579–585, (2001).
- [27] E. V. Barnat, D. Nakagura, P-I. Wang, y T-M. Lu. Real time resistivity measurements during sputter deposition of ultrathin copper films. *Journal of Applied Physics*, 91(3):1667–1672, (2002).
- [28] W. Zhang, S.H. Brongersma, T. Clarysse, V. Terzieva, E. Rosseel, W. Vandervorst y K. Maex. Surface and grain boundary scattering studied in beveled polycrystalline thin copper films. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 22(4):1830–1833, (2004).
- [29] R. Henríquez. *Resistividad inducida por scattering electron-superficie rugosa y scattering electron borde de grano en películas delgadas de oro depositadas sobre mica*. Tesis de Doctorado. Universidad de Chile, (2010).
- [30] R. Henríquez, M. Flores, L. Moraga, G. Kremer, C. González-Fuentes y R.C. Munoz. Electron scattering at surfaces and grain boundaries in thin Au films. *Applied Surface Science*, 273:315–323, (2013).
- [31] T. Sun, B. Yao, A. P. Warren, K. Barmak, M. F. Toney, R. E. Peale y K. R. Coffey. Dominant role of grain boundary scattering in the resistivity of nanometric Cu films. *Physical Review B*, 79:041402, Jan (2009).
- [32] S. Bahamondes, S. Donoso, R. Henríquez, G. Kremer, R. Muñoz y M. Flores. Estudio topográfico de películas delgadas de oro sobre mica mediante evaporación por método físico. *Avances en Ciencia e Ingeniería*, 3(2):79–86, (2012).
- [33] L. C. Feldman y J. W. Mayer. *Fundamental of Surface and Thin Films Analysis*. Elsevier Science Publishing, (1986).
- [34] S. Tolansky. *Multiple-Beam Interference Microscopy of Metals*. Academic Press, (1970).
- [35] R. Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*. Cambridge University Press, (1994).
- [36] R. V. Stuart. *Vacuum Technology, Thin Films and Sputtering*. Academic Press, (1983).
- [37] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben y J. Chastain (ed.). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, (1992).
- [38] J. Venables. *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. Cambridge University Press, (2000).
- [39] P. Klapetek, D. Nečas y C. Anderson. *Gwyddion user guide*. (2004).

# Anexo A

## Principio de funcionamiento del Amplificador Sintonizado

En general un experimento que es alimentado con una señal sinusoidal de frecuencia fija tiene como respuesta una señal sinusoidal con cierta frecuencia. Para medir esta respuesta se puede utilizar un amplificador sintonizado el que necesita a su vez de una señal de referencia en cuya frecuencia mide la respuesta del experimento. El amplificador sintonizado multiplica ambas señales . Si se supone que la señal de respuesta del experimento es  $V_E \text{sen}(\omega_E t + \theta_E)$  y la señal de referencia es  $V_R \text{sen}(\omega_R t + \theta_R)$  la multiplicación de ambas sinusoides,  $V_S$  es:

$$V_S = V_E V_R \text{sen}(\omega_E t + \theta_E) \text{sen}(\omega_R t + \theta_R)$$

Trabajando las expresiones:

$$\begin{aligned}\cos(x + y) &= \cos(x) \cos(y) - \text{sen}(x) \text{sen}(y) \\ \cos(x - y) &= \cos(x) \cos(y) + \text{sen}(x) \text{sen}(y)\end{aligned}$$

Se llega a :

$$\begin{aligned}V_S &= \frac{V_E V_R}{2} (\cos [(\omega_R t + \theta_R) - (\omega_E t + \theta_E)] - \cos [(\omega_R t + \theta_R) + (\omega_E t + \theta_E)]) \\ &= \frac{V_E V_R}{2} (\cos [(\omega_R - \omega_E) t + \theta_R - \theta_E] - \cos [(\omega_R + \omega_E) t + \theta_R + \theta_E])\end{aligned}$$

en donde se pueden identificar dos señales sinusoidales, una cuya frecuencia es la suma de las frecuencias del experimento y de la referencia, y otra cuya frecuencia es la resta de ambas. Se se hace pasar esta resultante por un filtro pasa bajos que solo mide señales continuas, la salida será cero a menos que la frecuencia del experimento y de la referencia sean iguales. En este último caso la salida será:

$$V_S = \frac{V_E V_R}{2} \cos(\theta_R - \theta_E)$$

que es una señal continua proporcional a la amplitud de la señal de respuesta y al coseno de la diferencia de las fases de la señal de referencia y del experimento. Análogamente se puede multiplicar la señal de respuesta del experimento por una referencia desfasada en  $\pi/2$  con respecto a la referencia anterior. En este caso la salida será:

$$\begin{aligned}V_{S2} &= \frac{V_E V_R}{2} \cos\left((\theta_R - \theta_E) - \frac{\pi}{2}\right) \\ &= \frac{V_E V_R}{2} \operatorname{sen}(\theta_R - \theta_E)\end{aligned}$$

Si se hacen ambas operaciones se puede definir una salida como  $X$  (proporcional al coseno de la diferencia de fases) y la otra como  $Y$  (proporcional al seno de la diferencia de fases). Con ambas señales se puede definir una salida  $R$  como:

$$R = \sqrt{X^2 + Y^2}$$

en donde  $R$  es proporcional a la amplitud de la señal de respuesta del experimento pero no depende de la diferencia de las fases.



## Anexo B

# Método de interferometría de Tolansky

Si se considera el caso de un haz de luz monocromática incidiendo sobre un sistema formado por dos pantallas con un ángulo  $\theta$  entre ellas y se desprecian las desviaciones debido a refracción se tiene el caso de la Figura (B.1). En el punto  $O$  parte del haz se refleja y parte se transmite a la pantalla inferior. En la pantalla inferior gran parte del haz es reflejado. Se puede ver que la interferencia se dará en la recta definida por el punto  $P$  y perpendicular al plano de esta página.

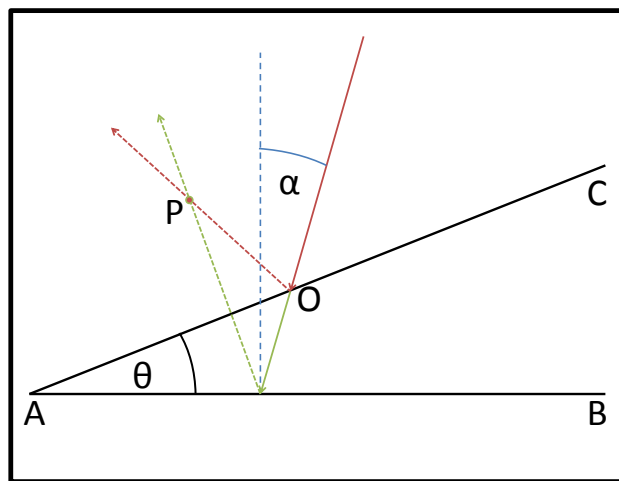


Figura B.1: Esquema del sistema de dos pantallas

Un poco de geometría lleva a ver que la distancia  $OP$  en la figura está dada por:

$$OP = \frac{2d \operatorname{sen}(\alpha)}{\operatorname{sen}(2\theta)},$$

donde  $d$  es la distancia más corta entre el punto  $O$  y el plano  $AB$ . De este cálculo se ve que si  $\alpha$  es cero, entonces el punto  $P$  coincide con el punto  $O$  teniéndose el caso de la Figura (B.2).

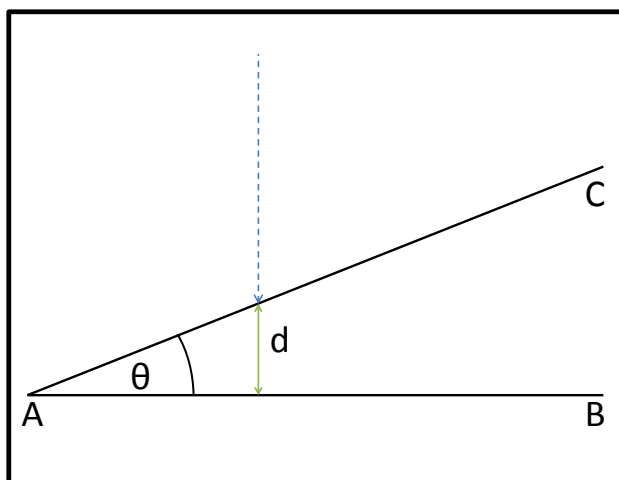


Figura B.2: Esquema del sistema de dos pantallas con  $\alpha=0$

Interesa ver el caso en que la interferencia en el punto  $P$  es destructiva. Esto se logra si la distancia  $d$  es un múltiplo entero de la mitad de la longitud de onda del haz,  $\lambda$ . Si se enfoca la pantalla que se encuentra en el plano  $AC$  se verán líneas de interferencia destructiva en los puntos que cumplen con la condición anterior. Este caso se indica en la Figura (B.3).

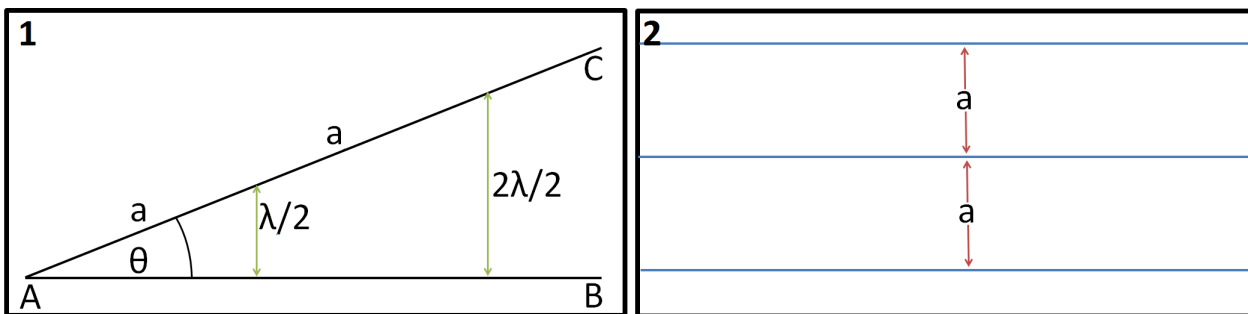


Figura B.3: 1: Esquema del sistema de dos pantallas con  $\alpha=0$ . 2: Patrón de interferencia esperado.

La distancia  $a$  es la distancia entre líneas de interferencia destructiva. Es directo ver que

$$a = \frac{\lambda}{2 \text{sen}(\theta)}.$$

Si en un punto arbitrario del plano  $AB$  se genera un escalón de espesor  $t$  tal que la interfaz queda contenida en el plano de esta página se tiene la situación indicada en la Figura (B.4). Por simplicidad se considera  $t < \lambda/2$ .

La distancia  $x$  es la distancia entre la línea de interferencia debido a la pantalla y la línea de interferencia debido al escalón. Se puede determinar la distancia  $x$  mediante la relación:

$$\frac{a}{\lambda/2} = \frac{a+x}{t + \lambda/2},$$

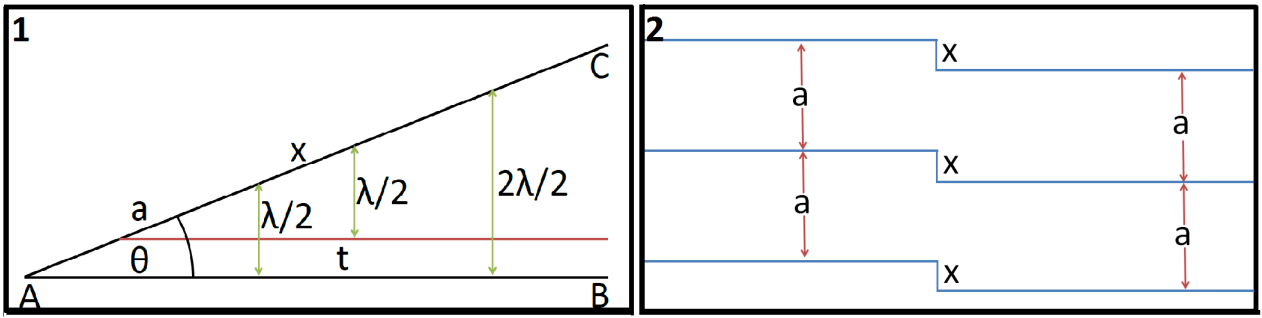


Figura B.4: 1: Esquema del sistema de dos pantallas con un escalón de espesor  $t$ . 2: Patrón de interferencia esperado.

de donde se obtiene:

$$x = \frac{2at}{\lambda}.$$

Si se mide la razón  $\frac{x}{a}$  en el patrón de interferencia se puede obtener el espesor, el que está dado por:

$$t = \frac{x \lambda}{a 2}$$

## Anexo C

# Procesamiento de imágenes utilizando el programa Gwyddion

Las imágenes obtenidas por AFM en modo contacto deben ser procesadas para su posterior análisis. El programa Gwyddion permite tratar las imágenes para su posterior análisis, así como hacer análisis de las imágenes obtenidas. En este caso se utilizó este programa solo para procesar las imágenes.

La Figura (C.1) muestra un ejemplo de imágenes sin procesar desplegadas por el programa.

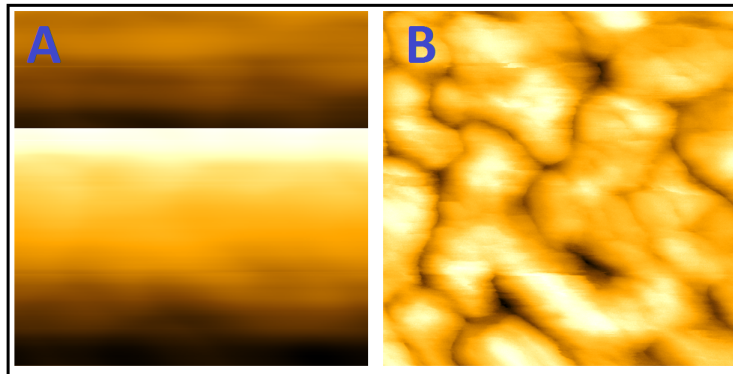


Figura C.1: Imágenes AFM sin procesar. A: Imagen topográfica, B: Fuerza Normal

Utilizando la opción “Level X or Y lines with polynomials” se obtienen las imágenes mostradas en la Figura (C.2). Esta opción ajusta cada línea vertical u horizontal con un polinomio de hasta tercer orden y luego resta el polinomio ajustado [39]. En este caso primero se ocupa esta opción con las líneas verticales y luego con las horizontales, con un polinomio de tercer orden en ambos casos.

Un mejor contraste de estas imágenes se obtiene utilizando la opción “Stretch color range to part of data”. Esta opción permite restringir la escala de colores desplegada a un cierto rango de valores. Todos los puntos cuyo valor sea menor al mínimo de este rango se despliegan

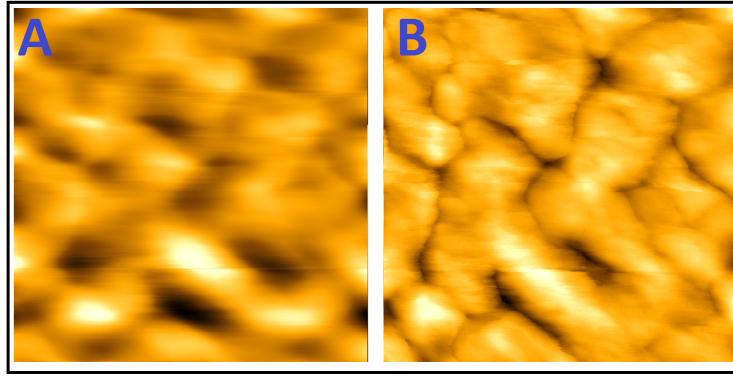


Figura C.2: Imágenes AFM con nivelación polinomial. A: Imagen topográfica, B: Fuerza Normal

con el color correspondiente al mínimo y todos los puntos cuyo valor sea mayor al máximo se despliegan con el color correspondiente al máximo. De esta forma se puede facilitar la identificación de granos para su medición. La Figura (C.3) muestra las imágenes obtenidas luego de aplicar este filtro.

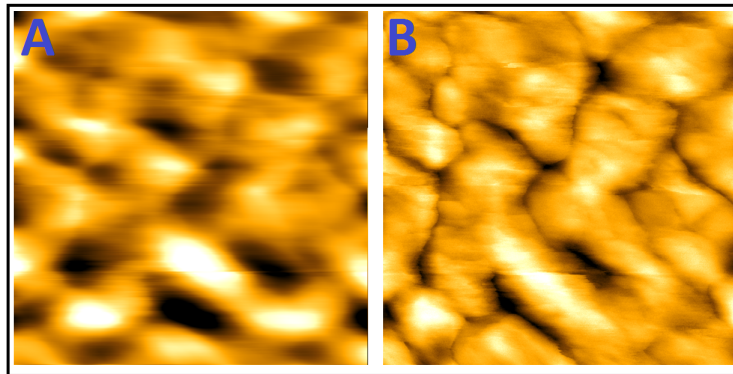


Figura C.3: Imágenes AFM con la escala de colores restringida. A: Imagen topográfica, B: Fuerza Normal

En el caso de las imágenes de la muestra con temperatura de sustrato ambiente se observó una distorsión en el costado de la imagen. Se cortaron estas imágenes, inicialmente de  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ , a un tamaño de  $400 \times 400 \text{ nm}^2$  y se siguió el procedimiento anteriormente descrito.

## Anexo D

# Determinación del diámetro de grano utilizando el programa ImageJ

Las imágenes obtenidas luego del procesamiento con el programa Gwyddion se abren con el programa ImageJ. Este programa permite medir el área asociada a cada grano. Para esto se debe ajustar la escala de medición que utilizará el programa. Esto se realiza accediendo al menú Analyze→Set Scale, desplegándose la ventana mostrada en la Figura (D.1). En esta ventana se hace la equivalencia entre una distancia conocida en pixeles, que se debe escribir en la opción “Distance in pixels” con una distancia conocida, en este caso en nanómetros y dada por la escala lateral de la imagen de AFM, la que debe ser anotada en la opción “Known distance”. Se puede hacer explícita la unidad de medida anotándola en la opción “Unit of length” y se puede establecer este factor de conversión para todas las imágenes analizadas seleccionando la opción “Global”.

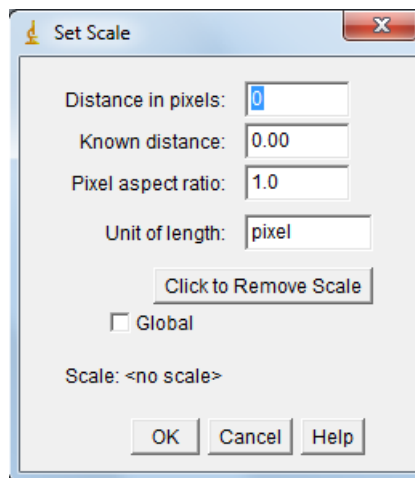


Figura D.1: Ventana de ajuste de escala lateral del programa ImageJ

El ajuste de la distancia permite medir el área contenida dentro de una curva. Para esto se debe presionar el botón “Freehand Selections” y dibujar el contorno del grano a medir (Figura D.2). Una vez seleccionado el grano a medir se presiona Ctrl+M o se accede al menú Analyze→Measure para realizar la medición.

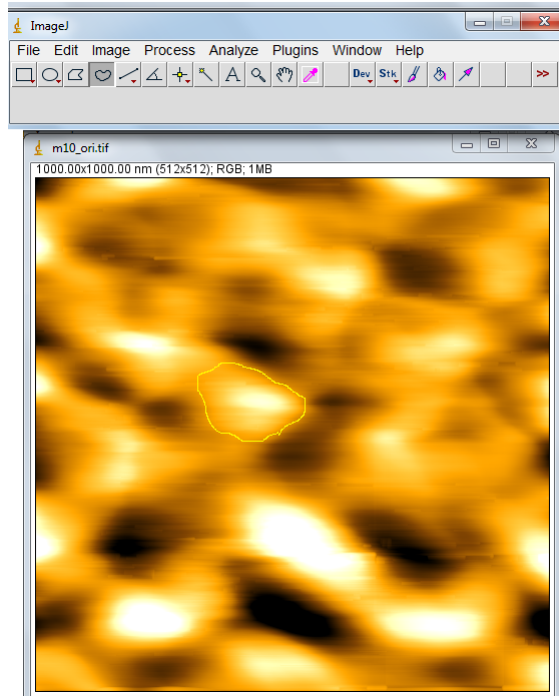


Figura D.2: Imagen AFM con el contorno del grano seleccionado

Por defecto el programa mide el área de la región seleccionada y el mínimo, máximo y promedio en escala de grises de la región seleccionada. El valor que interesa en este caso es el área medida. Las mediciones se almacenan en una tabla como la de la Figura (D.3).

 The image shows the "Results" window in ImageJ. It contains a table with the following data:
 

File	Edit	Font	Results		
	Area	Mean	Min	Max	
1	22205.353	169.238	111	243	

Figura D.3: Tabla con las mediciones realizadas por el programa ImageJ

Para evitar medir más de una vez el mismo grano se puede dibujar el contorno seleccionado. Para esto se puede presionar Ctrl+D o ir al menú Edit→Draw.

La tabla con las mediciones se puede copiar y pegar en un archivo para su posterior análisis. Otra opción es guardarla en formato .xls, para lo que se debe abrir la ventana con las mediciones y presionar Ctrl+S, o bien acceder al menú File→Save As, y seleccionar el destino en donde se guarde el archivo.

# Anexo E

## Planos del montaje implementado

Las representaciones y planos presentados en este apéndice fueron generados y provistos por Andrés Espinosa.

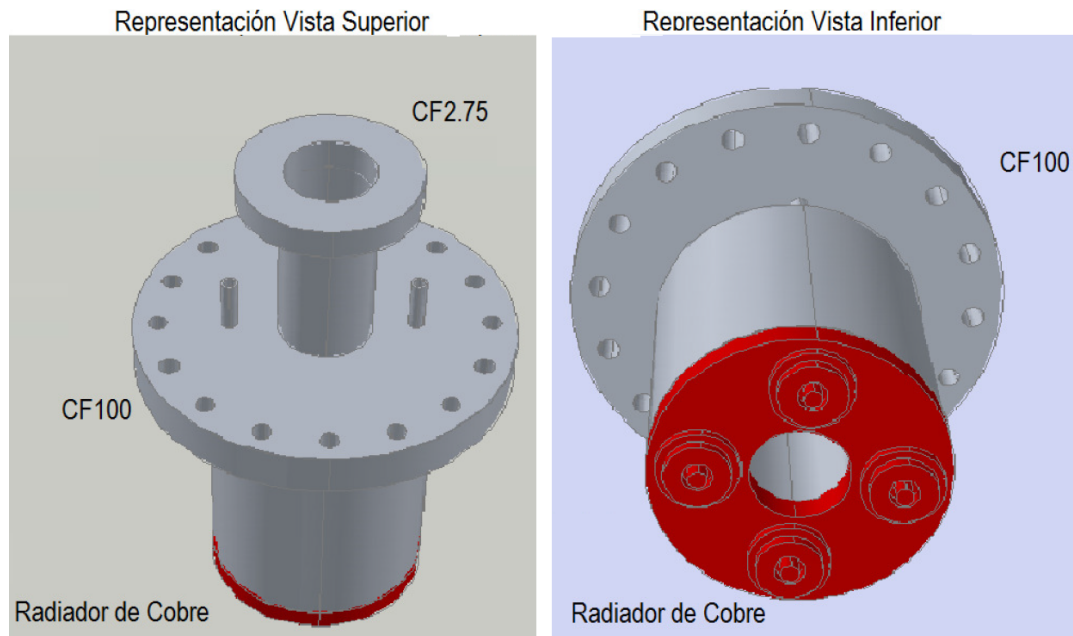


Figura E.1: Representaciones 3D del sistema compuesto por el contenedor de nitrógeno líquido y el radiador de cobre libre de oxígeno

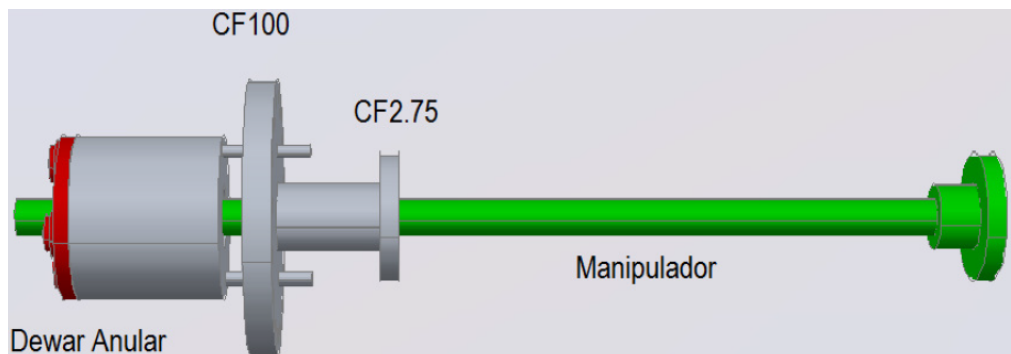
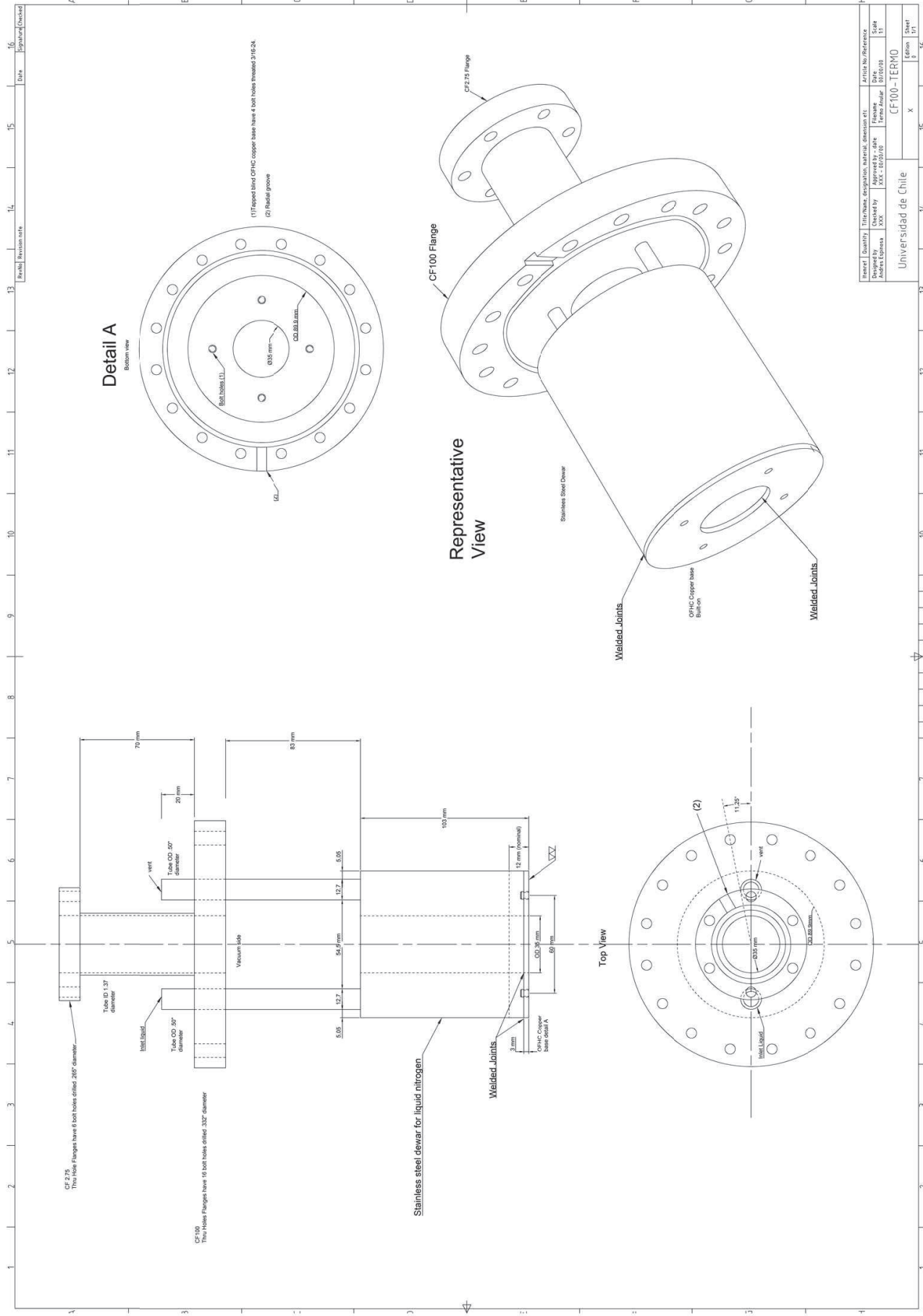


Figura E.2: Representación 3D del sistema compuesto por el contenedor de nitrógeno líquido y el soporte de acero





Rev. No.	Revision Note	Date	Approved/Checked
16			

**Detail A**  
Bottom view

**Representative View**

**Top View**

CF-27.75  
Thin Hole Flanges have 8 bolt holes drilled 28.5° diameter.

OPHC  
Thin Hole Flanges have 16 bolt holes drilled 33.2° diameter

Stainless steel dewar for liquid nitrogen

Welded Joints

Welded Joints

OPHC Copper base Built-on

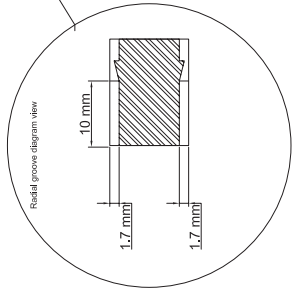
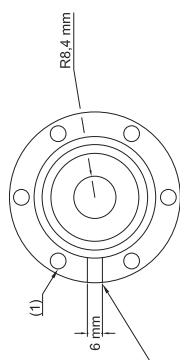
Welded Joints

(1) Tapped blind OPHC copper base have 4 bolt holes threaded 3/16-24.  
(2) Radial groove

Item Ref.	Quantity	Item Name, Description, Material, Dimension etc.	Article No/Reference
Designed by	Checked by	Approved by - date	File name
Andrés Espinosa	XXX	XXX - 03/03/00	TERMO-025
Scale			1:1
Edition			1/1
Universdad de Chile			CF700-TERMO
X			X
16			16

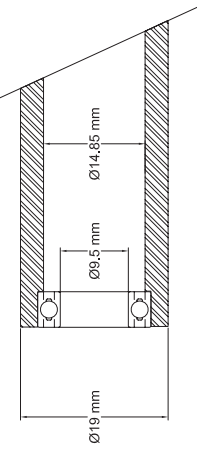
**Top View**

CF 2.75 Double-sided flange

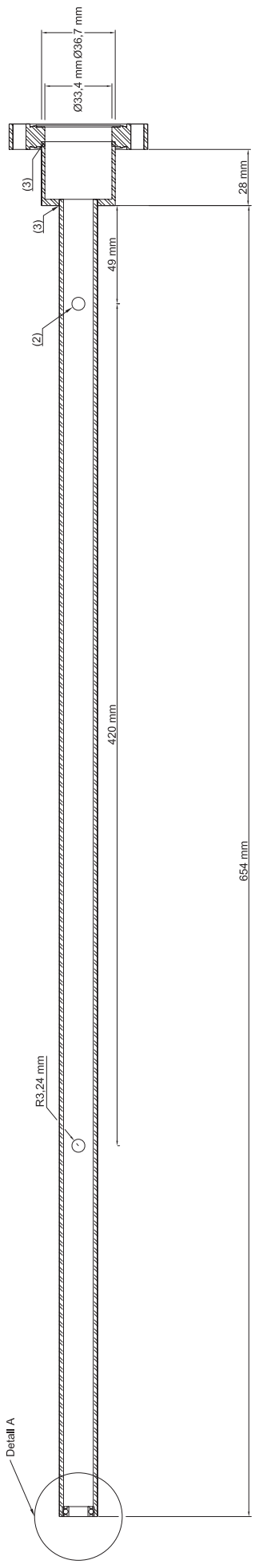


**Detail A**

Detail view of ball bearing mounting



CF 2.75 Double-sided flange



- (1) Thru Hole Flanges have 6 bolt holes drilled .265" diameter
- (2) Thru pumping holes
- (3) Welded Joints

Item#	Quantity	Title/Name, designation, material, dimension etc.	Article No./Reference
Designed by	Checked by	Approved by - date	Finish
Drawn by	Scale	Scale	Scale
Universid de Chile			Manipulator
1			1
8			8
9			9
10			10
11			11
12			12
13			13
14			14
15			15
16			16

# Anexo F

## Protocolo experimental utilizado en la fabricación de las muestras

### F.1. Preparación del sustrato

Se siguieron estos pasos en la preparación y montaje del sustrato. La manipulación tanto del sustrato como de la máscara de acero se realizó con pinzas plásticas:

1. Cortar la oblea de  $\text{SiO}_2$  de las dimensiones deseadas ( $10 \times 12 \text{ mm}$ ) utilizando un cortador de diamante.
2. Soplar el sustrato con nitrógeno para remover posibles restos de polvo.
3. Rociar el sustrato con etanol y soplarlo con nitrógeno antes de la evaporación del etanol para removerlo. Fijarse que no queden restos de etanol, de lo contrario repetir el proceso hasta que no queden restos.
4. Posicionar el sustrato sobre el portamuestras de cobre.
5. Si la muestra será utilizada para mediciones eléctricas posicionar la máscara de acero y fijar tanto la máscara como el sustrato con los pernos y golillas correspondientes. Si no, solo fijar el sustrato.

### F.2. Montaje del portamuestras

En la normalidad, el sistema de inserción de muestras debería estar en vacío, por lo que se toma esta condición como punto de partida:

1. Apagar la bomba turbomolecular. Esperar uno o dos minutos y apagar la bomba rotatoria de respaldo. Desatornillar la tapa de inserción de muestras (sin abrirla) y ventilar

inmediatamente con nitrógeno poniendo atención a no frenar la bomba turbomolecular de golpe.

2. Una vez alcanzada la presión ambiente, dejar de ventilar, abrir la tapa y montar el portamuestras de cobre en el "tenedor" que sujeta las muestras. La ranura que debe utilizarse para el enganche es la más lejana al sustrato.
3. Cerrar la tapa de inserción de muestras y atornillarla. Fijarse que la llave de ventilación con nitrógeno esté cerrada. De no ser así, cerrarla.
4. Encender la bomba rotatoria e inmediatamente encender la bomba turbomolecular.
5. Esperar entre 1,5 horas y 2 horas a que la presión en el brazo de inserción sea suficiente para operar las válvulas sin tener aumentos bruscos de presión.

### **F.3. Introducción del portamuestras**

Luego de seguir el protocolo de montaje del portamuestras, el brazo de inserción se encuentra en vacío y las válvulas pueden ser operadas. Para la introducción del portamuestras a la cámara de evaporación se siguen los siguientes pasos:

1. Abrir la válvula electroneumática desde el controlador de la bomba turbomolecular
2. Abrir la válvula que comunica el brazo de inserción de muestras con la cámara de evaporación.
3. Ingresar el brazo, operar los manipuladores angular y vertical y el brazo a fin de montar el portamuestras en el disco de acero con el sustrato hacia abajo. Retirar el brazo.
4. Cerrar la válvula que comunica el brazo de inserción de muestras con la cámara de evaporación.
5. Operar los manipuladores angular y vertical del sistema para poner en contacto el portamuestras con el intercambiador de calor.
6. Bajar la pantalla móvil.

### **F.4. Control de temperatura**

Una vez puesto en contacto el portamuestras con el intercambiador de calor se da inicio a la modificación de la temperatura, para esto:

#### F.4.1. Muestras con $T_S$ de 180°C

1. Enganchar el amperímetro de tenaza a una de las líneas de alimentación del horno calefactor.
2. Encender el amperímetro de tenaza y el lector de temperatura
3. Enchufar la línea de alimentación del horno calefactor al secundario del variac.
4. Enchufar el variac a la corriente eléctrica. Manipular el variac hasta alcanzar la corriente deseada (3 A en este caso).
5. Esperar a que la temperatura alcance los 170°C. Bajar la corriente hasta 2,7 A para estabilizar la temperatura.
6. Esperar a que la temperatura alcance los 180°C.

#### F.4.2. Muestras con $T_S$ de -190°C

1. Encender el lector de temperatura.
2. Llenar la trampa fría del sistema con nitrógeno líquido. Esta trampa se encuentra al costado de la cámara de evaporación (No confundir con el contenedor de nitrógeno líquido del montaje).
3. Esperar que estabilice la presión y llenar el contenedor de nitrógeno líquido.
4. Esperar a que la temperatura alcance los -190°C.

### F.5. Evaporación de las muestras

Al alcanzar la temperatura de sustrato deseada se da inicio a la evaporación. La evaporación del cobre y del TiO difieren en la temperatura de sustrato utilizada y en los valores de corriente utilizados para alcanzar la tasa de evaporación deseada. Además en el caso del TiO hay un par de pasos adicionales antes de comenzar la evaporación. Todos los pasos corresponden tanto al cobre como al TiO salvo en aquellos en donde se haga explícita la diferencia.

1. Abrir la línea de agua. Encender la fuente de poder del evaporador por haz de electrones. Encender el lector de la microbalanza de cristal de cuarzo.
2. Esperar un minuto y encender la emisión de electrones del evaporador. Tanto el voltaje como la corriente debieran estar en 0.
3. Fijarse que el crisol posicionado frente al filamento sea el del material deseado. De no

ser así posicionar el crisol correspondiente.

4. Fijarse que los parámetros introducidos en el lector de la microbalanza de cristal de cuarzo (densidad e impedancia acústica) sean los del material correspondiente. De no ser así introducir los del material deseado.
5. Ajustar el voltaje y la corriente para obtener la tasa de evaporación deseada.
6. En el caso del TiO, una vez alcanzada la tasa deseada, evaporar 3 o 4 *nm* de TiO, bajar la corriente, esperar que estabilice la presión y repetir el paso 5.
7. Levantar la pantalla móvil para dar inicio al depósito. Al mismo tiempo fijar en 0 la lectura de espesor en el lector de la microbalanza de cristal de cuarzo.
8. Una vez alcanzado el espesor deseado, bajar la pantalla móvil.
9. Bajar la corriente y el voltaje a 0.
10. Apagar la emisión de electrones. Apagar el lector de la microbalanza de cristal de cuarzo.
11. Esperar un minuto y apagar la fuente de poder del evaporador por haz de electrones.
12. Cerrar la línea de agua.

## F.6. Retorno a temperatura ambiente

Una vez preparada la muestra, se debe retornar el sistema a temperatura ambiente. Nuevamente se distinguen los casos dependiendo de la temperatura de sustrato.

### F.6.1. Muestras con $T_S$ de 180°C

1. Bajar la corriente a 1,5 *A* para evitar una bajada brusca de temperatura
2. Esperar una hora y bajar la corriente a 0.
3. Desenchufar el variac.
4. Desenchufar la línea de alimentación del horno desde el secundario del variac.
5. Apagar el lector de temperatura y el amperímetro de tenaza.
6. Cerrar la válvula electroneumática desde el controlador de la bomba turbomolecular.
7. Esperar a que el sistema vuelva a temperatura ambiente (típicamente durante la noche).

## F.6.2. Muestras con $T_S$ de $-190^\circ\text{C}$

1. Apagar el lector de temperatura
2. Esperar a que el sistema vuelva a temperatura ambiente (típicamente durante la noche).

## F.7. Retiro de las muestras

Una vez que las muestras están a temperatura ambiente pueden ser retiradas, para esto:

1. Levantar la pantalla móvil.
2. Operar los manipuladores vertical y angular para posicionar la muestra frente al brazo de inserción.
3. Abrir la válvula electroneumática desde el controlador de la bomba turbomolecular (en caso de que esté cerrada luego de una evaporación con alta temperatura de sustrato).
4. Abrir la válvula que conecta el brazo con la cámara de evaporación.
5. Operar el brazo y lo manipuladores vertical y angular para desmontar el portamuestras desde el disco de acero.
6. En caso de querer transferir la muestra al sistema de XPS seguir el protocolo correspondiente. En caso contrario, retirar el brazo con el portamuestras.
7. Cerrar la válvula que conecta el brazo con la cámara de evaporación.
8. Apagar la bomba turbomolecular desde su controlador. Al hacer esto se cerrará la válvula electroneumática.
9. Esperar uno o dos minutos y apagar la bomba rotatoria de respaldo. Desatornillar la tapa de inserción de muestras (sin abrirla) y ventilar inmediatamente con nitrógeno poniendo atención a no frenar la bomba turbomolecular de golpe.
10. Una vez alcanzada la presión ambiente dejar de ventilar (cerrar la llave de ventilación) y abrir la tapa.
11. Desmontar el portamuestras desde el "tenedor".
12. Desmontar la máscara de acero (si es que se montó) y la muestra desde el portamuestras, manipulando tanto la máscara como la muestra con pinzas plásticas.
13. Cerrar la tapa del brazo de inserción de muestras y dejar en vacío siguiendo los pasos 3 y 4 del protocolo de montaje del portamuestras.

# Anexo G

## Presentaciones a congresos relacionadas con esta tesis

- 1: **N. Alarcón-Reyes**, M. Morales, M. Flores y R. Muñoz, Diciembre de 2013, *Resistividad eléctrica de películas delgadas de cobre recubiertas con TiO*, VI Escuela de Nanoestructuras, Valparaíso, Chile. Poster.
- 2: **N. Alarcón-Reyes**, A. Espinosa, M. Flores y R. Muñoz, Septiembre de 2014, *Resistividad eléctrica de películas delgadas de cobre recubiertas con TiO*, III Congreso Nacional de Nanotecnología, Puerto Varas, Chile. Poster.
- 3: **N. Alarcón-Reyes**, M. Flores y R. Muñoz, Noviembre de 2014, *Influencia de la temperatura de sustrato en las características eléctricas y topográficas de películas delgadas de cobre*, XIX Simposio Chileno de Física, Concepción, Chile. Poster.