



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

# OXIDACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE COBRE RECUBIERTAS CON 1-DODECANOTIOL

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

SEBASTIÁN ANDRÉS DONOSO CONTRERAS

PROFESOR GUÍA:  
MARCOS FLORES CARRASCO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
GONZALO GUTIÉRREZ GALLARDO  
ISADORA BERLANGA MORA  
ULRICH VOLKMANN

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por CONICYT

SANTIAGO DE CHILE  
2015

# RESUMEN

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL

TITULO DE: Magíster en Ciencias, mención Física.

POR: Sebastián Andrés Donoso Contreras

FECHA: 01/06/2015

PROFESOR GUÍA: Marcos Flores Carrasco

## OXIDACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE COBRE RECUBIERTAS CON 1-DODECANOTIOL

En esta tesis se estudian los procesos de oxidación de películas delgadas de cobre desnudas y recubiertas con 1-dodecanotiol. Mediante microscopía de efecto túnel y microscopía de fuerza atómica se estudió la morfología de estos sistemas, y con espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos X y método de cuatro contactos se estudió la evolución de la oxidación superficial.

Se observó que el método de fase líquida para la preparación de muestras, en el rango entre un minuto y un día, genera una monocapa auto-ensamblada (SAM) de 1-dodecanotiol bien empaquetada sobre la superficie. La SAM molecular es un buen protector de la corrosión porque inhibe la oxidación de la superficie, sin embargo, al cabo de varias semanas también sufre un proceso de oxidación que deteriora su calidad protectora. Además se observó que las características morfológicas de las muestras sí afectan la oxidación superficial. Concluyendo, para obtener mejor protección a la oxidación superficial, las películas delgadas de cobre deben ser de amplios granos con extensas terrazas, para así favorecer el empaquetamiento y buen ordenamiento de la SAM molecular.

“En vista que no puedo elegir un tema especialmente útil o agradable, ya que los hombres que nacieron antes que yo han acaparado todos los temas útiles y necesarios ... me contentaré con lo que los demás ya han visto y rechazado por su escasa relevancia..”

Leonardo da Vinci

“Solo el amor con su ciencia nos vuelve tan inocentes.”

Violeta Parra

## AGRADECIMIENTOS

Te agradezco a ti querido lector por darle vida a estas páginas, sin ti, este sería un manuscrito muerto y olvidado como tantos otros llenándose de polvo en una biblioteca.

No puedo dejar de agradecer a mi profesor guía Marcos Flores, quien ha tenido mucha paciencia para aguantarme, mucho coraje para afrontar el desafío de trabajar conmigo y quien me ha enseñado el arte del trabajo en el laboratorio, pero por sobre todo, agradezco encontrar un hombre del que puedo aprender y ser un leal amigo. También agradezco a los profesores de la comisión por aceptar la invitación a ser parte de esta y en especial a Isadora Berlanga porque sus correcciones hicieron de este un mejor manuscrito.

Es evidente que sin mis padres yo no existiría, también es evidente la marca de ellos en mí, ese fuerte ahínco sobre la educación y la importancia de ella para poder desenvolverme de forma eficiente y satisfecha en la vida. Veo también evidente que sin ellos no sería nada, eso no es obvio, solo podemos decirlo quienes hemos tenido la fortuna de contar con padres siempre presentes, cariñosos, severos y atentos a nuestros devenires. Por fortuna, mis padres tuvieron tres hijos, por lo tanto tengo dos hermanos: José Manuel y Paz. De los cuales guardo excelentes recuerdos de mi infancia. Como hijo menor, tengo presente su protección y auxilio cuando lo requerí y ellos estuvieron. Ahora, disfruto de ser cuñado y tío de hermosas criaturas que ellos crían con infinito amor. Sin embargo, la unidad de esta familia se debe en particular a su matriarca, mi abuelita Ester Salgado, ella ha sembrado en buena tierra y ha sabido cuidar esta siembra para que nos podamos desarrollar y crecer de la mejor manera. Tengo cuatro tíos: Manuel, Marcelo, Juan y Luis y dos tías Viviana y Beatriz Chechi, haré mención particular a la última aunque haya muerto, pues me permitió ver la felicidad de la vida en lo sencillo y no necesitar motivos para ser feliz. La vida es más simple de lo que parece y una sonrisa es el mejor camino para solucionar los entuertos.

El hombre más sabio que he conocido en toda mi vida no sabía leer ni escribir. Estas son las palabras iniciales del discurso de aceptación del Nobel de José Saramago y me representan completamente cuando pienso en Noelia Hueicha, mi nana, me acompañó desde el momento de mi nacimiento hasta la mayoría de edad. Quien me fue a buscar al jardín infantil y quien me recibía cada tarde al llegar del colegio. A quien pude acompañar en su féretro cuando un cáncer acabó con su vida.

También está la familia que uno escoge, referenciando a mi gran amigo Erick Burgos, quien saca una sonrisa por el simple hecho de recordarlo, sus sabias palabras, ese tiempo que nos dábamos para escudriñar cosas nimias como de vital importancia, es un arcoiris en el pasado difícil de distinguir para el futuro. Junto a él hay otro grande; Henry Fernández, de palabras precisas, comentarios acertados, trabajo competente y gran sabiduría, un respaldo a la hora de tomar una decisión.

La vida da muchas vueltas, y en todos esos vaivenes hay nombres constantemente presentes, ese zumbido que sin ser del día a día, nos acompaña como un fiel aliado. Pienso en mis dos amigos del colegio, Manuel Martín Salgado y Felipe Rojas, a quienes conocí cuando tenía 4 y 6 años, respectivamente. Con quienes hemos desentrañado la ciencia y la filosofía intentando encontrarnos a nosotros mismos. Desde la entrada a la universidad, también me ha acompañado otro amigo de la vida, César Ortiz, de una mirada tan distinta a la mía que el simple hecho de encontrarnos nos enriquece a ambos.

Hay un compañero de mi trayectoria en la investigación científica, Sebastián Bahamondes, aprendimos juntos el teje maneje de las máquinas, conocimos juntos los entretelones de la ciencia, nos divertimos juntos tratando de aportar con nuestro granito de arena y nos

desencantamos juntos de toda esta maquinaria. Ahora nos une la amistad.

Siempre he agradecido a la vida por las mujeres que me han acompañado, en mi infancia fueron mi mamá, mi hermana y mi nana. Luego se sumaron mis parejas. Gracias a todas ellas por ser mis compañeras y en particular a Camila Hidalgo, por ser la alegría del día a día.

No puedo dejar de mencionar a los mecánicos del laboratorio, Andrés Espinosa, Christofer Pinochet y Ricardo Silva, sin ellos ningún experimento se podría llevar a cabo. A quienes fueron mis maestros cuando recién comenzaba en esto: Raúl Muñoz, German Kremer, Luis Moraga y Ricardo Henríquez. A quienes me han ayudado y apoyado a terminar este camino: Nicolás Alarcón, Antonio Ibáñez, Roberto Villarroel, Ítalo Moglia, Fernando Guzmán.

Debo mencionar a CONICYT por financiarme el programa de Magíster, también haré mención al deber que te exige de terminar el programa porque sin esa presión probablemente nunca hubiera llegado a término.

Seguro se me queda mucha gente en el tintero, pido disculpas a ellos y también a los que aparecen porque me quedo corto en su relevancia para haber logrado esta meta. Sin la ayuda de todas las personas que mencioné y las que omití, nada de esto hubiera sido posible. ¡Gracias totales!

# Tabla de contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Por qué cobre . . . . .	1
1.2. Monocapas auto ensambladas (SAMs) . . . . .	2
1.2.1. Definición . . . . .	3
1.2.2. Formación . . . . .	3
1.2.3. Estructura . . . . .	6
1.2.4. Técnicas de caracterización . . . . .	12
1.2.5. Aplicaciones . . . . .	15
1.3. Oxidación de metales . . . . .	16
1.4. Objetivos . . . . .	18
<b>2. Fabricación y caracterización de las muestras</b>	<b>19</b>
2.1. Fabricación de las muestras . . . . .	19
2.2. Microscopía de sonda de Barrido (SPM) . . . . .	22
2.2.1. STM . . . . .	25
2.2.2. AFM . . . . .	25
2.3. XPS . . . . .	26
2.4. Mediciones eléctricas . . . . .	31
<b>3. Resultados y análisis</b>	<b>33</b>

3.1. Microscopía de sonda de barrido (SPM) . . . . .	33
3.1.1. STM . . . . .	33
3.1.2. AFM . . . . .	39
3.2. XPS . . . . .	40
3.3. Mediciones eléctricas . . . . .	43
<b>4. Discusión</b>	<b>48</b>
4.1. Caracterización de las películas . . . . .	48
4.2. Empaquetamiento de la SAM . . . . .	51
4.3. Estado de oxidación . . . . .	53
<b>5. Conclusiones</b>	<b>57</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>58</b>



# Índice de tablas

1.1. Técnicas superficiales para la caracterización de SAMs. . . . .	14
2.1. $N_m/N_0$ es la razón de la densidad volumétrica de los átomos de cobre en el bulto de óxido, calculados desde la densidad ( $\rho$ ) de cada especie; $a$ es el espesor de una monocapa del material y $\lambda$ el camino libre inelástico. . . . .	29
3.1. Valores morfológicos característicos de las muestras a tasa de evaporación constante. $D$ : diámetro promedio de grano; $\Delta$ : desviación estándar de $D$ ; $d$ : diámetro promedio de terraza; $\delta$ : desviación estándar de $d$ ; $R_{1000}$ : rugosidad superficial promedio de imágenes de 1000 nm×1000 nm; $R_t$ : rugosidad superficial promedio sobre las terrazas. . . . .	34
3.2. Valores morfológicos característicos de las muestras a espesor constante. $D$ : diámetro promedio de grano; $\Delta$ : desviación estándar de $D$ ; $d$ : diámetro promedio de terraza; $\delta$ : desviación estándar de $d$ ; $R_{1000}$ : rugosidad superficial promedio de imágenes de 1000 nm×1000 nm; $R_t$ : rugosidad superficial promedio sobre las terrazas. . . . .	35
3.3. Valores de la rugosidad superficial rms de películas de DDT/Cu de 40 nm de espesor y tasa de evaporación de 1 nm/min para diferentes escalas de tamaño (1000 nm×1000 nm, 500 nm×500 nm y 250 nm×250 nm) y sobre las terrazas.	37

3.4. Valores característicos de una película de cobre desnuda analizada por AFM y de cobre recubierto usando el STM para distintos tiempos de exposición en condiciones ambientales; donde D corresponde al diámetro promedio de grano y $R_{1000}$ a la rugosidad superficial promedio a escala de $1000 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$ . . . . .	40
3.5. Resumen de la energía de ligadura para diferentes compuestos en los picos del Cu( $2p_{3/2}$ ), Cu Auger ,O1s. . . . .	40

# Índice de figuras

1.1. Esquema de un arreglo ordenado de alcanotioles, donde se muestran las tres partes constitutivas del alcanotiol, sobre un sustrato metálico . . . . .	6
1.2. Esquema de las moléculas más usadas en la obtención de SAMs. Para todas las cadenas se a usado $n = 10$ . (a)n-alcanotiol: $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ ; (b) $\alpha$ , $\omega$ -alcanoditiol: $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$ ; (c) $\omega$ -mercaptoalcanol: $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ ; (d) ácido carboxílico $\omega$ -mercaptoalcano: $\text{HS}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{COOH}$ ; (e) 4-metil-4'-mercaptobifenil (MMB): $\text{HS}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{CH}_3$ ; (f) 1,1'-dialquil-disulfuro: $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{CH}_3$ . . . . .	8
1.3. Esquema de los grados de libertad de la molécula de las SAMs descrito por los ángulos $\theta$ , $\beta$ y $\chi$ . . . . .	8
1.4. Espectro XPS de alta resolución de una SAM de nonanotiol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{SH}$ ) sobre Au(111), expuesto a condiciones ambientales durante 2 semanas. . . . .	9
1.5. Esquema de las diferentes fases en las que se organizan las moléculas para generar el ensamble. (i) fisisorción; (ii) formación de la monocapa con las cadenas acostadas; (iii) nucleación de la fase con las moléculas levantadas; (iv) fase con las moléculas levantadas completada formando la SAM . . . . .	10
1.6. (a) Esquema de la la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ . (b)-(d) Esquema de algunas configuraciones de la súper-red $c(4 \times 2)$ que forma, con las respectivas imágenes STM (e)-(g). El tamaño de las imágenes es de $4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$ . . . . .	11

1.7.	Esquema de una película policristalina de cobre recubierta por una molécula auto-ensamblada de 1-dodecanotiol con los defectos y sus posibles causas. . . .	12
1.8.	Esquema de las diferentes aplicaciones posibles utilizando SAMs. . . . .	16
1.9.	Niveles electrónicos del Cu, Cu <sub>2</sub> O y oxígeno: (a) antes que estén en equilibrio (b) después. . . . .	18
2.1.	Imagen del sistema de evaporación. . . . .	20
2.2.	Esquema de las etapas de preparación de la SAM molecular. . . . .	21
2.3.	(a) Imagen de la máscara y una moneda de \$10 para tener una referencia de la medida. (b) Esquema de la película con máscara y las medidas que posee. (c) Diagrama de las diferentes dimensiones. . . . .	22
2.4.	Fotografías del equipo SPM. Vista completa al sistema (izquierda) y acercamiento al sistema de medición (derecha), donde se observa una punta de AFM puesta frente a la muestra. . . . .	22
2.5.	(a) Imagen topográfica obtenida mediante técnica de STM; con su correspondiente (b) perfil de alturas; (c) histograma entregado por el <i>software</i> XSxM; y (d) selección de granos utilizando el <i>software</i> ImageJ de una imagen STM. . .	23
2.6.	Diagrama explicativo de cómo se mide el diámetro promedio de terraza utilizando perfiles de altura. . . . .	24
2.7.	Espectros XPS de alta resolución de (a) Cu 2p <sub>3/2</sub> , (b) Cu Auger, (c) O 1s y (d) S 2p, con el mejor ajuste hecho por curvas void, realizado por el <i>software</i> MultiPak, señalando a qué elemento corresponde cada curva. . . . .	27
2.8.	Fotografías del equipo XPS. Vista completa al sistema (izquierda) y acercamiento al sistema de medición (derecha), donde se observa la muestra puesta en ángulo rasante. . . . .	28

2.9. Espectros de alta resolución del oxígeno (izquierda) y del cobre 2p (derecha), para el primer ciclo de medición y para el trigésimo ciclo que corresponde a dos horas la irradiación de la muestra. . . . .	31
2.10. Esquema de la configuración de las mediciones de resistencia por el método de cuatro contactos. . . . .	32
3.1. Imágenes topográficas STM de películas de DDT/Cu manteniendo la tasa de evaporación constante (1 nm/min) y espesor de (a) 20 nm, (b) 40 nm, (c) 60 nm y (d) 80 nm. El área de las imágenes es de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ . . . . .	34
3.2. Imágenes topográficas STM de películas de DDT/Cu manteniendo el espesor evaporado (40 nm) y tasa de evaporación de (a) 1 nm/min, (b) 2 nm/min, (c) 5 nm/min y (d) 10 nm/min. El área de las imágenes es de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ . . . . .	34
3.3. (a)-(f) Imágenes topográficas STM de una películas de DDT/Cu para diferentes escalas de tamaño correspondientes a $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$ , $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ , $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ , $250 \text{ nm} \times 250 \text{ nm}$ , $125 \text{ nm} \times 125 \text{ nm}$ y $70 \text{ nm} \times 70 \text{ nm}$ , respectivamente. (g) Corresponde al perfil de alturas marcado en (f) y (h) al histograma de la imagen (f). . . . .	36
3.4. Imágenes topográficas STM de una películas de cobre recubierta de 1-dodecanotiol tomada en diferentes tiempos de exposición a condiciones de laboratorio; (a) mismo día de la fabricación, (b) una semana, (c) seis semanas. La película tiene un espesor de 40 nm y se utilizó una tasa de evaporación de 1 nm/min. El área de las imágenes es de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ . . . . .	36

3.5. (a) Imagen topográfica STM de una películas de DDT/Cu de 250 nm × 250 nm. (b)-(d) Espectroscopía de efecto túnel a la imagen completa, a las terrazas de los granos (cuadros verdes) y a los bordes de grano (cuadro azul), respectivamente. (e)-(g) Derivada de la corriente en función del voltaje <i>versus</i> voltaje de la espectroscopía correspondiente. . . . .	38
3.6. Imágenes topográficas AFM de una película de cobre tomada a diferentes tiempos de exposición al aire; (a) mismo día de la fabricación, (b) 2 semanas, (c) ocho semanas. La película tiene un espesor de 40 nm y se utilizó una tasa de evaporación de 1 nm/min. El área de las imágenes es de 1 μm × 1 μm. . . . .	39
3.7. Espectros de XPS de cobre recién evaporado, donde (a) muestra el espectro completo, (b), (c) y (d) espectros de alta resolución de Cu2p, Cu Auger y O1s, respectivamente. . . . .	41
3.8. Espectros de XPS de una película de cobre recubierta de DDT (40 nm de espesor, tasa de evaporación de 10 nm/min y 1 hora en solución) para distintos tiempos de exposición de la película a condiciones de laboratorio, donde (a) muestra los espectros completos; (b) - (e) muestra los espectros de alta resolución de Cu2p, Cu Auger, O1s y S2p, respectivamente. . . . .	45
3.9. Espectros de XPS de una película de cobre desnuda (40 nm de espesor y tasa de evaporación de 10 nm/min) para distintos tiempos de exposición de la película a condiciones de laboratorio, donde (a) muestra los espectros completos; (b), (c) y (d) muestra los espectros de alta resolución de Cu2p, Cu Auger y O1s, respectivamente. . . . .	46
3.10. Gráfico de la resistividad sobre el cristal <i>versus</i> tiempo de exposición al ambiente para muestras de cobre desnudas y recubiertas de 1-dodecanotiol. Con dos valores distintos para la tasa de evaporación . . . . .	47

4.1.	Gráficos de diámetro promedio de grano y de terraza versus (a) espesor y (b) tasa de evaporación con su respectiva desviación estándar, de películas de DDT/Cu. . . . .	49
4.2.	Gráfico de la razón porcentual promedio entre el diámetro de terraza y de grano para las muestras presentadas en las Tablas 3.1 y 3.2. . . . .	50
4.3.	Gráficos de (a) diámetro promedio de grano y (b) rugosidad rms sobre un área de 1000 nm × 1000 nm <i>versus</i> tiempo de exposición al ambiente, de una película de cobre desnudo (Cu) y recubierto con 1-dodecanotiol (DDT/Cu). . .	51
4.4.	Espectros de XPS de alta resolución de S2p de película de cobre de 40 nm de espesor, tasa de 1 nm/min, 1 h en solución y a) 1 min expuesta al aire y b) 4 meses expuesta al aire. . . . .	52
4.5.	Gráfico de la rugosidad superficial rms <i>versus</i> el tiempo en solución para películas de DDT/Cu de 40 nm de espesor y tasa de evaporación de 1 nm/min. La línea roja marca el promedio de la rugosidad superficial. . . . .	53
4.6.	Gráfico de espesor <i>versus</i> tiempo en condiciones de laboratorio para una película de cobre de 40 nm de espesor evaporada a una tasa de 1 nm/min; sin recubrimiento (izquierda) y recubierta con una SAM de 1-dodecanotiol (derecha) .	54
4.7.	Gráfico de espesor <i>versus</i> tiempo en condiciones ambientales para una película de cobre de 40 nm de espesor evaporada a una tasa de 10 nm/min; sin recubrimiento (izquierda) y recubierta con 1-dodecanotiol (derecha) . . . . .	55
4.8.	Gráficos del inverso del espesor en función del tiempo de exposición al aire y el ajuste con los mejores parámetros utilizando la ecuación (1.1) para películas de cobre de 40 nm de espesor y tasa de evaporación de (a) 1 nm/min, (b) 1 nm/min recubierto con DDT por 1 h, (c) 10 nm/min y (d) 10 nm/min recubierto con DDT por 1 h. . . . .	56

# Capítulo 1

## Introducción

En este capítulo se expondrán las motivaciones científicas para realizar esta investigación. Se explica por qué se eligió el cobre como material de estudio, cuál es el estado del arte de las monocapas auto-ensabladas de moléculas orgánicas sobre superficies metálicas y se da una breve descripción de la cinética de oxidación en metales. Finalmente se expondrán los objetivos de esta tesis.

### 1.1. Por qué cobre

En la industria de la microelectrónica hay una fuerte tendencia a la minuatización de los dispositivos electrónicos. El cobre juega un papel muy importante en la fabricación de estos dispositivos debido a su alta conductividad térmica y eléctrica, por ejemplo ha sido ampliamente utilizado como material de interconexión en la tecnología de circuitos integrados de escala ultra-larga (ULSI, Ultra-Large-Scale Integrated) [1–3]. Sin embargo, es un metal altamente reactivo en presencia de oxígeno, fenómeno que afecta de manera negativa las propiedades eléctricas y térmicas del material [4]. Una posibilidad para solucionar el problema de la oxidación superficial es depositar monocapas auto-ensabladas (SAMs, Self-Assembled Monolayers) sobre la superficie de cobre, generando un empaquetamiento denso de una monocapa molecular [5], las cuales son efectivas en inhibir la oxidación de la superficie del material [6–9].



## 1.2. Monocapas auto ensambladas (SAMs)

Las películas delgadas orgánicas han sido de gran interés para físicos y químicos en los últimos años. En sustratos sólidos, Blodgett fue el primero en estudiar la deposición de largas cadenas ácidas carboxílicas [10,11]. Posteriormente, una investigación sistemática sobre sistemas relacionados con SAMs fueron realizados por Zisman y colaboradores [12] y Blackman y Dewar [13]. En estos estudios, la estructura y los procesos moleculares se mantuvieron inexplorados debido a que no existían las técnicas apropiadas para su investigación, la atención recayó en las propiedades macroscópicas, como la tensión superficial. El primer estudio sobre SAMs propiamente tal, fue realizado por Nuzzo y Allara [14] sobre oro. Actualmente, en especial con las existentes técnicas de microscopía, se pone especial cuidado en la correlación entre las propiedades microscópicas y macroscópicas, por ejemplo, el cambio en la energía superficial debido al cambio en la estructura molecular. Además estos sistemas exhiben interesantes propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas, químicas, etc. que no son accesibles con materiales inorgánicos. Una de estas posibilidades es ajustar las propiedades de los materiales a través de un cambio selectivo en alguna parte de la molécula, dejando el resto de la molécula inalterado, por ejemplo, el cambio de una superficie hidrofóbica a hidrofílica cambiando solo el grupo terminal de la molécula de  $\text{CH}_3$  a  $\text{OH}$  [15].

Las superficies desnudas de metales y óxidos metálicos tienden a adsorber materiales orgánicos rápidamente pues los adsorbatos disminuyen la energía libre de la interfase entre el metal u óxido metálico y el ambiente [16]. Los materiales orgánicos pueden actuar como una barrera física o electroestática contra la corrosión, disminuyendo la reactividad de los átomos superficiales o actuando como película aislante eléctricamente.

### 1.2.1. Definición

Una SAM es una monocapa autoensamblada de moléculas altamente ordenada y con un empaquetamiento compacto depositada sobre una superficie (Au, silicatos, polímeros, etc.). La selección adecuada de los precursores y del sustrato pueden dar lugar a la adhesión ordenada de los precursores (quimisorción). Las SAMs son la forma más elemental de película delgada orgánica, es cómo la naturaleza hace máquinas moleculares [17]. Las SAMs más estudiadas son los alcanotioles y los ditioles depositados sobre oro porque son sencillos de preparar y son estables. Son adecuados para el estudio en nanociencia y nanotecnología porque:

- son fáciles de preparar.
- son componentes cruciales para la estabilidad y para adicionar funcionamientos a la formación de objetos a la escala nanométrica.
- ellos vinculan estructuras a nivel molecular con los fenómenos de interfaz macroscópico, como la mojabilidad, adhesión y fricción.

### 1.2.2. Formación

En esta subsección se discutirán algunos tópicos importantes sobre los protocolos de preparación de SAMs y cuales son las variables a considerar en cada metodología.

#### **Tipos de sustratos**

El criterio más importante para seleccionar el tipo de sustrato a utilizar y la metodología de preparación es la aplicación por la cual la SAM es utilizada, también hay que tomar en consideración las técnicas de caracterización que se utilizarán.

El sustato más utilizado corresponde a películas metálicas policristalinas sobre un material aislante y atómicamente plano, por su fácil preparación, generalmente a través de evaporación por método físico o electrodeposición. Existe un gran rango de metales utilizados, el más popular corresponde a oro, también se han estudiado plata, cobre, paladio, platino, níquel y algunas aleaciones. La morfología de los granos de películas delgadas se modifica con respecto a varios parámetros. Lo primero es tener un material donde se deposite el sustrato, las superficies más utilizadas son mica moscovita, silicio y vidrio. Otro parámetro es la temperatura a la cual se encuentra el sustrato al momento de la evaporación; a mayor temperatura los granos tienen un mayor tamaño y también se modifica la rugosidad de la superficie, además se puede cambiar el tamaño de grano haciendo un recocido a las muestras.

Las películas de cobre presentan un crecimiento policristalino cúbico centrado en las caras con crecimiento preferencial en la dirección (111), aunque también hay crecimiento en la dirección (200) [18]. Por lo tanto, hay un arreglo hexagonal de los átomos en la superficie [19].

### **Protocolo de preparación de las SAMs**

Existen dos metodologías para la preparación de las SAMs, la deposición en fase líquida y en fase vapor.

La deposición desde fase líquida consiste en introducir el sustrato sobre el que se quiere realizar el crecimiento en una disolución de las moléculas orgánicas que quieres obtener la SAM en un determinado disolvente (etanol, metanol, hexano, etc). Una vez hecho esto, se producen dos etapas diferenciadas de crecimiento de la monocapa; la etapa inicial en la que se produce una rápida adsorción de las moléculas en la superficie que da lugar a un autoensamblamiento de gran parte de la película en pocos segundos; una segunda etapa en la cual ocurre una lenta densificación del empaquetamiento y un reordenamiento molecular, el cual

dura varias horas [20]. Algunos parámetros tienen efectos sobre la estructura y propiedades de las SAMs que son poco conocidos, como el tiempo de inmersión, la concentración de adsorbatos, el solvente utilizado y la temperatura de la solución.

Una baja concentración de moléculas en solución requiere largos tiempos de inmersión [21]. La mínima concentración para formar una densa monocapa es  $\sim 1\mu\text{M}$ , esto en la práctica significa que SAMs formadas por inmersión de una semana o más con concentraciones de  $1\mu\text{M}$  no exhiben las mismas propiedades físicas que aquellos formados con mayores concentraciones [22]. La temperatura también juega un rol importante porque afecta al tamaño de los dominios moleculares y al número de islas de vacancia en la superficie [23]. Generalmente a temperatura ambiente se dan las condiciones para generar el ensamblamiento, pero para cadenas largas (mayores a 30 carbonos) se hace recomendable tener la solución a  $55\text{ }^\circ\text{C}$  aproximadamente, porque esto mejora la formación de las SAMs generando un mayor empaquetamiento de la película [24]. La temperatura de desorción de las moléculas está entre  $70$  y  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

El solvente tiene un rol fundamental en la cinética de formación de las SAMs [25]. En esta tesis se utilizó etanol por su relativo bajo costo, disponibilidad de alta pureza, baja toxicidad y baja tendencia a incorporarse en las SAMs [22]. El etanol es el solvente más utilizado pero existen otros como isopropanol y tolueno, Denayer y colaboradores compararon varios solventes y concluyeron que el isopropanol y el etanol son los únicos que muestran una alta densidad y una baja acumulación de contaminantes [26]. Además en nuestro laboratorio se ha encontrado que el uso de isopropanol en la fabricación de SAMs es mejor que el etanol para inhibir la oxidación de la superficie del cobre [27].

La otra técnica para la preparación de las SAMs es deposición desde fase vapor. Consiste

en evaporar las moléculas en vacío a una temperatura que puede alcanzar los 100 °C [5], lo cual depende del tipo de molécula que conforma la SAM. La formación desde fase vapor permite el estudio de las primeras etapas en la cinética de ensamblamiento de las moléculas y provee un método para preparar estructuras ordenadas de cobertura bajo la monocapa. Además esta técnica es particularmente idónea para realizar mediciones *in situ* de las SAMs en condiciones de alto vacío [28], garantizando una baja contaminación de la superficie.

### 1.2.3. Estructura

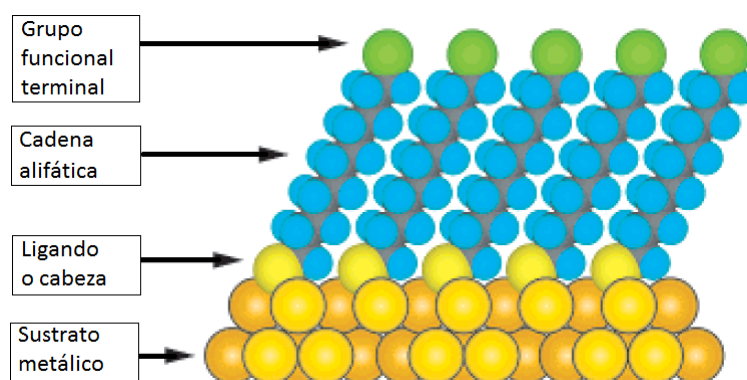


Figura 1.1: Esquema de un arreglo ordenado de alcanotioles, donde se muestran las tres partes constitutivas del alcanotiol, sobre un sustrato metálico

Para entender la estructura de las SAMs, vamos a comenzar por explicar las componentes de una sola molécula, como se observa en la Figura 1.1 [20]. Se compone de tres partes: la parte que se enlaza a la superficie metálica es la cabeza o ligando, la cual está constituida por un tiol (SH), entonces el azufre se enlaza químicamente con el sustrato metálico. A continuación viene la cadena alifática, la cual consiste en enlaces de carbono, si la cadena tiene enlaces simples entre los carbonos se llaman alcanos y se nombran por la cantidad de átomos de carbono que posee, también pueden estar constituidas por ciclos de benceno, formando cadenas aromáticas (Figura 1.2(e)). El largo de la cadena es muy importante para el orden

y estabilidad de la SAM, para alcanotioles en oro con más de 11 carbonos, la monocapa es densamente empaquetada y cristalina [29], a medida que la cadena decrece, la estructura se va desordenando con menor empaquetamiento y cobertura; para el efecto inhibitorio de la oxidación, cuanto más larga sea la cadena, mejor funciona [6]. La fuerza que existe entre ellas es del tipo Van der Waals, formando una efectiva barrera dieléctrica [29], donde la capacitancia (pensando que la SAM es un dieléctrico entre el metal y la solución electroquímica) debiera decrecer a medida que el espesor de la SAM aumenta [24]. Por último está el grupo terminal, el cual es muy importante ya que funcionaliza la superficie. Existe el grupo metil ( $\text{CH}_3$ ) (Figura 1.2(a)); también puede ser otro tiol HS (llamado ditiol) Figura 1.2(b), la cual es útil en el enlace de iones metálicos y nanopartículas con las SAMs [15]; otra posibilidad es el grupo terminal OH (Figura 1.2(c)) o COOH (Figura 1.2(d)), los cuales dejan la superficie hidrofílica con buenas propiedades para enlazarse a iones metálicos y proteínas [30]. En conclusión, las propiedades de la superficie pueden ser ajustadas dependiendo del grupo terminal. En esta tesis se trabajó con el grupo metil ( $\text{CH}_3$ ) (Figura 1.2(a)), el cual es hidrofóbico, metalofóbico y altamente no adherente [31], es decir, es inerte al medio ambiente. Una lista de las moléculas más usadas se presenta en la Figura 1.2 [15].

Existen distintos grados de libertad de la molécula, los cuales están definidos por diferentes ángulos de orientación de la molécula con respecto al sustrato (Figura 1.3 [5]). El ángulo  $\theta$  se define como el ángulo entre la cadena alifática y la dirección normal a la superficie, para el caso de alcanotioles corresponde a  $16^\circ$  y  $30^\circ$  para el cobre y el oro, respectivamente [24]. El ángulo de torsión  $\beta$  describe la rotación del plano del enlace C-C-C con respecto al plano de la superficie normal y la cola inclinada. Finalmente,  $\chi$  corresponde al ángulo azimutal y se define por la dirección de la proyección de la cadena sobre la superficie con respecto a la dirección del vecino más cercano [5].

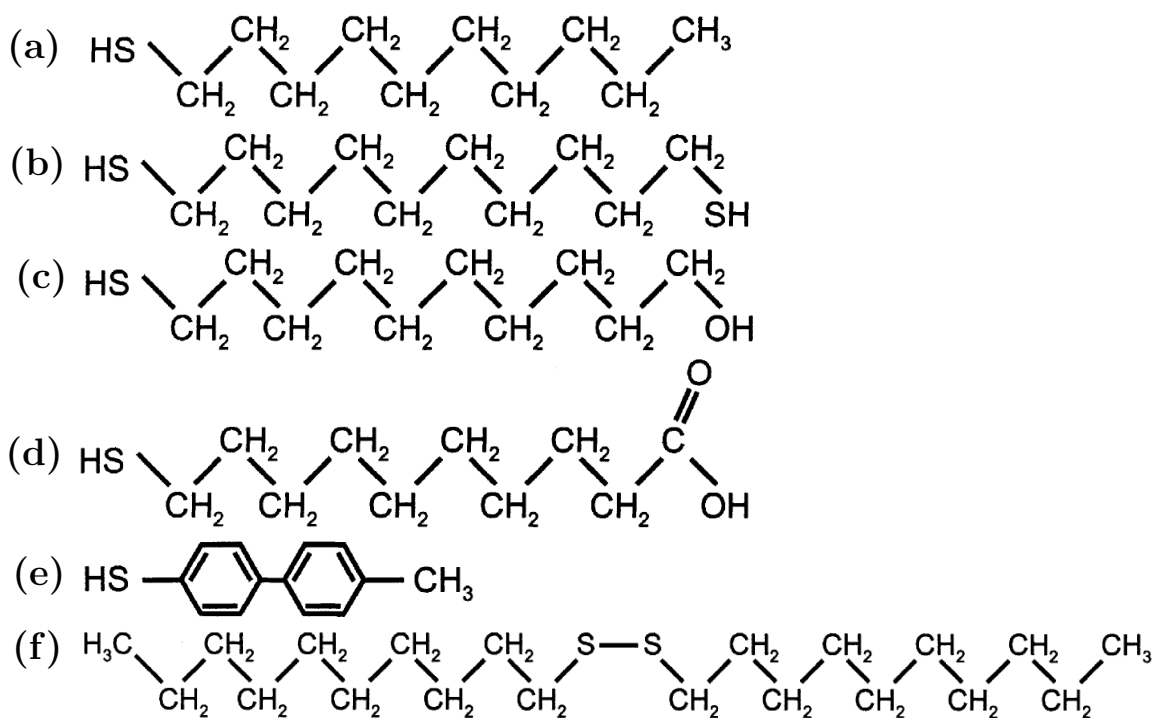


Figura 1.2: Esquema de las moléculas más usadas en la obtención de SAMs. Para todas las cadenas se a usado  $n = 10$ . (a)  $n$ -alcanotiol:  $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ ; (b)  $\alpha, \omega$ -alcanoditio:  $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$ ; (c)  $\omega$ -mercaptoalcano:  $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ ; (d) ácido carboxílico  $\omega$ -mercaptoalcano:  $\text{HS}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{COOH}$ ; (e) 4-metil-4'-mercaptobifenil (MMB):  $\text{HS}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{CH}_3$ ; (f) 1,1'-dialquil-disulfuro:  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{CH}_3$ .

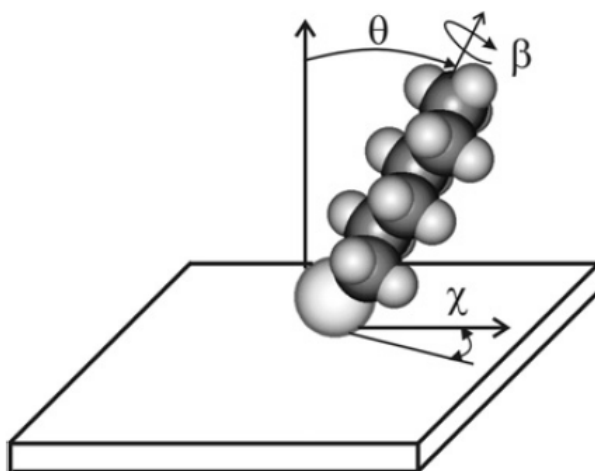


Figura 1.3: Esquema de los grados de libertad de la molécula de las SAMs descrito por los ángulos  $\theta$ ,  $\beta$  y  $\chi$ .

Para estudiar cómo las moléculas se enlazan a la superficie una técnica fundamental es XPS. En la Figura 1.4 [32] se muestra un espectro de alta resolución de la señal 2p de azufre (S2p) de una SAM de nonanotiol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{SH}$ ) sobre un superficie de oro orientada en la dirección (111) (Au(111)), expuesto al aire por dos semanas. Los puntos experimentales que conforman el espectro ajustados por la línea negra corresponden a una convolución de dobletes (líneas de colores) con razón de área 1:2 entre el pico  $p_{1/2}$  y el  $p_{3/2}$ , y la separación entre ellos es constante y corresponde a 1,18 eV. La línea verde (161 eV), corresponde a azufre diluido por degradación de la capa autoensamblada o a azufre asociado a impurezas presentes en los tioles. La línea roja (162 eV) corresponde al azufre enlazado quimisorbido en el metal a través de un enlace tiolado, esta señal cuando es intensa indica una buena calidad de la SAM. La línea azul (163,5 eV) indica que hay azufre libre o no enlazado en la superficie. La existencia de un pico con energía de ligadura mayor a 166 eV indica una oxidación del azufre (línea morada y línea celeste).

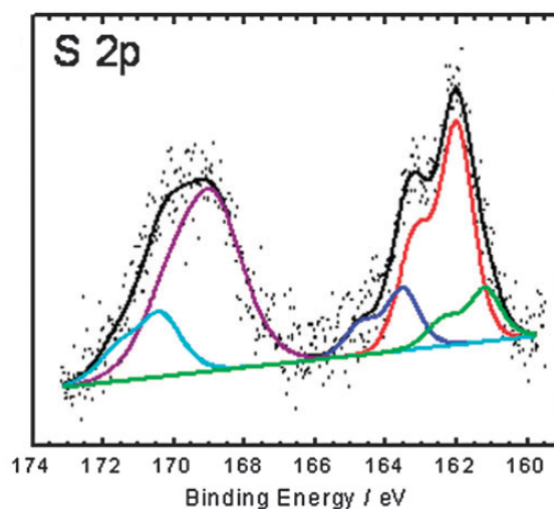


Figura 1.4: Espectro XPS de alta resolución de una SAM de nonanotiol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{SH}$ ) sobre Au(111), expuesto a condiciones ambientales durante 2 semanas.

Las fuerzas que compiten para determinar la estructura de la SAM son tres: (i) interacciones entre la cabeza o ligando y la superficie del sustrato, (ii) fuerzas entre las cadenas de



las moléculas y (iii) interacciones entre las cadenas con la cabeza o ligando. El balance entre estas tres fuerzas determina el empaquetamiento molecular [33]. Además existen varias fases en el ensamblaje, como se esquematiza en la Figura 1.5 [32]: (i) la fisorción de las moléculas en la superficie; (ii) la quimisorción, donde las moléculas se ordenan acostadas sobre la superficie; (iii) hasta que la mayor fuerza entre los tioles y la superficie, obliga a las cadenas a levantarse y comienza un ordenamiento de las moléculas verticales, (iv) concluyendo con una estructura cristalina de las moléculas en este último estado. El sistema más estudiado es alcanotioles sobre una película policristalina de oro. En este contexto, el oro se ordena en la dirección (111) preferencialmente y las moléculas generan una red  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , la cual exhibe una simetría hexagonal con 0,5 nm de distancia entre los vecinos más cercanos [32]. Esta red generalmente se presenta dentro de una súper-red  $c(4 \times 2)$ , la cual diferencia ciertos átomos de la red, debido a los diferentes grados de libertad que poseen las moléculas antes explicados.

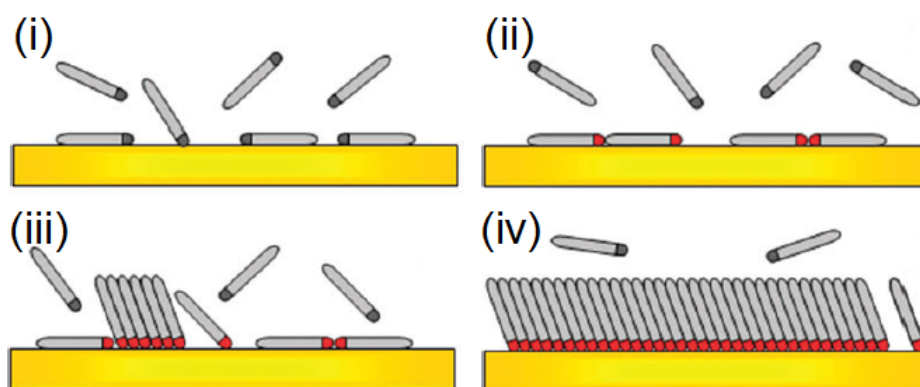


Figura 1.5: Esquema de las diferentes fases en las que se organizan las moléculas para generar el ensamble. (i) fisorción; (ii) formación de la monocapa con las cadenas acostadas; (iii) nucleación de la fase con las moléculas levantadas; (iv) fase con las moléculas levantadas completada formando la SAM

Se han encontrado diversas súper-redes dentro de la familia  $c(4 \times 2)$ . En la Figura 1.6 [34], se presenta un esquema de algunas de ellas con su respectiva imagen STM. Las SAMs tratadas térmicamente exhiben mayor contraste  $c(4 \times 2)$ , lo cual indica que esta estructura es

termodinámicamente más estable que la red  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  [34].

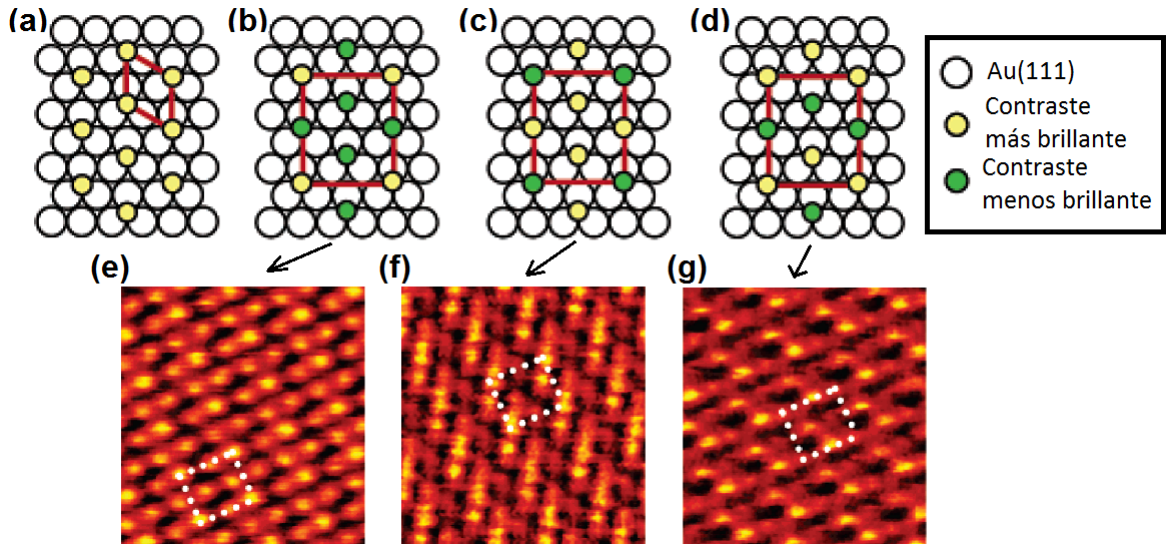


Figura 1.6: (a) Esquema de la red  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . (b)-(d) Esquema de algunas configuraciones de la súper-red  $c(4 \times 2)$  que forma, con las respectivas imágenes STM (e)-(g). El tamaño de las imágenes es de  $4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$ .

Existen diversas causas por las cuales las SAMs se desordenan, un esquema se presenta en la Figura 1.7 [20]. Los defectos en las SAMs pueden ser intrínsecos o extrínsecos. Los factores extrínsecos se refieren a:

- . pureza y limpieza de la superficie.
- . características del sustrato: cuando el sustrato es un metal policristalino, este presenta muchos defectos como los bordes de grano o bordes de terraza, lo cual impacta en la estructura y número de defectos en las SAMs [33].
- . pureza de la solución: Las impurezas presentes en el solvente pueden complicar la cinética de formación y la estructura final de la SAM, esto porque la formación de la SAM es una selección química, donde el proceso de ensamblaje envuelve un equilibrio ter-

modinámico entre los adsorbidos sobre la superficie y sus precursores libres en la solución [20].

Los defectos intrínsecos son producto de la naturaleza dinámica de la SAM [35]. La alta cobertura de las moléculas presentes en la SAM es, de hecho, inestable. Solo en un caso donde la tasa de desorción sea rigurosamente cero se podría esperar que la SAM dure indeterminadamente [20]. Otra causa de defectos es la reconstrucción de la superficie durante el ensamblaje de las monocapas producto de la relajación de la superficie mediada por la formación de vacancias monoatómicas formando sitios de nucleación [33]. Para terminar el tema de los defectos, se puede agregar que la estabilidad de las SAMs es una de las limitantes para sus posibles aplicaciones, porque se ha observado que los enlaces del metal-azufre son susceptibles a descomponerse vía oxidación u otro mecanismo.

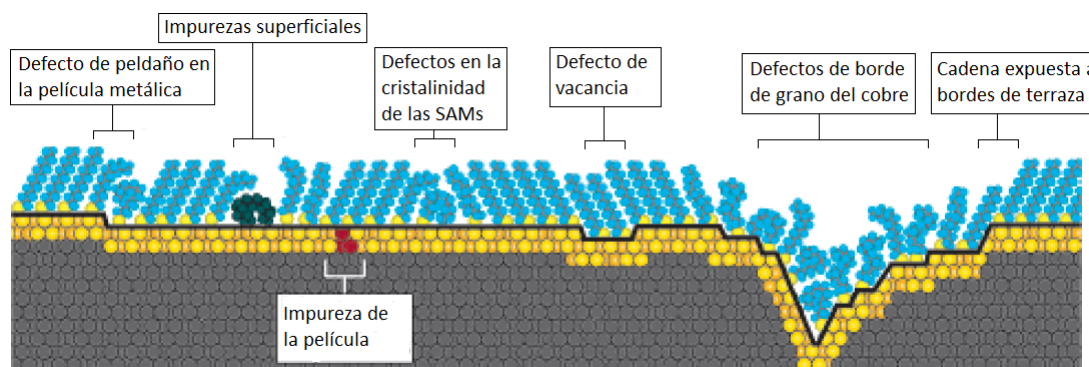


Figura 1.7: Esquema de una película policristalina de cobre recubierta por una molécula auto-ensamblada de 1-dodecanotiol con los defectos y sus posibles causas.

#### 1.2.4. Técnicas de caracterización

Existe una gran diversidad de técnicas de caracterización que se han utilizado para conocer diferentes características y propiedades de las SAMs. En la Tabla 1.1 [5] se presenta una extensa lista de las diferentes técnicas experimentales, con su respectivo acrónimo en inglés, y la información más importante que nos entrega, divididas en 3 categorías dependiendo de

la principal información entregada.

Las SAMs de alcanotioles sobre metales son sistemas bastante inertes, por lo tanto, no hay inconvenientes cuando se requiere caracterizarlos con instrumentos que necesiten vacío alto o ultra-alto, pues no degrada sus propiedades. Las mediciones se pueden realizar *ex situ* o *in situ*, la primera se refiere a cualquier medición posterior a la fabricación de la muestra, la segunda corresponde a mediciones en el entorno donde se forman las SAMs. En general las mediciones *in situ* se realizan al depositar las moléculas desde fase vapor y presentan una complejidad experimental, el aporte es la posibilidad de hacer mediciones en tiempo real [28].

Ahora, se entrega una pequeña revisión de las técnicas más utilizadas, para mayor información sobre las variadas técnicas y su aplicación referirse a los libros de Ulman [36, 37].

### **Técnicas en base a difracción**

Se han utilizado técnicas tales como LEED, GIXD y LEAD para obtener información estructural en dos dimensiones de las SAMs. De estas técnicas, GIXD es la que tiene mejor resolución [15], además tiene la ventaja de poder aplicar un modelo de *scattering* simple para tener un análisis directo de la señal. Para obtener información a través de la normal a la superficie, es decir, del espesor de la película o estructura de la cadena, se puede utilizar XR, la cual también entrega información sobre la rugosidad y la densidad electrónica. HAR (helium atom reflectivity) también aporta información sobre la rugosidad, observando la capa más superficial y siendo extremadamente sensible a pequeños cambios como la adsorción de un número pequeño de moléculas.

### **Técnicas en base a espectroscopía**

Se han empleado diversas espectroscopías para la caracterización de SAMs. IR [38], SFG (sum frequency generation) [39] y EXAFS [40] usan los modos vibracionales para hacer análi-

Tabla 1.1: Técnicas superficiales para la caracterización de SAMs.

Técnica experimental	Información que se puede obtener
Técnicas electrónicas	
Espectroscopía de electrones Auger (AES)	Composición elemental de la superficie, modo de crecimiento, cobertura
Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)	Composición elemental, estado químico, impurezas
Espectroscopía de fotoemisión ultravioleta (UPS)	Banda de valencia, densidad de estados ocupados, naturaleza del enlace, dispersión de banda
Absorción de rayos X cerca de la espectroscopía de borde (XANES)	Banda de conducción, densidad de estados electrónicos desocupados, orientación molecular, naturaleza del enlace
Espectroscopía electrónico de pérdida de energía de alta resolución (HREELS)	Vibraciones del adsorbato, fonones, sitios de adsorción
Técnicas estructurales	
Estructura fina de absorción de rayos X extendida (EXAFS)	Parámetros estructurales. Distancia atómica, orientación molecular, amplitud de vibración térmica. Número de coordinación
Desorción térmica programa (TPD)	Energía y sitio de adsorción
Difracción electrónica de baja energía (LEED)	Simetría superficial, distancias atómicas, orientación molecular, amplitud vibracional térmica (necesita periodicidad)
Difracción de rayos X (XRD) Incidencia rasante de Difracción de rayos X (GIXD)	Estructura cristalina, distancias atómicas, orientación molecular, amplitud vibracional térmica (necesita periodicidad), grado de orden o cristalinidad
Espectroscopía de dispersión de iones (ISS) Espectroscopía del tiempo de vuelo de iones retrodispersados (TOF-DRS)	Estructura y composición superficial, detección de H
Espectroscopía Infraroja (IR) Espectroscopía infraroja reflexión-absorción (IRAS)	Grupo químico específico, sitio de absorción, cola molecular
Espectroscopía Raman aumentada por plasmones superficiales	Vibraciones del adsorbato, fonones superficiales, cadena molecular
Ondas estacionarias de Rayos X (XSW)	Distancia de enlace, sitio de adsorción
Reflectividad de Rayos X (XRR) Reflectividad de neutrones (NR)	Relajaciones normales superficiales, rugosidad superficial, espesor de películas delgadas
Técnicas de microscopía	
Microscopía de efecto túnel (STM)	Topografía superficial, estructura superficial
Microscopía de fuerza atómica (AFM)	Topografía superficial, estructura superficial
Espectroscopía de efecto túnel (STS)	Estados electrónicos locales (LDOS), conductancia sobre una molécula

sis sobre la estructura, por ejemplo, la orientación molecular de la cadena. XPS [36] provee información sobre los elementos existentes en la superficie, y el estado químico en que se encuentran.

### **Técnicas microscópicas**

La gran ventaja del STM [33] y el AFM [37] es que entregan una imagen en el espacio real, de la morfología incluyendo defectos o una mezcla en diferentes estructuras, lo cual los convierte en herramientas irremplazables ya que nos entrega información con resolución molecular.

#### **1.2.5. Aplicaciones**

Las SAMs son un sistema orgánico con condiciones únicas que lo hace un elemento muy atractivo a la hora de pensar en posibles aplicaciones. Se han utilizado para estabilizar y funcionalizar objetos a tamaño nanométrico, como nanopartículas o nanoalambres [20]. También se han utilizado en la protección de láminas metálicas delgadas como prevención de la corrosión [41,42], reductores a la fricción y recubrimiento antiadherente en la fabricación de MEMS (Microelectro-mechanical systems) [43]. En el área de fabricación de dispositivos, se han utilizado como parte de sensores o biosensores [44], motores moleculares [45] y como elementos activadores o pasivadores en dispositivos electrónicos, transistores o interruptores [46]. Dentro de la nano o microfabricación, se ha utilizado como resistencia en fotolitografía y como película antiadherente en nanomoldes y nanorréplicas [47]. En biología y medicina, se han utilizado para el diseño de traspaso biomolecular, también como recubrimiento de implantes y como agente superficial para cambiar la adherencia de células y bacterias en la superficie. Una lista más extensa de aplicaciones se puede encontrar en los textos de Gooding [17] y Love y colaboradores [20]. Un esquema de las posibles aplicaciones se encuentra en la Figura 1.8 [32].

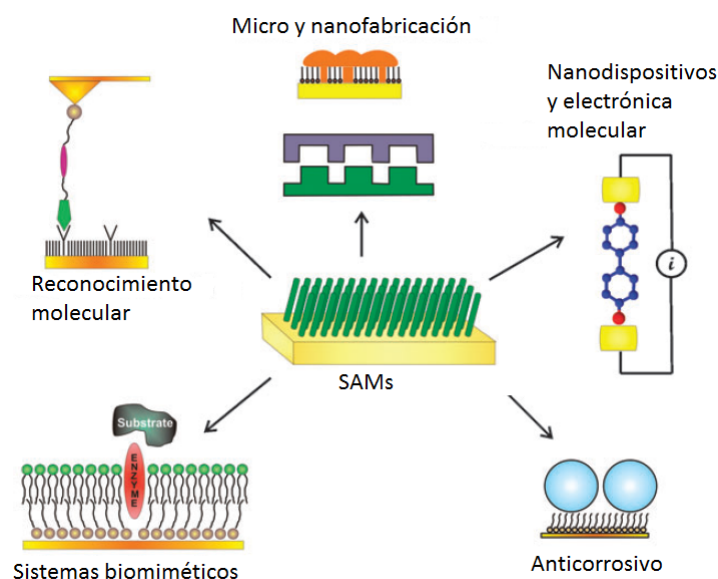


Figura 1.8: Esquema de las diferentes aplicaciones posibles utilizando SAMs.

### 1.3. Oxidación de metales

Los metales al oxidarse modifican sus propiedades, como dejar de ser un buen conductor, aunque esta capa de óxido puede funcionar como una barrera protectora ante la corrosión. Por lo mismo, la oxidación de metales ha sido un área de investigación científica a lo largo de todo el siglo XX, ya que es un problema de interés general y la comprensión de los procesos envueltos en la cinética de oxidación han sido estudiados hasta nuestros días.

Se han empleado muchas técnicas para la caracterización de la oxidación de una superficie metálica. Las más usadas han sido: XPS [2, 3], XRD [1, 18], reflectometría de rayos X [48], espectroscopía elipsométrica (SE) [2, 49], entre otras.

El estudio de la cinética de oxidación del cobre ha sido estudiada para diferentes temperaturas. Para media o alta temperatura (sobre 300 °C) han habido algunos estudios [1, 50, 51] que muestran un crecimiento de la capa de óxido de acuerdo con la ley de crecimiento pa-

rabólico de Wagner [52], es decir, está controlado por un mecanismo difusivo [1]. Además se muestra que el óxido es esencialmente CuO, donde se supone que átomos de cobre migran desde el dominio metálico a través de la capa de óxido a la interfase óxido-oxígeno. Por otro lado, el mecanismo de oxidación del cobre para temperatura ambiente todavía no se conoce con claridad. Teóricamente Cabrera y Mott [53] modificaron la ley de velocidades de Wagner para la oxidación a bajas temperaturas y propusieron que el óxido de cobre crece capa por capa de manera homogénea y uniforme, de la forma:

$$\frac{1}{d} = A - B \ln t, \quad (1.1)$$

donde  $d$  es el espesor,  $t$  es el tiempo de exposición al aire y  $A$  y  $B$  son constantes.

Un esquema del modelo se muestra en la Figura 1.9 [53], donde la formación de la capa de óxido es impulsada por un campo de transporte iónico que se acelera en las etapas iniciales de oxidación y que se atenúa con el incremento del espesor de la capa de óxido. En las bases de este modelo, se predijo que el campo eléctrico, el cual induce la migración de iones metálicos, deja de jugar un rol cuando la capa de óxido alcanza un espesor de los 10 nm. Las predicciones teóricas de Cabrera y Mott fueron confirmadas para el plano (001) de un monocristal de cobre [54], sin embargo, para el plano (111) no se ha tenido tal éxito por el crecimiento inhomogéneo de las películas [55].



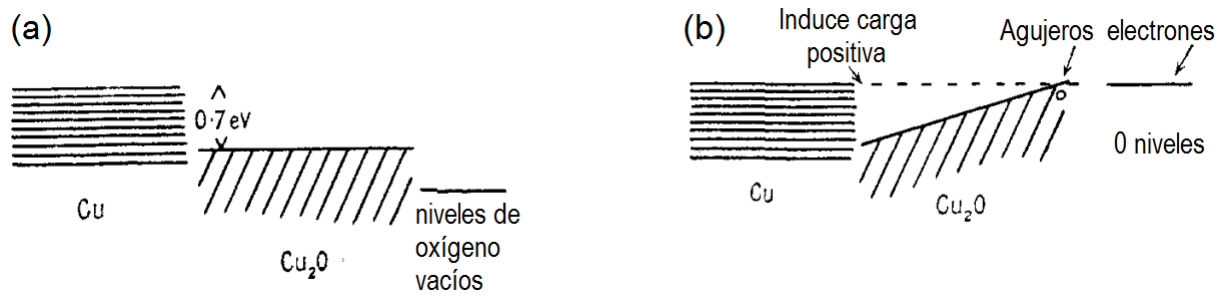


Figura 1.9: Niveles electrónicos del Cu,  $\text{Cu}_2\text{O}$  y oxígeno: (a) antes que estén en equilibrio (b) después.

## 1.4. Objetivos

El objetivo de este trabajo es estudiar los procesos de oxidación de la superficie de películas delgadas policristalinas de cobre, tanto desnudas como recubiertas por 1-Dodecanotiol.

Para realizar este objetivo general se proponen una serie de pasos u objetivos específicos:

- obtener superficies con amplias terrazas planas y tamaño de grano grande controlados a través del espesor depositado y la tasa de deposición.
- disminuir la rugosidad superficial sobre terrazas de grano, ya que esto significa un mayor empaquetamiento de la SAM.
- conocer el estado de oxidación de la superficie de las películas delgadas y cuales son los mecanismos de oxidación, para los distintos procedimientos de fabricación.

## Capítulo 2

# Fabricación y caracterización de las muestras

En este capítulo se presentan los procedimientos experimentales realizados en esta tesis, desde la fabricación de las muestras hasta las distintas técnicas de análisis que se emplearon, junto con los modelos utilizados para realizar las estimaciones.

### 2.1. Fabricación de las muestras

Las muestras se fabrican en condiciones de alto vacío (presión menor a  $10^{-4}$  Pa) utilizando una bomba turbomolecular y una bomba iónica para obtener alto vacío, una bomba rotatoria como sistema de prevacío y como respaldo para la bomba turbomolecular, una imagen del sistema se presenta en la Figura 2.1. Se evaporó cobre de alta pureza (99,9999 %), sobre mica moscovita recién exfoliada, la cual es atómicamente plana. La evaporación se realizó por método físico usando un cañón de electrones, técnica que permite utilizar bajas tasas de evaporación. El monitoreo del espesor y la tasa de evaporación fue hecha con una microbalanza de cuarzo localizada muy cerca de la muestra, la cual es un piezoeléctrico, es decir, un material que cambia su frecuencia de oscilación al variar su masa, de esta forma nos informa de la cantidad de material evaporado con una precisión de la décima de nanómetro. La calibración de la microbalanza fue hecha con la técnica de Interferometría óptica Tolanski.

Para las muestras presentadas en esta tesis, las películas de cobre tienen un espesor entre 20 y 80 nm y una tasa de evaporación entre 1 y 10 nm/min. Para el estudio de rugosidad superficial de películas inmersas en distintos tiempos, se utilizaron películas de 40 nm de espesor. Para este espesor se tiene un alto ordenamiento cristalino en la dirección (111) cuando la tasa de evaporación se utiliza entre 1 y 10 nm/min. Además, el crecimiento columnar de los dominios cristalinos coherentes en dirección (111) mantienen tamaños comparables al espesor depositado [18].

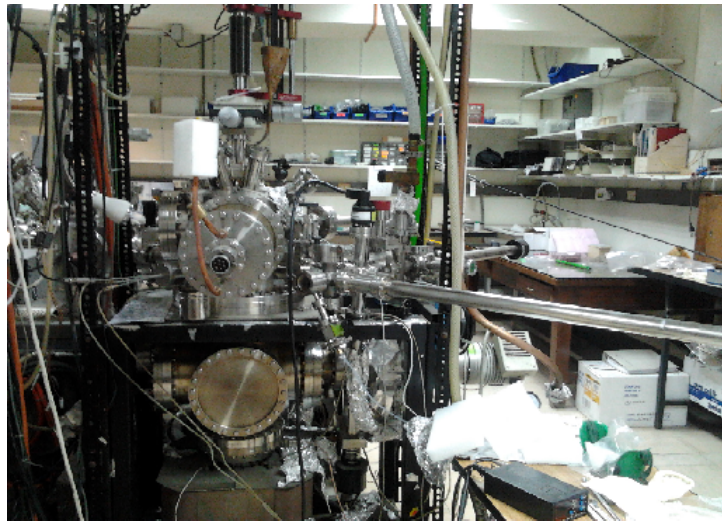


Figura 2.1: Imagen del sistema de evaporación.

Al terminar la evaporación, las películas son sacadas del vacío y se sumergen inmediatamente en solución de 1-dodecanotiol ( $\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3 \geq 98\%$ , ALDRIC) de 1 mM de concentración en solución de etanol absoluto (EMSURE), como se esquematiza en la Figura 2.2. El tiempo de inmersión se varió entre 1 segundo y 2 semanas. Las películas que se dejaron en solución por más de una semana quedaron inutilizables para posteriores caracterizaciones, pues se produjo un resquebrajamiento de las películas y un desprendimiento de ciertos trozos desde la mica moscovita, esto presenta una oportunidad para hacer películas autosustentables de solo decenas de nanómetros, lo cual permite por ejemplo, realizar observaciones con

microscopía electrónica de transmisión.

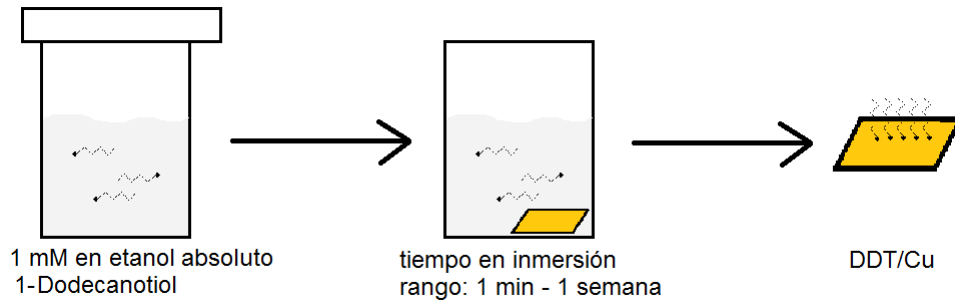


Figura 2.2: Esquema de las etapas de preparación de la SAM molecular.

Para realizar las medidas eléctricas, las películas fueron fabricadas utilizando una máscara, como se muestra en la Figura 2.3(a). De esta forma, la película resultante es de medidas conocidas, esquematizadas en la Figura 2.3(b), permitiendo hacer mediciones utilizando la técnica de 4 contactos y conocer la resistividad de la película a partir de su resistencia, utilizando la ecuación 2.1.

$$R = \rho \frac{l}{A} = \rho \frac{l}{ae}, \quad (2.1)$$

donde  $R$  es la resistencia,  $\rho$  es la resistividad,  $l$  es el largo,  $A$  es el área transversal que se compone del espesor  $e$  y del ancho  $a$ , mostrado en la Figura 2.3(c).

Como en el proceso de oxidación de las películas, el espesor del metal conductor disminuye, incrementando la resistividad de la misma, esta técnica nos entrega información sobre la oxidación de las muestras.

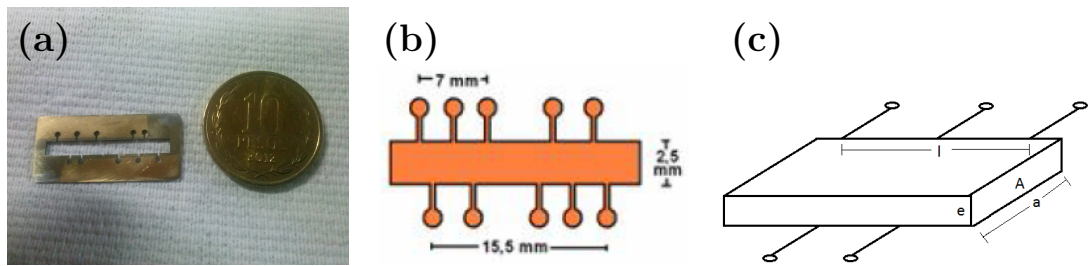


Figura 2.3: (a) Imagen de la máscara y una moneda de \$10 para tener una referencia de la medida. (b) Esquema de la película con máscara y las medidas que posee. (c) Diagrama de las diferentes dimensiones.

## 2.2. Microscopía de sonda de Barrido (SPM)

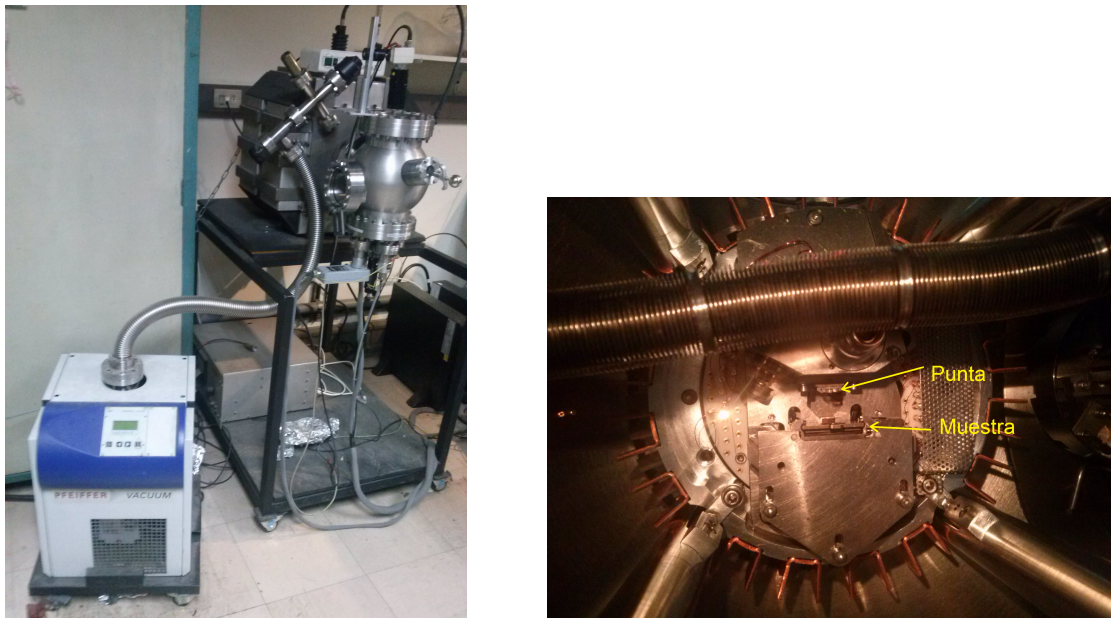


Figura 2.4: Fotografías del equipo SPM. Vista completa al sistema (izquierda) y acercamiento al sistema de medición (derecha), donde se observa una punta de AFM puesta frente a la muestra.

Una de las herramientas para la caracterización topográfica de películas delgadas es la microscopía de sonda de barrido (SPM, Scanning Probe Microscopy), la cual consiste en una punta de prueba, muy aguzada, la cual barre la superficie de la muestra. Existe una gran gama de técnicas dentro de SPM, para esta tesis se utilizaron dos: microscopía de efecto túnel

(STM), y microscopía de fuerza atómica (AFM), dos fotografías del equipo Omicron utilizado se muestran en la Figura 2.4, a la izquierda el sistema completo con la bomba turbomolecular para trabajar en condiciones de vacío, y a la derecha un acercamiento al sistema de medición donde se encuentra la punta, la muestra al frente de ella y el sistema de amortiguación alrededor.

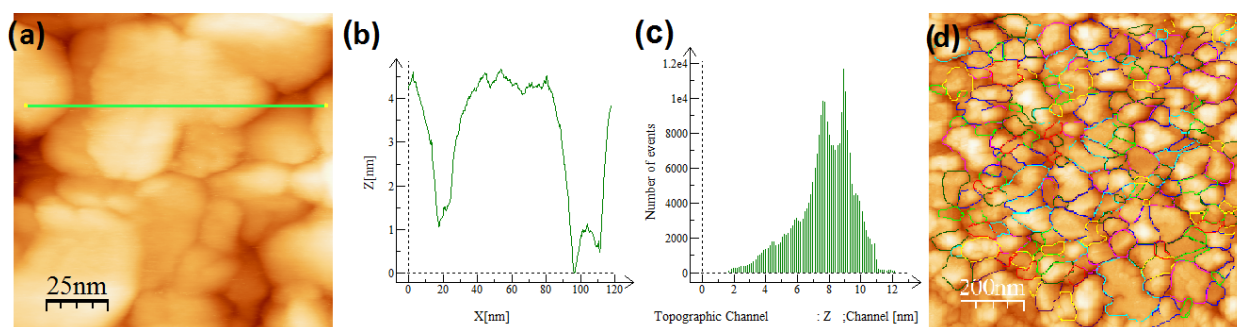


Figura 2.5: (a) Imagen topográfica obtenida mediante técnica de STM; con su correspondiente (b) perfil de alturas; (c) histograma entregado por el *software* XSxM; y (d) selección de granos utilizando el *software* ImageJ de una imagen STM.

Para el análisis de las imágenes se utilizó el *software* WSxM [56], el cual permite desplegar las imágenes (Figura 2.5(a)) corrigiendo las distorsiones del barrido mediante distintos filtros de aplaneamiento, también permite analizar las imágenes para obtener perfiles de altura, histogramas, análisis de rugosidad, etc. Un perfil de alturas consiste en un corte transversal sobre una imagen (Figura 2.5(b)). Un histograma de alturas es un gráfico de frecuencia para las distintas alturas sobre una imagen (Figura 2.5(c)). Para el cálculo del diámetro promedio de grano, en cada una de las muestras, se utilizó el *software* ImageJ [57], donde se delineó el perímetro del grano para luego calcular el diámetro suponiendo una superficie circular que subtiende la misma área, proceso descrito por Bahamondes y otros autores [58–60], ejemplificado en la Figura 2.5(d). Con este método también se puede obtener la distribución del tamaño de grano. Por último, se calculó el diámetro promedio de terraza utilizando un procedimiento similar, remarcando el contorno de la terraza utilizando perfiles de altura para

conocer los bordes, ejemplificado en la Figura 2.6.

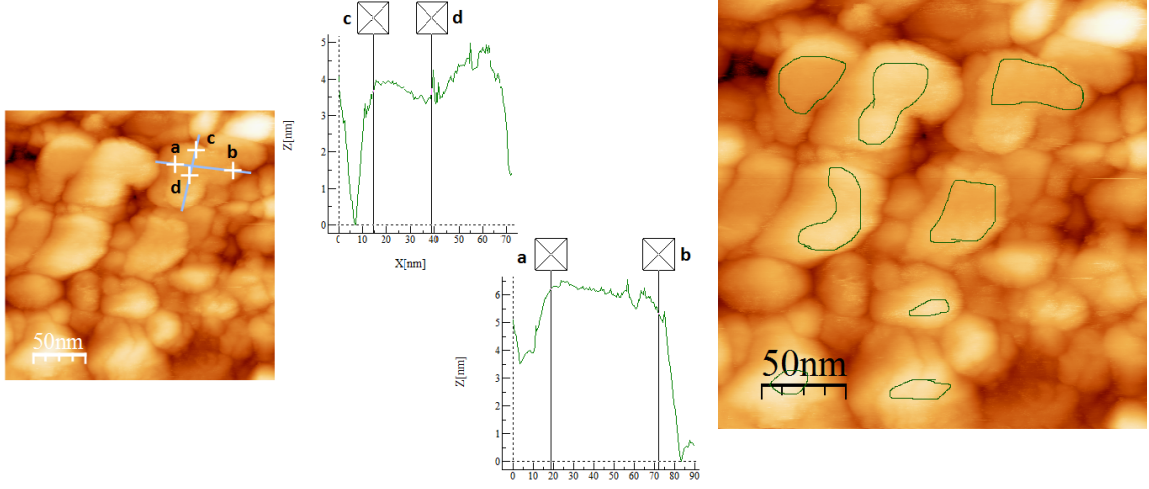


Figura 2.6: Diagrama explicativo de cómo se mide el diámetro promedio de terraza utilizando perfiles de altura.

Otra metodología para calcular el diámetro promedio de grano es la autoafinidad de las películas metálicas delgadas [61], esta es un tipo de fractalidad débil llamada fractalidad estadística. La autoafinidad es la conservación de ciertas propiedades estadísticas de la superficie de las películas, dentro de la aleatoriedad intrínseca presente en su superficie.

La rugosidad superficial rms (root mean square) fue obtenida a través de la siguiente ecuación:

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{L^2} \sum_x^L \sum_y^L ((h(x, y) - \bar{h})^2)}, \quad (2.2)$$

donde  $L^2$  es el número total de pixeles,  $h(X, Y)$  es la altura del pixel  $(X, Y)$  y  $\bar{h}$  es la altura promedio de la imagen calculada de la forma:

$$\bar{h} = \frac{1}{L^2} \sum_x^L \sum_y^L h(x, y). \quad (2.3)$$

### 2.2.1. STM

Las películas de cobre recubiertas de 1-dodecanotiol (DDT/Cu) fueron caracterizadas mediante la técnica STM. Esta técnica consiste en hacer pasar corriente túnel entre la punta y la superficie de la muestra. Mientras se va realizando la medición, la punta se acerca o aleja de la muestra para mantener la corriente constante, de esta forma se obtiene una imagen de la superficie. Las puntas se fabricaron en el laboratorio a partir de un alambre de platino iridio,  $\text{Pt}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}$ , provisto por NanoScience y se testean en grafito pirolítico altamente orientado (HOPG, highly ordered pyrolytic graphite) para verificar que se puede obtener resolución atómica.

Esta técnica también permite hacer espectroscopía de efecto túnel (STS, Scanning Tunneling Spectroscopy), donde la punta se detiene en un lugar y mide cómo varía la corriente en función del voltaje aplicado. La densidad de estados (DOS, Density of States) es proporcional a la derivada de la corriente con respecto al voltaje en función del voltaje, de esta forma, uno puede generar una grilla con la densidad de estados local (LDOS) de cada punto para obtener un promedio de la zona. Esto nos permite conocer la densidad de estados del sistema. Información muy útil para saber si la muestra se comporta como un conductor o semi-conductor, porque permite encontrar el HOMO y LUMO, acrónimos de Highest Occupied Molecular Orbital y Lowest Unoccupied Molecular Orbital, respectivamente. Permitiendo conocer la brecha de energía, si la hubiera, en la superficie de la muestra.

### 2.2.2. AFM

Las películas de cobre sin recubrimiento fueron caracterizadas topográficamente usando AFM modo contacto. Las medidas STM no son posibles en la superficie de estas películas, ya que no son estables ni reproducibles. En esta técnica la punta barre la superficie manteniendo la fuerza de interacción punta-superficie constante. La fuerza de interacción es de corto



alcance del tipo Van der Waals. Las puntas son de nitruro de silicio y el fabricante garantiza un tamaño del radio de la punta de 8 nm.

### 2.3. XPS

La espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos X (XPS) es una técnica que permite identificar los elementos químicos presentes en la superficie de la muestra, además permite estimar el tipo de composición química dependiendo de la energía de ligadura. Esto se logra al realizar una deconvolución de cada señal en curvas void (ajustes entre gaussianas y lorentzianas), como se muestra en la Figura 2.7 para los espectros de alta resolución del cobre  $2p_{3/2}$ , del cobre Auger, del oxígeno 1s y del azufre 2p para una muestra de cobre oxidada. Se utilizó el *software* MultiPak, donde el programa resta el *background* y hace el mejor ajuste desde la semilla que el operario realiza. Para la medición se utilizó el ánodo de Al (1486,6 eV) a la potencia máxima del equipo correspondiente a 400 W.

La técnica de XPS es muy útil para analizar la superficie de la muestra, porque aún cuando los fotones de los rayos X pueden atravesar la muestra en varias micras, los electrones que son emitidos desde la muestra, producto del efecto fotoeléctrico u otro, tienen un camino libre medio en el material de pocas decenas de nanómetros (el valor preciso depende del material), entonces los electrones estudiados solo corresponden a esas pocas decenas de nanómetros donde son capaces de escapar de la muestra para llegar al detector. Además se puede cambiar el ángulo de emisión (entre la muestra y el detector), permitiendo hacer un análisis más superficial o del bulto, según se requiera. En la Figura 2.8 (derecha) se observa una muestra dispuesta en ángulo rasante con respecto al detector, para obtener una información lo más superficial posible del sistema, el inconveniente es que disminuye la cantidad de cuentas que recoge el detector, entonces se requiere mayor tiempo de adquisición de los datos.

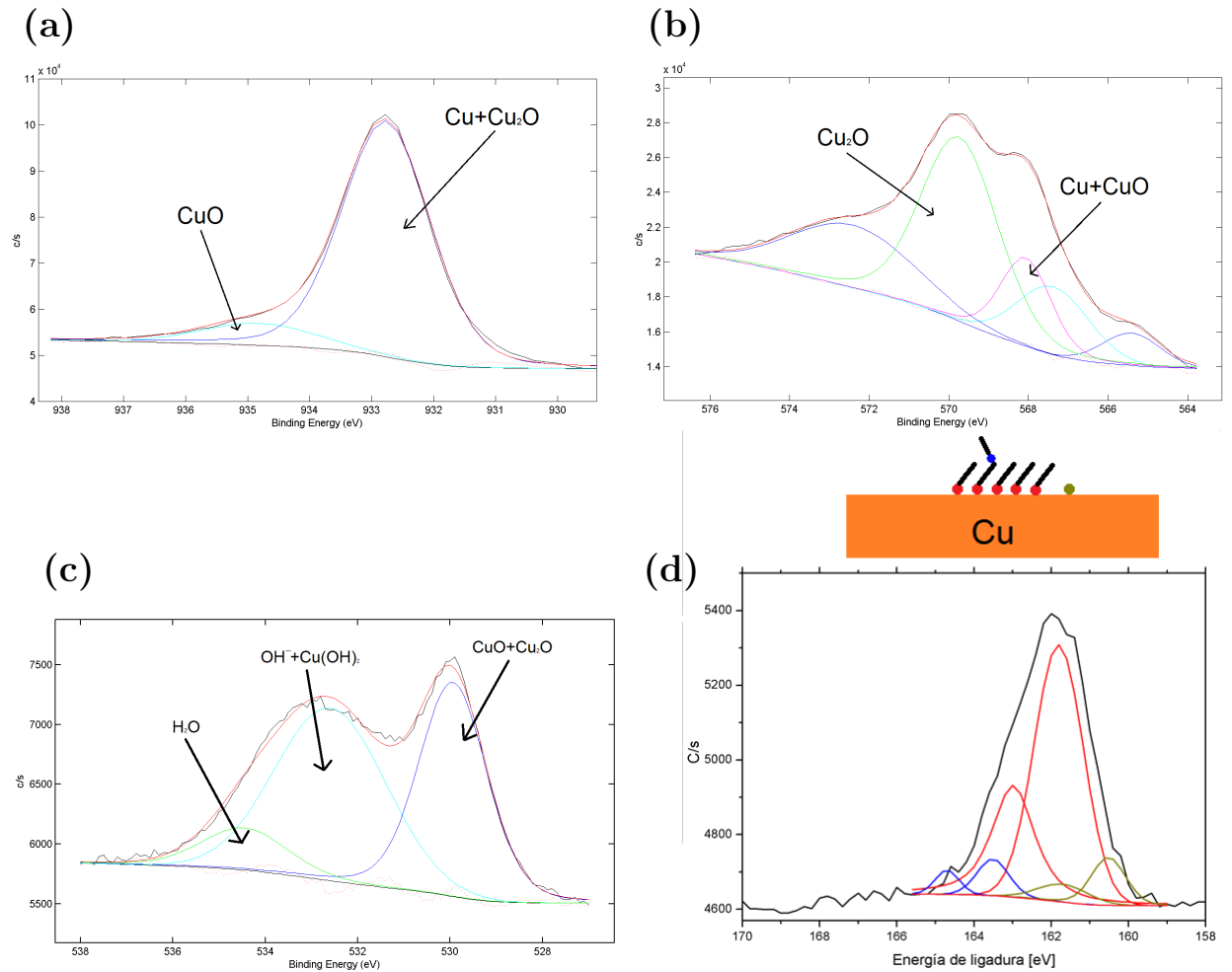


Figura 2.7: Espectros XPS de alta resolución de (a) Cu  $2p_{3/2}$ , (b) Cu Auger, (c) O 1s y (d) S 2p, con el mejor ajuste hecho por curvas void, realizado por el *software* MultiPak, señalando a qué elemento corresponde cada curva.

Entonces, XPS resulta una técnica ampliamente utilizada para analizar la oxidación en sus primeras etapas de películas delgadas de cobre, como también, en el estudio del efecto de adsorción de moléculas auto ensambladas en la superficie sobre metales. También permite estimar el espesor de la capa de óxido presente en la superficie (en caso de existir) y el estado de oxidación correspondiente a la capa de óxido. Por lo tanto, se utilizó como técnica fundamental para analizar la evolución de la oxidación de la superficie de las películas de

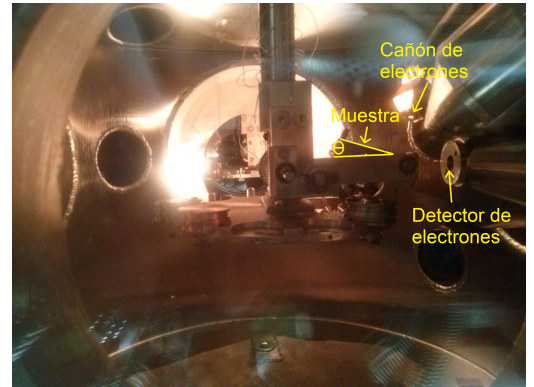
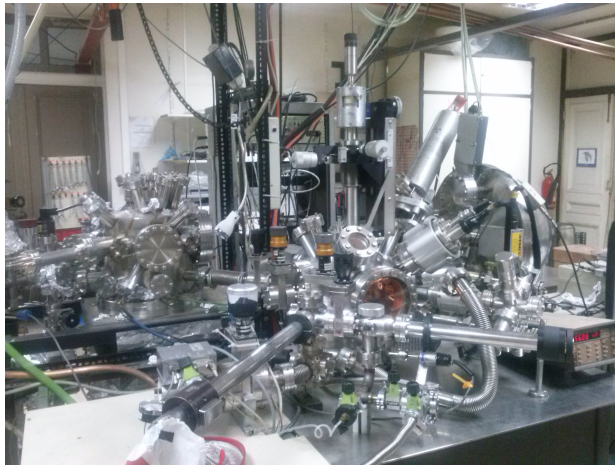


Figura 2.8: Fotografías del equipo XPS. Vista completa al sistema (izquierda) y acercamiento al sistema de medición (derecha), donde se observa la muestra puesta en ángulo rasante.

cobre, desnudas y recubiertas por 1-dodecanotiol, al realizar un seguimiento de las muestras en función del tiempo de exposición al ambiente.

La estimación de la capa de óxido en la superficie del cobre se basa en la proporción que hay de óxido de cobre en la señal del fotoelectrón del cobre  $2p_{3/2}$  y en la señal del cobre Auger. Laibinis y colaboradores [6] utilizaron un modelo donde se supone que la oxidación ocurre de manera homogénea sobre toda la superficie y que el estado de oxidación predominante es Cu(II), o bien CuO, y que esta está presente en la capa inmediatamente inferior a la interfase Cu/DDT. Tomando en cuenta todas estas consideraciones, la ecuación para determinar el espesor de la capa de óxido es:

$$d_{\text{Cu(II)}} = -\lambda \cos \phi \ln(1 - \% \text{Cu(II)}) , \quad (2.4)$$

donde  $d_{\text{Cu(II)}}$  es el espesor de la capa de óxido Cu(II),  $\lambda$  es el camino libre medio inelástico del fotoelectrón del Cu( $2p_{3/2}$ ) a través de la capa de CuO,  $\phi$  es en ángulo relativo entre el detector y la normal a la superficie de la muestra y  $\% \text{Cu(II)}$  es el porcentaje de la especie Cu(II) en la desconvolución del área del pico de cobre  $2p_{3/2}$ .

Tabla 2.1:  $N_m/N_0$  es la razón de la densidad volumétrica de los átomos de cobre en el bulto de óxido, calculados desde la densidad ( $\rho$ ) de cada especie;  $a$  es el espesor de una monocapa del material y  $\lambda$  el camino libre inelástico.

Especie	$N_m/N_0$	$\rho$ [ $\times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]	$a$ [nm]	$\lambda$ [nm]
Cu	—	8,96	0,012	1,35
Cu <sub>2</sub> O	3,28	6,39	0,017	2,86
CuO	1,75	6,14	0,016	2,80

Sin embargo, ecuación no toma en consideración el pasaje de los electrones a través de las SAMs.

Un análisis más fino de la estimación de la oxidación la desarrollaron Platzman y colaboradores [2], estimando el espesor de la capa de óxido ( $d_{\text{OX}}$ ) para cada una de las especies, comparando la razón entre las intensidades de las señales del óxido de cobre con el cobre metálico utilizando la ecuación de Strohmeier [62].

$$d_{\text{OX}}(\text{nm}) = \lambda_o \text{sen } \theta \ln \left( \frac{N_m \lambda_m I_o}{N_o \lambda_o I_m} + 1 \right), \quad (2.5)$$

donde  $\theta$  es el ángulo entre el detector y la normal a la superficie de la muestra;  $I_o$  e  $I_m$  es la intensidad de pico de óxido de cobre y del cobre metálico, respectivamente;  $N_m/N_0$  es la razón de la densidad volumétrica de los átomos de cobre en el bulto de óxido calculados desde la densidad de cada especie; el camino libre medio inelástico para el cobre metálico ( $\lambda_m$ ) y para el óxido de cobre ( $\lambda_o$ ) fueron calculados usando la expresión empírica de Seah y Dench [63].

$$\lambda_m = \frac{538}{E^2} + 0,41\sqrt{aE} \quad (2.6)$$

$$\lambda_o = \frac{2170}{E^2} + 0,72\sqrt{aE}, \quad (2.7)$$

donde  $a$  es el espesor de una monocapa del material y  $E$  es la energía cinética. De esta forma se obtienen los datos mostrados en la Tabla 2.1.

Al realizar este análisis aparece el problema de que en el pico del fotoelectrón de  $\text{Cu}2p_{3/2}$ , la señal del cobre metálico y del óxido  $\text{Cu}_2\text{O}$  están posicionados a la misma energía de ligadura, por lo tanto, también se utiliza la señal de cobre Auger, pero en este existe la dificultad de que las energías de ligadura donde aparece cobre metálico es similar al  $\text{CuO}$ . Complementando ambas señales y utilizando el factor de corrección  $\phi$ , ecuación 2.8, el cual representa la proporción de intensidades entre ambos picos y fue determinado de las señales del cobre Auger y cobre  $2p_{3/2}$  para una muestra limpia, es decir, que no ha sido expuesta al aire.

$$\phi = \frac{I(\text{Cu}_A)_{\text{metal}}}{I(\text{Cu}2p_{3/2})_{\text{metal}}} . \quad (2.8)$$

De todo esto se desprende que la intensidad de cada especie es:

$$\begin{aligned} I_o(\text{Cu}_2\text{O}) &= I(\text{Cu}2p_{3/2})_{\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}} + I(\text{Cu}2p_{3/2})_{\text{CuO}} - \frac{I(\text{Cu}_{\text{LMM}})_{\text{Cu}+\text{CuO}}}{\phi} \\ I_o(\text{CuO}) &= I(\text{Cu}2p_{3/2})_{\text{CuO}} \\ I_m(\text{Cu}) &= \frac{I(\text{Cu}_{\text{LMM}})_{\text{Cu}+\text{CuO}}}{\phi} - I(\text{Cu}2p_{3/2})_{\text{CuO}} . \end{aligned}$$

En el desarrollo de la tesis se observó que los rayos X producen una desoxidación de la superficie de las películas, como reportó Iijima y colaboradores [64] y Chawla y colaboradores [65]. Producto de que la señal del fotoelectrón del oxígeno como del óxido de cobre disminuían en función del tiempo de exposición de la muestra a los rayos X, como se observa en la Figura 2.9, donde se utilizó la metodología de perfil de profundidad (*depth profile*) para analizar el proceso. Donde se genera un espectro por cada ciclo de medición, en vez, del procedimiento estándar donde se genera un espectro como promedio de todos los ciclos medidos. Por lo tanto, en esta tesis se utilizaron entre 5 y 10 ciclos para realizar las mediciones de oxidación de las películas.

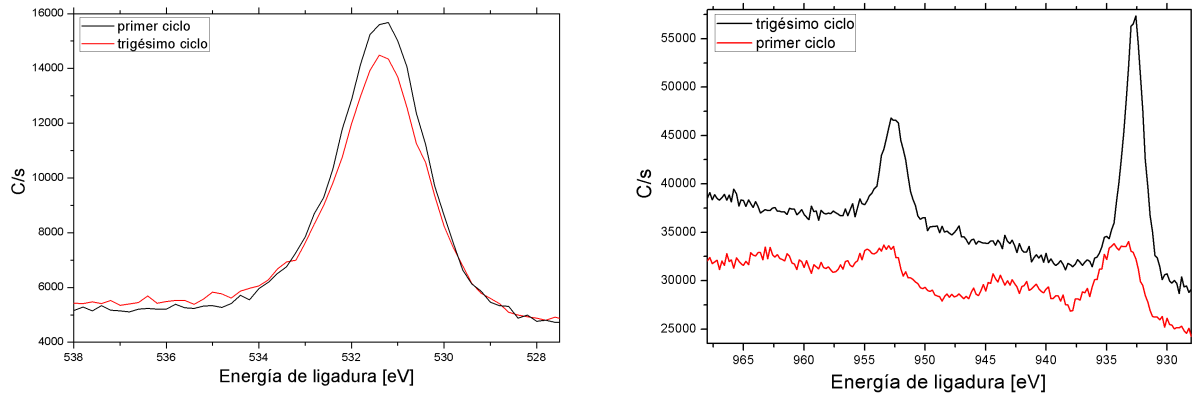


Figura 2.9: Espectros de alta resolución del oxígeno (izquierda) y del cobre 2p (derecha), para el primer ciclo de medición y para el trigésimo ciclo que corresponde a dos horas la irradiación de la muestra.

## 2.4. Mediciones eléctricas

La resistencia de las películas se determinó a través del método de cuatro contactos con corriente alterna de 210 Hz y menor a 1 mA, las diferencias de potencial son adquiridas a través de amplificadores sintonizados controlados computacionalmente. Las películas fueron fabricadas utilizando una máscara, tal como se mostró en la Figura 2.3.

Esta técnica consiste en colocar en serie una resistencia patrón con la muestra y medir el voltaje sobre ambos, como se esquematiza en la Figura 2.10 [66]. La resistencia patrón utilizada es de 1 k $\Omega$ , la cual es mucho mayor a la resistencia de la muestra, entonces la corriente que pasa por el circuito se obtiene de medir el voltaje sobre esta resistencia y utilizar la ecuación de Ohm. Entonces, conociendo la corriente que pasa por el circuito y midiendo el voltaje sobre la muestra uno es capaz de conocer la resistencia sobre la muestra, y utilizando la ecuación (2.1) se obtiene la resistividad de la muestra al conocer las medidas de esta.

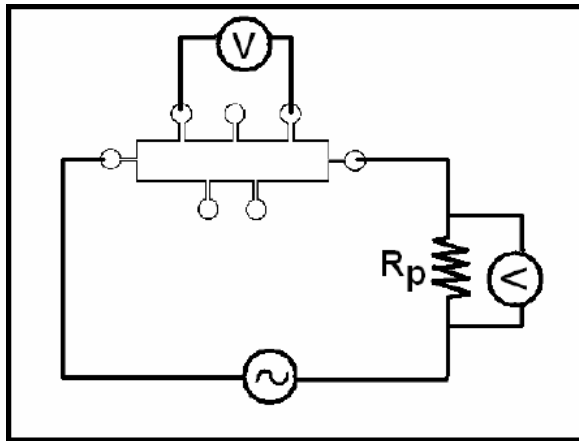


Figura 2.10: Esquema de la configuración de las mediciones de resistencia por el método de cuatro contactos.

# Capítulo 3

## Resultados y análisis

En este capítulo se presentan los resultados representativos obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización utilizados, dándoles la respectiva interpretación.

### 3.1. Microscopía de sonda de barrido (SPM)

La microscopía de sonda de barrido fue una herramienta fundamental en el desarrollo de esta tesis. La entrega de los resultados se encuentra dividida por técnica utilizada.

#### 3.1.1. STM

La microscopía de efecto túnel se utilizó para películas de cobre recubiertas con 1-dodecanotiol. Nos permitió conocer la morfología de las muestras para las diferentes características de fabricación. Además se utilizó para conocer si cambia el empaquetamiento de la SAM para distintos tiempos de la película en solución, a través de calcular la rugosidad superficial sobre las terrazas. Por último, nos permitió saber cómo cambia la morfología de las películas en función del tiempo de exposición al ambiente.

En la Figura 3.1 se muestra una serie de imágenes representativas de muestras evaporadas utilizando una tasa de 1 nm/min y variando el espesor entre 20 y 80 nm. En la Tabla 3.1 se presentan los resultados obtenidos. Se calculó el diámetro promedio de grano y de terraza



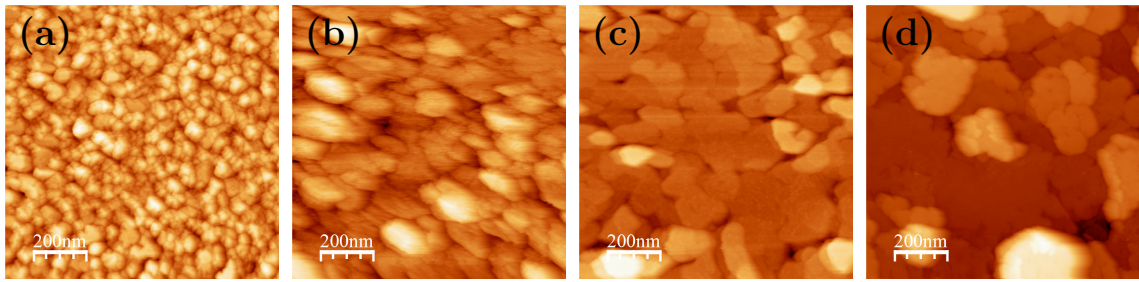


Figura 3.1: Imágenes topográficas STM de películas de DDT/Cu manteniendo la tasa de evaporación constante (1 nm/min) y espesor de (a) 20 nm, (b) 40 nm, (c) 60 nm y (d) 80 nm. El área de las imágenes es de  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ .

Tabla 3.1: Valores morfológicos característicos de las muestras a tasa de evaporación constante. D: diámetro promedio de grano;  $\Delta$ : desviación estándar de D; d: diámetro promedio de terraza;  $\delta$ : desviación estándar de d;  $R_{1000}$ : rugosidad superficial promedio de imágenes de  $1000 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$ ;  $R_t$ : rugosidad superficial promedio sobre las terrazas.

Espesor [nm]	D [nm]	$\Delta$ [nm]	d [nm]	$\delta$ [nm]	$R_{1000}$ [nm]	$R_t$ [nm]
20	54	17	25	11	2,8	0,4
40	113	38	53	18	6,6	0,6
60	280	104	98	38	7,3	0,6
80	163	43	89	25	5,6	0,7

con su respectiva desviación estándar, la rugosidad superficial para diferentes tamaños de imagen y sobre las terrazas.

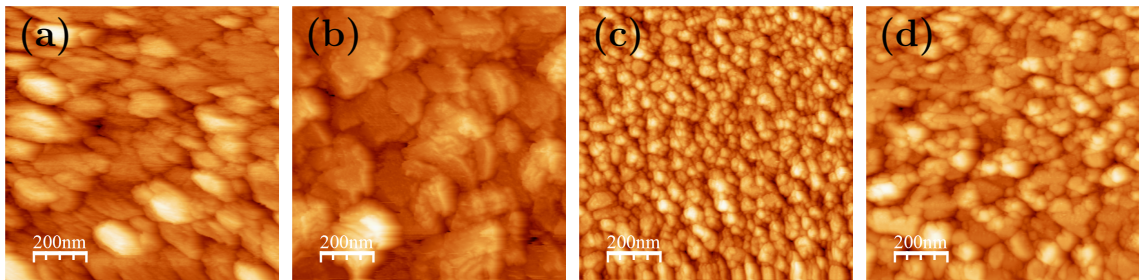


Figura 3.2: Imágenes topográficas STM de películas de DDT/Cu manteniendo el espesor evaporado (40 nm) y tasa de evaporación de (a) 1 nm/min, (b) 2 nm/min, (c) 5 nm/min y (d) 10 nm/min. El área de las imágenes es de  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ .

En la Figura 3.2 se muestra un conjunto de imágenes representativas de muestras evaporadas utilizando un espesor de 40 nm y variando la tasa de evaporación entre 1 y 10 nm/min.

Tabla 3.2: Valores morfológicos característicos de las muestras a espesor constante. D: diámetro promedio de grano;  $\Delta$ : desviación estándar de D; d: diámetro promedio de terraza;  $\delta$ : desviación estándar de d;  $R_{1000}$ : rugosidad superficial promedio de imágenes de  $1000 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$ ;  $R_t$ : rugosidad superficial promedio sobre las terrazas.

Tasa [nm/min]	D [nm]	$\Delta$ [nm]	d [nm]	$\delta$ [nm]	$R_{1000}$ [nm]	$R_t$ [nm]
1	113	38	53	18	6,6	0,6
2	130	41	89	43	7,3	0,6
5	61	15	26	12	3,8	0,6
10	63	26	26	16	5,8	0,5

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados obtenidos. Se calcularon los mismos valores que en la serie anterior.

Las películas de cobre presentan un crecimiento policristalino donde el diámetro promedio de grano es mayor al espesor evaporado en todas las películas estudiadas en esta tesis. En los bordes de grano se observan terrazas (Figura 3.3(f)) que muestran cómo crece la película mientras se va formando. También se observa una rugosidad en la cima de los granos, como granos pequeños sobre la superficie. Se reportan esas mismas estructuras en la literatura [46] y puede deberse a los dominios moleculares presentes en la superficie. En la Figura 3.3 se presenta un conjunto de imágenes de STM de una película de cobre de 40 nm de espesor, utilizando una tasa de 1 nm/min y sumergido en solución durante 24 horas; a diferentes escalas, además de un perfil de alturas y un histograma de la Figura 3.3(f).

La Figura 3.4 muestra imágenes representativas de una misma película para distintos tiempos de exposición al aire, (a) el mismo día de fabricación de la muestra, (b) una semana después y (c) 6 semanas posteriores a la fabricación. Se observa claramente cómo aumenta el diámetro de los granos con respecto al tiempo de exposición de las películas al ambiente. La Tabla 3.4 presenta valores característicos de esta muestra para los distintos tiempos.

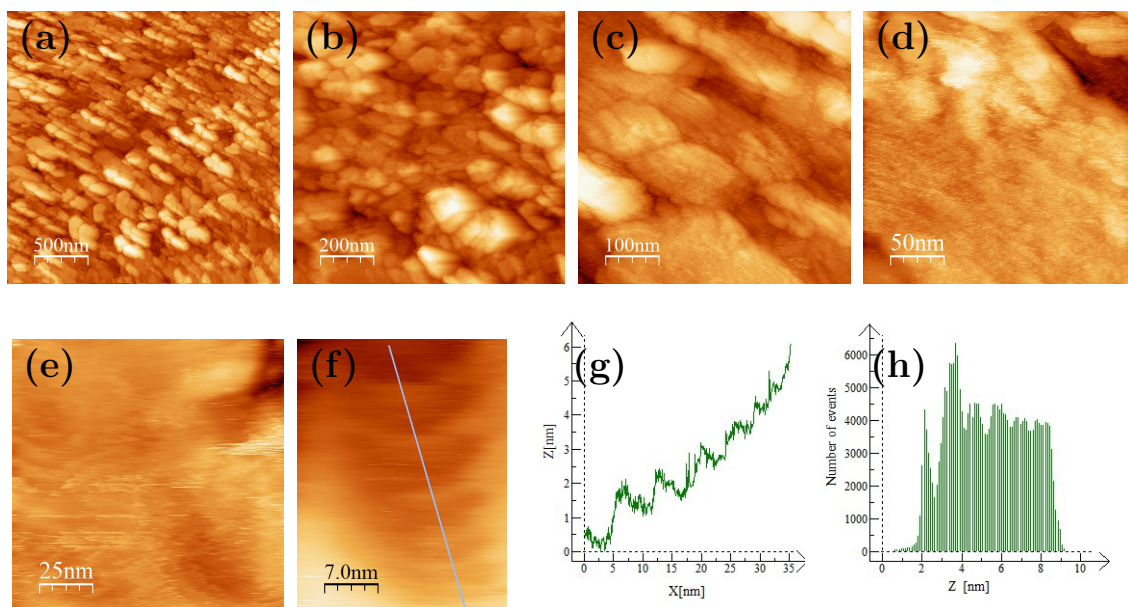


Figura 3.3: (a)-(f) Imágenes topográficas STM de una películas de DDT/Cu para diferentes escalas de tamaño correspondientes a  $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$ ,  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ,  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ ,  $250 \text{ nm} \times 250 \text{ nm}$ ,  $125 \text{ nm} \times 125 \text{ nm}$  y  $70 \text{ nm} \times 70 \text{ nm}$ , respectivamente. (g) Corresponde al perfil de alturas marcado en (f) y (h) al histograma de la imagen (f).

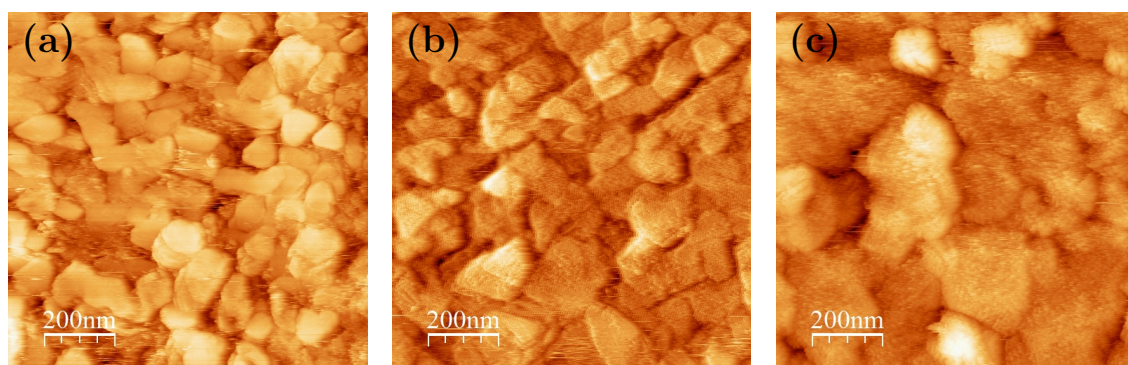


Figura 3.4: Imágenes topográficas STM de una películas de cobre recubierta de 1-dodecanol tomada en diferentes tiempos de exposición a condiciones de laboratorio; (a) mismo día de la fabricación, (b) una semana, (c) seis semanas. La película tiene un espesor de  $40 \text{ nm}$  y se utilizó una tasa de evaporación de  $1 \text{ nm}/\text{min}$ . El área de las imágenes es de  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ .

Se estudió la relación entre el tiempo de inmersión de la película en la solución y la rugosidad superficial, cuyos resultados se muestran en la Tabla 3.3. Las películas de  $40 \text{ nm}$  de espesor, fabricadas con una tasa de evaporación de  $1 \text{ nm}/\text{min}$ , fueron inmersas en distintos

Tabla 3.3: Valores de la rugosidad superficial rms de películas de DDT/Cu de 40 nm de espesor y tasa de evaporación de 1 nm/min para diferentes escalas de tamaño (1000 nm×1000 nm, 500 nm×500 nm y 250 nm×250 nm) y sobre las terrazas.

tiempo	R <sub>1000</sub> [nm]	R <sub>500</sub> [nm]	R <sub>250</sub> [nm]	R <sub>t</sub> [nm]
1 min	4,4	4,4	2,8	0,6
10 min	5,7	5,4	3,3	0,7
20 min	4,3	4,0	3,3	0,6
1 h	7,3	7,3	6,0	0,7
4 h	7,4	6,2	2,8	0,6
12 h	3,4	3,0	1,4	0,6
18 h	6,4	5,7	4,6	0,6
24 h	6,4	5,7	3,5	0,6

tiempos en el rango entre 1 minuto y 1 día. Se observa que la rugosidad superficial se mantiene constante en relación a los distintos tiempos de inmersión, a partir de lo cual se concluye que la SAM se mantiene relativamente estable manteniendo un alto empaquetamiento.

## STS

En la Figura 3.5(a) se observa una imagen STM, mientras en las Figuras 3.5 (b)-(d) se observa la espectroscopía de efecto túnel (STS) sobre la imagen completa, sobre las terrazas (cuadros verdes) y sobre el borde de grano (cuadro azul), respectivamente. La STS sobre la imagen corresponde a un promedio de las distintas curvas tomadas con una grilla de 20 × 20 puntos donde se eliminaron las curvas saturadas, mientras las STS sobre regiones particulares corresponden al promedio sobre el área remarcada en la imagen STM. En la Figura 3.5 (e)-(g) se observan gráficos de la espectroscopía superior de la derivada de la corriente en función del voltaje *versus* el voltaje, las cuales son proporcionales a la densidad de estados del sistema.

El sistema DDT/Cu tienen un comportamiento semiconductor con una brecha de energía de 0,7 eV, aproximadamente. Sin embargo, en los bordes de grano la brecha de energía es mayor que en las terrazas de los granos, como se puede observar al comparar los gráficos Figura

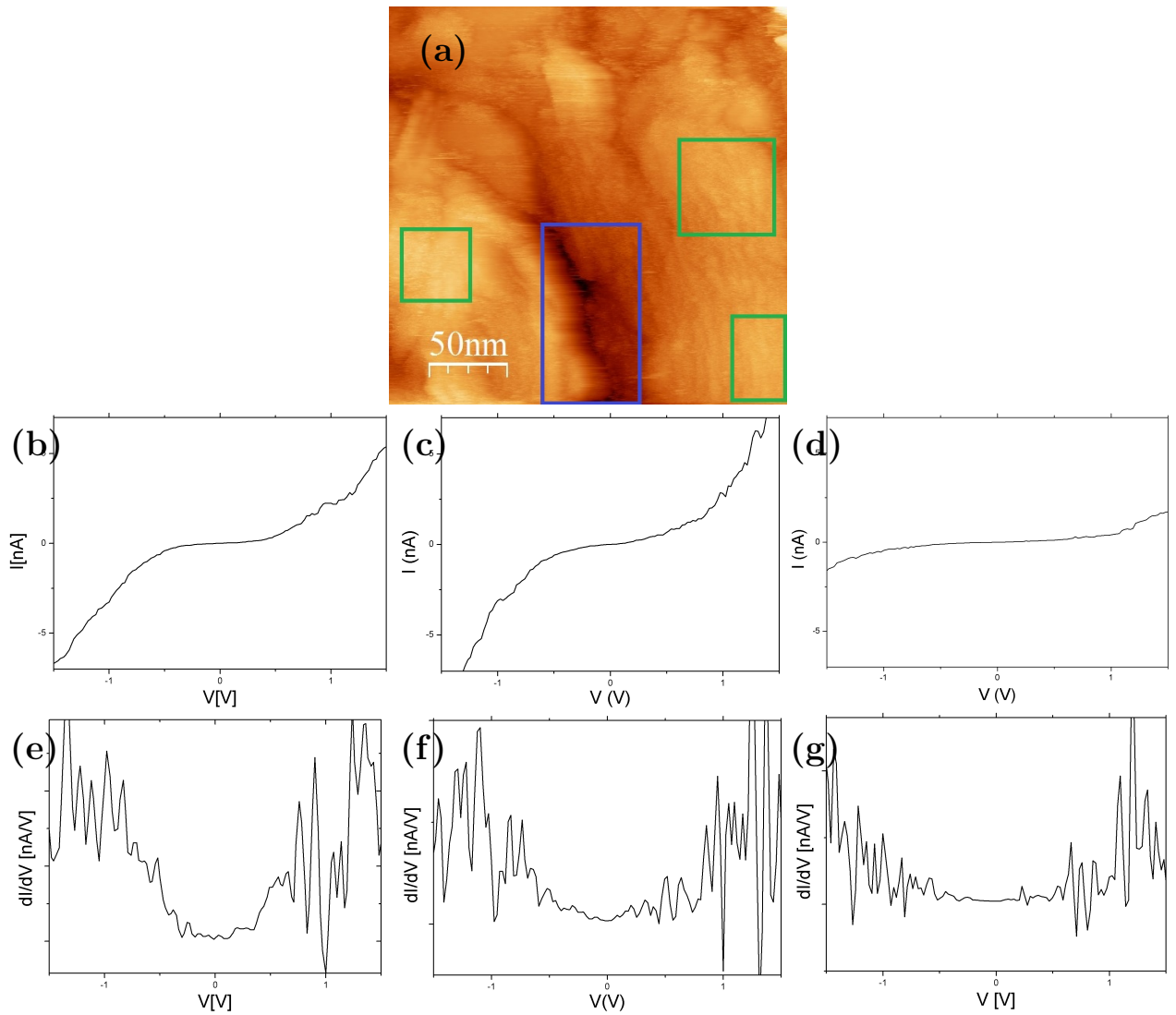


Figura 3.5: (a) Imagen topográfica STM de una películas de DDT/Cu de  $250 \text{ nm} \times 250 \text{ nm}$ . (b)-(d) Espectroscopía de efecto túnel a la imagen completa, a las terrazas de los granos (cuadros verdes) y a los bordes de grano (cuadro azul), respectivamente. (e)-(g) Derivada de la corriente en función del voltaje *versus* voltaje de la espectroscopía correspondiente.

3.5(f) y Figura 3.5(g). Una explicación es que las terrazas de los granos proporcionan una superficie plana para una SAM bien empaquetada, inhibiendo la oxidación de una mejor manera que en los bordes de los granos, donde las irregularidades intrínsecas dificultan una SAM bien empaquetamiento favoreciendo su oxidación.

### 3.1.2. AFM

El AFM se utilizó para observar las películas de cobre sin recubrimiento. Con él se realizó un seguimiento de cómo cambia la morfología de la muestra por la exposición al aire. La Figura 3.6, muestra imágenes características de la misma muestra tomadas a diferentes tiempos de exposición al ambiente, donde (a) fue tomada el mismo día de fabricación de la muestra, (b) se realizó dos semana después y (c) 8 semanas posteriores a la fabricación. En la Tabla 3.4, se presentan los resultados obtenidos para esta muestra, donde se compara con una película de cobre recubierta de 1-dodecanotiol para tiempos similares. Se observa que para ambas muestras el diámetro promedio de grano aumenta significativamente, mientras la rugosidad superficial rms para imágenes de  $1000 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$ , es distinta para ambos casos. Para la muestra de DDT/Cu la rugosidad casi se mantiene constante, mientras para la muestra de Cu la rugosidad aumenta en 4 veces, producto de la oxidación que sufre

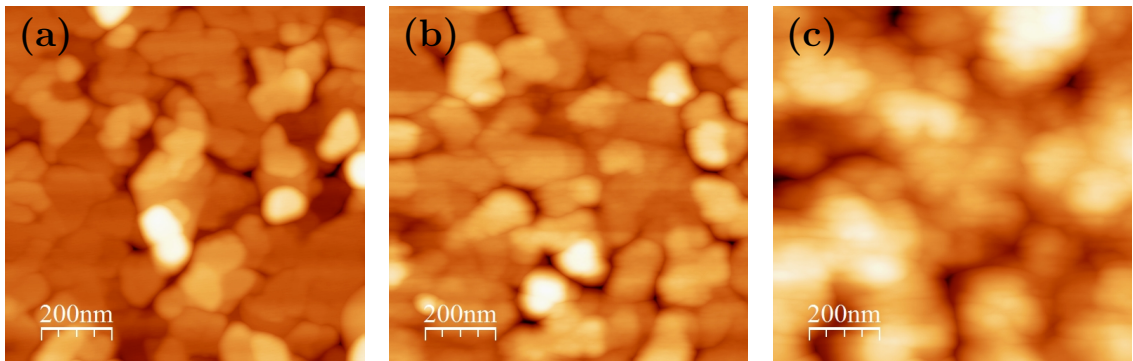


Figura 3.6: Imágenes topográficas AFM de una película de cobre tomada a diferentes tiempos de exposición al aire; (a) mismo día de la fabricación, (b) 2 semanas, (c) ocho semanas. La película tiene un espesor de 40 nm y se utilizó una tasa de evaporación de 1 nm/min. El área de las imágenes es de  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ .

Tabla 3.4: Valores característicos de una película de cobre desnuda analizada por AFM y de cobre recubierto usando el STM para distintos tiempos de exposición en condiciones ambientales; donde D corresponde al diámetro promedio de grano y  $R_{1000}$  a la rugosidad superficial promedio a escala de  $1000 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$ .

tiempo	Cu		DDT/Cu	
	D [nm]	$R_{1000}$	D [nm]	$R_{1000}$
mismo día	100	5,3	100	4,3
1 semana	—	—	154	5,0
2 semanas	113	5,7	—	—
6 semanas	—	—	191	3,4
8 semanas	224	22,2	—	—

Tabla 3.5: Resumen de la energía de ligadura para diferentes compuestos en los picos del  $\text{Cu}(2p_{3/2})$ , Cu Auger, O1s.

Compuesto	Energía de ligadura (eV)			Referencias
	$\text{Cu}(2p_{3/2})$	CuA	O1s	
Cu	932,6	568		[2, 67, 68]
$\text{Cu}_2\text{O}$	932,6	570	530,4	[2, 67, 69]
$\text{Cu}_2\text{S}$	932,7			[67]
CuO	933,8	568,5	529,5	[2, 67, 69]
	940,5			[68]
	943,5			[68]
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	935	570,4	531	[2, 67, 69, 70]
	941			[68]
	943,5			[68]
$\text{H}_2\text{O}$			532,2	[68]

## 3.2. XPS

La Tabla 3.5 resume las ubicaciones de los principales picos para los compuestos de cobre 2p, cobre Auger y oxígeno 1s, obtenidos de la literatura.

A través de XPS se estudió cómo evoluciona la oxidación en función del tiempo de exposición de las muestras a condiciones de laboratorio. Lo primero es realizar mediciones sobre una muestra que no haya estado expuesta al aire. En la Figura 3.7 se muestran espectros de una película recién evaporada, la Figura 3.7(a) presenta un espectro completo, y las Figuras 3.7(b), 3.7(c) y 3.7(d) muestran espectros de alta resolución del fotoelectrón del cobre 2p ,

del cobre Auger y del oxígeno 1s, respectivamente. Se observa una pequeña contaminación de carbono (siempre presente en mediciones de XPS) y una baja cantidad de oxígeno. Lo cual comprueba la pureza del cobre evaporado.

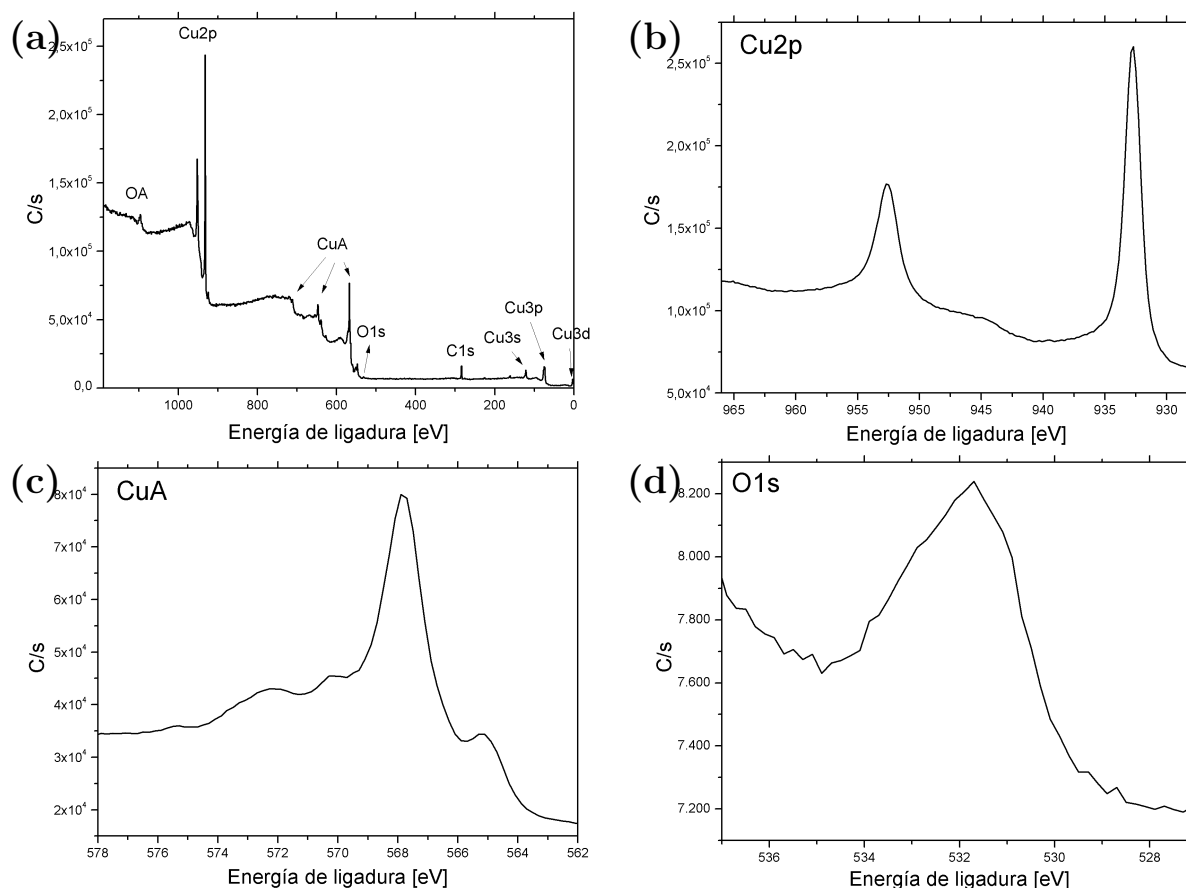


Figura 3.7: Espectros de XPS de cobre recién evaporado, donde (a) muestra el espectro completo, (b), (c) y (d) espectros de alta resolución de Cu2p, Cu Auger y O1s, respectivamente.

Conocido el espectro de una película de cobre recién evaporada, se analizó cómo cambian los espectros al realizar un seguimiento temporal a diferentes muestras. Se realizó un estudio de cómo las diferentes condiciones de fabricación de las muestras, contribuyen de diferente forma a la oxidación de la superficie de la muestra. La Figura 3.8 muestra espectros XPS de una película de DDT/Cu realizando un seguimiento durante 4 meses. Las características



de la muestra son: 40 nm de espesor, utilizando una tasa de evaporación de 10 nm/min y sumergida en solución durante 1 hora.

En la Figura 3.8 se presentan espectros XPS del seguimiento a una película de cobre recubierta con 1-dodecanotiol durante 1 hora, a lo largo de 4 meses. Además se muestran los elementos y compuestos presentes en cada uno de los espectros. La Figura 3.8(a) muestra los espectros completos; se observan las líneas principalmente del cobre: el doblete del Cu2p (Cu2p<sub>1/2</sub> y Cu2p<sub>3/2</sub>) entre 960 y 930 eV, con los satélites *shake up* de estar oxidada, Cu3s a 123 eV, Cu3p a 77 eV y Cu3d a 10 eV, además aparecen las líneas del proceso Auger LMM del cobre entre 750 y 567 eV. También se observa el fotoelectrón del oxígeno, O1s en 531 eV; del carbono, C1s en 284,5 eV; y del azufre, S2p en 162 eV.

Las Figuras 3.8(b), 3.8(c), 3.8(d) y 3.8(e) corresponden a los espectros de alta resolución de Cu2p, Cu Auger, O1s, S2p, respectivamente. Desde el Cu2p se puede observar cómo se ensancha el pico del fotoelectrón producto de la contribución de la especie CuO y después de 6 semanas, también por el aporte de la especie Cu(OH)<sub>2</sub>, además, desde la semana aparecen los satélites llamados *shake up*, los cuales solo están presentes en óxido de cobre. Desde el CuA se observa cómo en un principio, la mayor contribución es por el cobre metálico pero rápidamente la especie Cu<sub>2</sub>O va predominando, terminando con que el aporte del cobre metálico sea solo un hombro de esta especie de óxido.

Por lo expuesto en la subsección 2.3 para la señal Cu2p el pico del cobre metálico y el óxido Cu<sub>2</sub>O tienen la misma energía de ligadura, y para la señal Cu Auger el pico del cobre metálico y el óxido CuO tienen la misma energía de ligadura. Del espectro del oxígeno se observa cómo en un principio casi toda la contribución es del óxido metálico, ya a la semana se equiparan con el hidróxido de cobre e hidróxido para luego ser este último el predomi-

nante apareciendo un hombro a la izquierda producto del agua (humedad). Por último, en el espectro del azufre, se observa que no hay azufre sin enlazar (de existir habría un pico en 164 eV) y todo el azufre presente son tiolatos, es decir sulfuros enlazados con cobre de manera química, por lo tanto se puede afirmar que se ha formado una SAM. Luego de una semana de exposición al ambiente, se produce una oxidación de los tiolatos, apareciendo los sulfonatos, lo cual genera una degradación de la SAM produciendo una pérdida en la propiedad inhibidora de las moléculas sobre la superficie metálica.

En la Figura 3.9 se presentan los espectros de un seguimiento hecho a una muestra de cobre desnuda durante un mes. La Figura 3.9(a) presenta el espectro completo y las Figuras 3.9(b)-(d) presentan los espectros de alta resolución del cobre 2p, cobre Auger y oxígeno 1s, respectivamente.

### 3.3. Mediciones eléctricas

Se utilizó el método de cuatro contactos como técnica complementaria para el estudio de la oxidación de la superficie. Esta técnica en complemento con mediciones XPS permite determinar la densidad de empaquetamiento de las moléculas sobre la superficie [71] y el tipo de interacción del azufre con el metal para películas de oro [72–74]. En cobre se ha utilizado para conocer el espesor crítico donde la película se encuentra en un régimen conductor, utilizando un sustrato de dióxido de silicio se encontró que la película es discontinua en 10 nm y continua para 15 nm de espesor [75]. También los estudios de *self annealing* lo han usado para observar cambios estructurales, donde se observa una disminución en la resistencia de las películas producto del cambio morfológico que sufren debido a encontrarse a temperatura ambiente [76].

En la Figura 3.10 se muestra un gráfico del aumento porcentual de la resistividad de las distintas películas, comparadas con la resistencia del cristal o del bulto. Como son películas delgadas, la resistencia es mayor a la del bulto, además se observa que las películas cuando están recubiertas de SAM tienen mayor resistencia producto que las moléculas actúan como otro punto de *scattering* en la superficie. Un modelo posible para explicar este hecho es colocando un parámetro de especularidad, representando la probabilidad de que el electrón sea reflejado especularmente cuando impacta en la superficie.

Típicamente para el caso de películas de 50 nm de oro, el aumento en la resistividad es de 2 a 4 % producto de la SAM [73], además el cambio en la resistividad es independiente del largo de la cadena [72]. Para nuestros experimentos, el aumento fue de un 10 % aproximadamente.

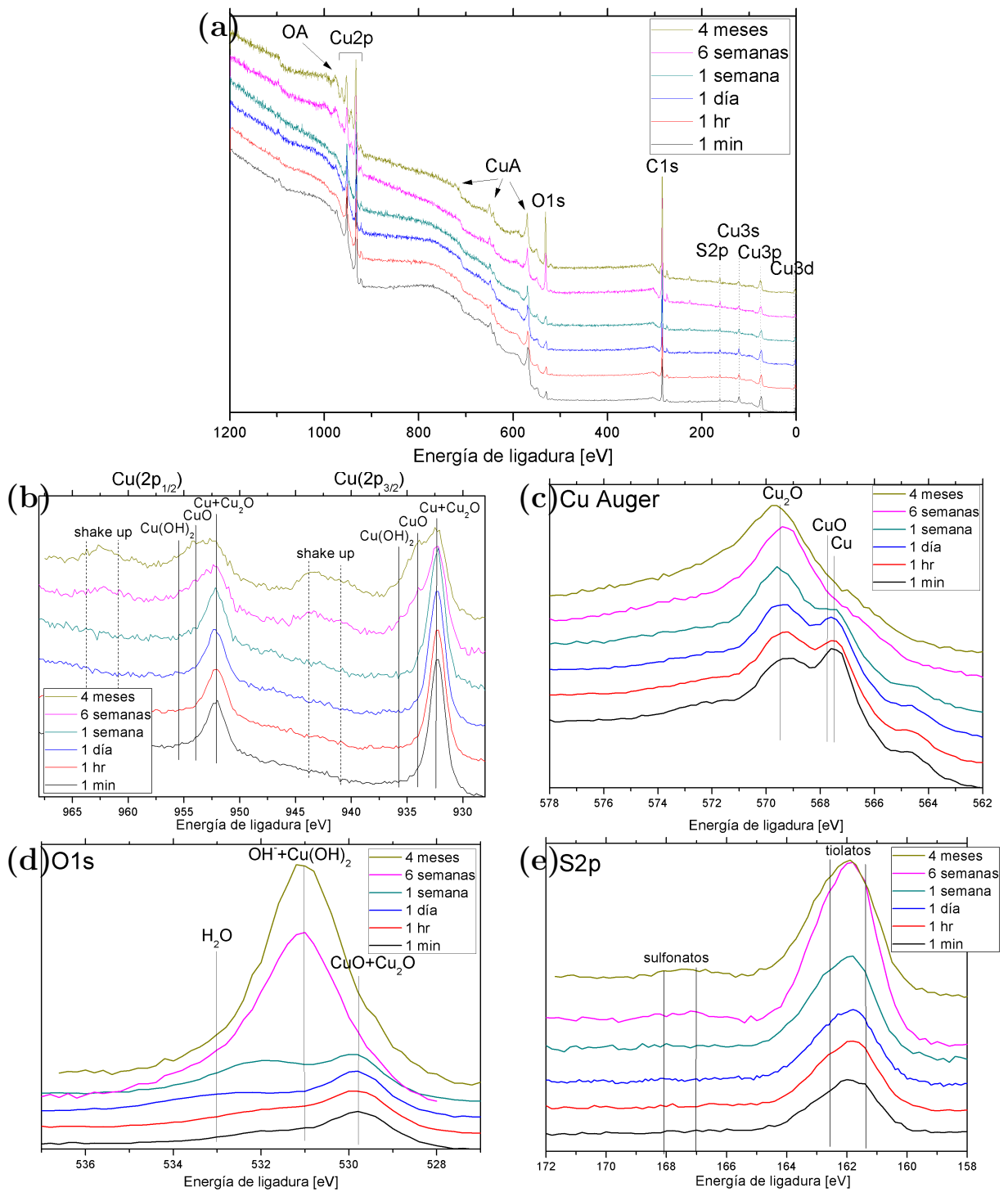


Figura 3.8: Espectros de XPS de una película de cobre recubierta de DDT (40 nm de espesor, tasa de evaporación de 10 nm/min y 1 hora en solución) para distintos tiempos de exposición de la película a condiciones de laboratorio, donde (a) muestra los espectros completos; (b) - (e) muestra los espectros de alta resolución de Cu2p, Cu Auger, O1s y S2p, respectivamente.

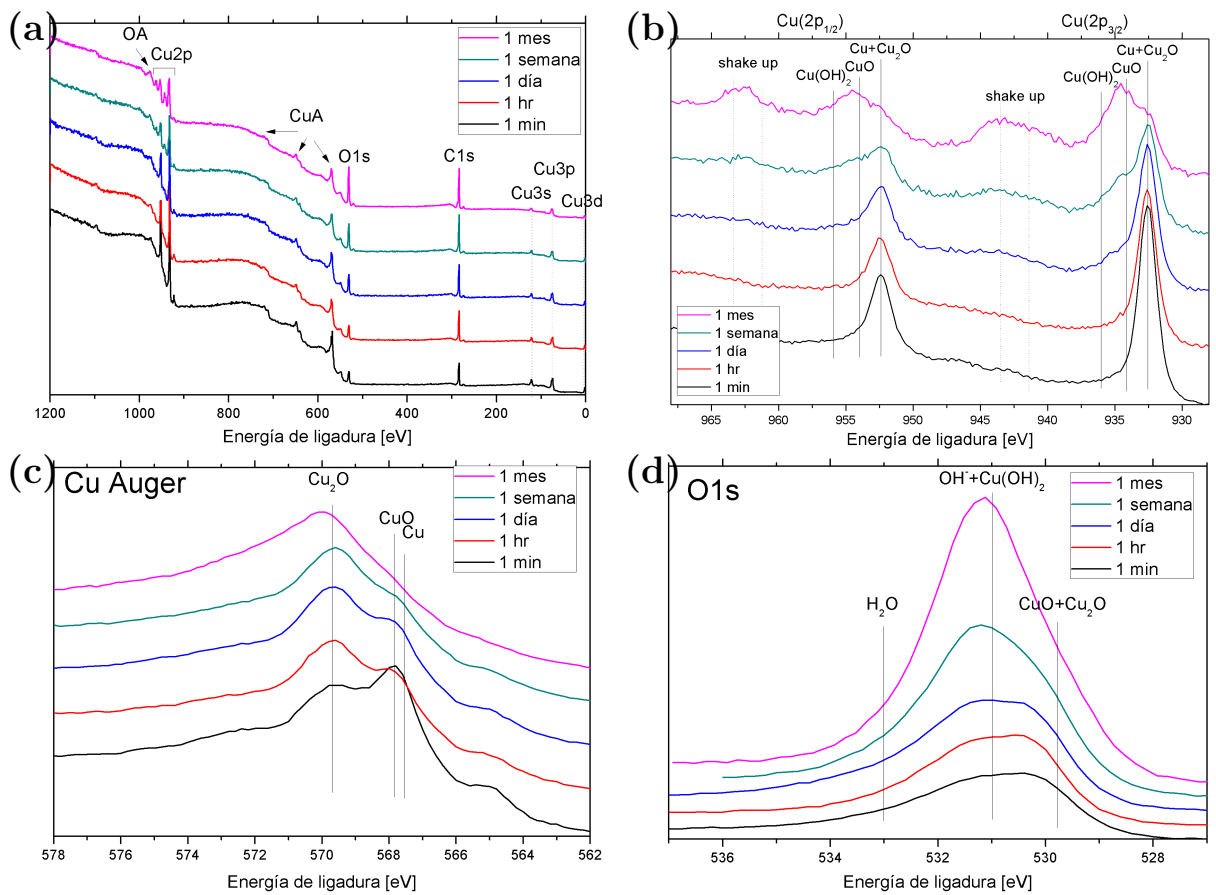


Figura 3.9: Espectros de XPS de una película de cobre desnuda (40 nm de espesor y tasa de evaporación de 10 nm/min) para distintos tiempos de exposición de la película a condiciones de laboratorio, donde (a) muestra los espectros completos; (b), (c) y (d) muestra los espectros de alta resolución de Cu2p, Cu Auger y O1s, respectivamente.

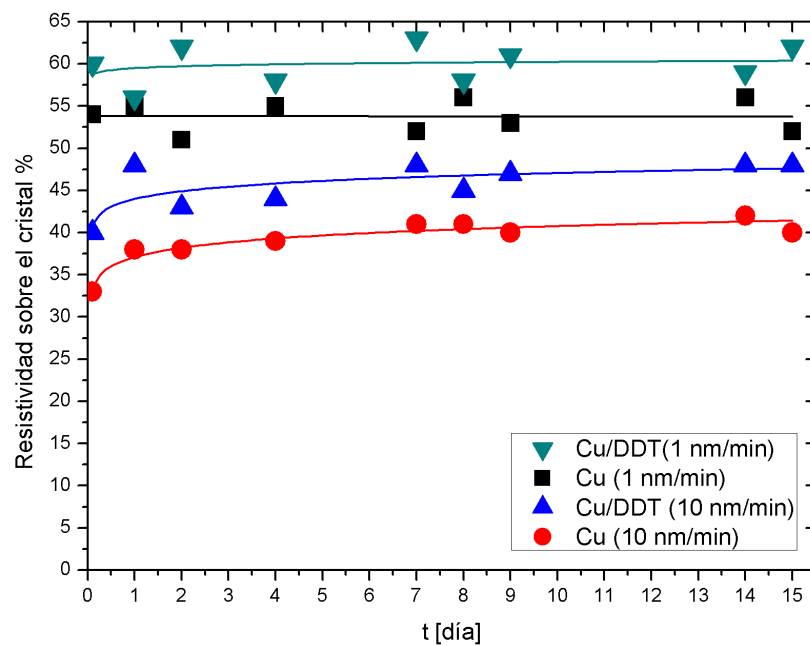


Figura 3.10: Gráfico de la resistividad sobre el cristal *versus* tiempo de exposición al ambiente para muestras de cobre desnudas y recubiertas de 1-dodecanotiol. Con dos valores distintos para la tasa de evaporación

# Capítulo 4

## Discusión

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización, se analizan los diferentes resultados para complementar la información y obtener un detallado análisis del conjunto de todos ellos.

### 4.1. Caracterización de las películas

Se variaron dos parámetros de fabricación de las películas delgadas de cobre estudiadas mediante microscopía de sonda de barrido. En el gráfico mostrado en la Figura 4.1(a) se modificó el espesor nominal, donde se observa que el diámetro promedio de grano no aumenta monótonamente con respecto al espesor nominal, pues hay un quiebre en 60 nm, además no se encuentra correlación entre rugosidad superficial con respecto al espesor para los distintos tamaños de imagen analizados, y la rugosidad superficial sobre las terrazas se mantiene constante con respecto al espesor nominal, como se mostró en la Tabla 3.1. El otro parámetro que se modificó fue la tasa de evaporación, entre 1 y 10 nm/min. En el gráfico de la Figura 4.1(b) se muestra la dependencia del diámetro promedio de grano y de terraza *versus* la tasa de evaporación, donde se observan dos regímenes, porque el diámetro promedio de grano disminuye cuando se aumenta la tasa a 5 nm/min o mayor, una explicación a este hecho podría ser que una baja tasa de evaporación permite un reordenamiento de los átomos favo-

reciendo su aglomeración, como reporta Doron-Mor y colaboradores [77] para el caso del oro. En este caso, tampoco se encontró correlación entre rugosidad superficial para los distintos tamaños de imagen con respecto a la tasa de evaporación y también se mantiene constante la rugosidad superficial sobre las terrazas (Tabla 3.2).

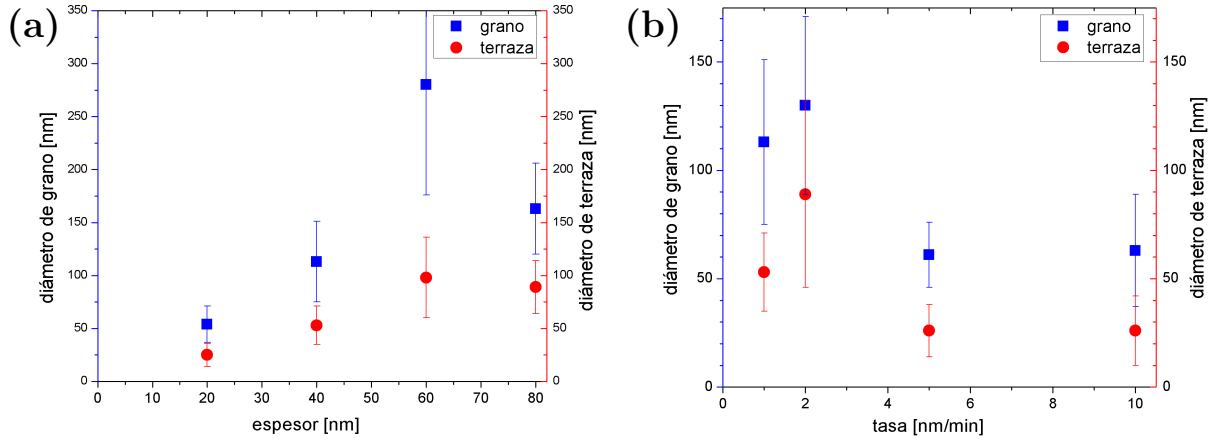


Figura 4.1: Gráficos de diámetro promedio de grano y de terraza versus (a) espesor y (b) tasa de evaporación con su respectiva desviación estándar, de películas de DDT/Cu.

En la Figura 4.2 se muestra un gráfico de la razón porcentual promedio entre el diámetro de terraza ( $d$ ) y diámetro de grano ( $D$ ), para cada una de las muestras presentadas en las Tablas 3.1 y 3.2. Se observa que la razón es similar en todos los casos, resultando un  $51 \pm 12 \%$ .

En la Figura 4.3 se muestra cómo se modifica el diámetro promedio de grano y la rugosidad superficial rms para un tamaño de imagen de  $1000 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$  versus el tiempo de exposición al aire de una muestra de DDT/Cu y otra de Cu. Es notable el aumento en el diámetro de los granos para ambas muestras, por otro lado, la película recubierta por 1-dodecanotiol conserva su rugosidad superficial mientras la película desnuda lo incrementa en 5 veces luego de ocho semanas al aire. Entonces, para futuros estudios de películas delgadas de cobre, las mediciones de microscopía de sondas de barrido se deben hacer considerando la



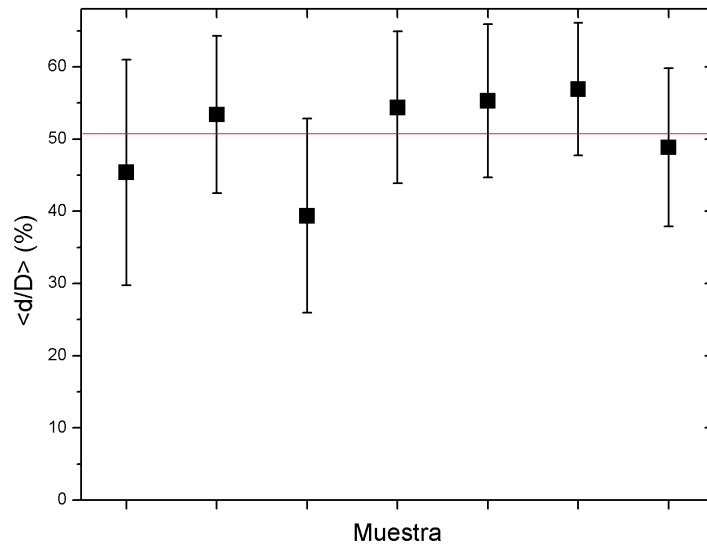


Figura 4.2: Gráfico de la razón porcentual promedio entre el diámetro de terraza y de grano para las muestras presentadas en las Tablas 3.1 y 3.2.

variable del tiempo de exposición de las muestras al aire. En la búsqueda bibliográfica sobre el cambio morfológico que sufren las películas de cobre con respecto al tiempo de exposición al ambiente, solo se encontró el efecto llamado *self-annealing* [76, 78–81], donde la película cambia su morfología y propiedades eléctricas por estar a temperatura ambiente. Las principales técnicas para caracterizar este efecto han sido difracción de electrones retrodispersados (EBSD, Electron Back Scattering Diffraction), microscopía electrónica de transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy) y mediciones eléctricas. Se desistió de esta posibilidad por las escalas de tiempo en que suceden los cambios, mientras en *self-annealing* las mayores transformaciones suceden al primer día, para las muestras presentadas en esta tesis, las transformaciones pasan a las semanas de exposición al aire.

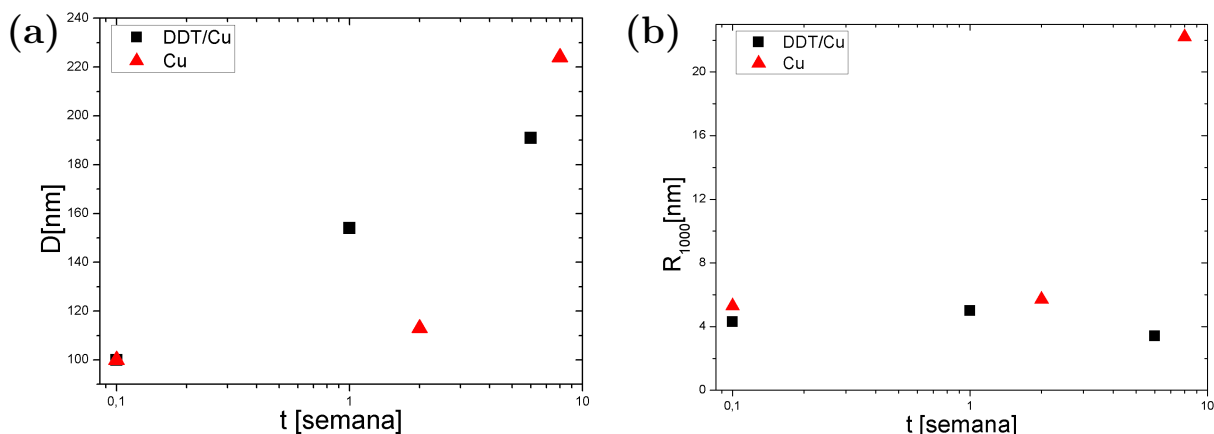


Figura 4.3: Gráficos de (a) diámetro promedio de grano y (b) rugosidad rms sobre un área de  $1000 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$  *versus* tiempo de exposición al ambiente, de una película de cobre desnudo (Cu) y recubierto con 1-dodecanotiol (DDT/Cu).

## 4.2. Empaquetamiento de la SAM

Lo primero es dilucidar si se forman monocapas auto-ensambladas de 1-dodecanotiol en la superficie. La Figura 4.4a) muestra el espectro XPS de alta resolución del S2p para una muestra de cobre de 40 nm de espesor, tasa de evaporación de 1 nm/min, 1 h en solución y expuesta solo 1 min al aire y se observa que la mayor contribución corresponde al doblete C2 (rojo) el cual indica la adsorción de las moléculas a la superficie. Además como la señal de los azufres degradados (C1, verde) es muy baja, al igual que la señal de los azufres sueltos o asociados a multicapas (C3, azul), se puede concluir que sí se forma una SAM molecular. También si se observa la Figura 4.4b), que corresponde a la misma muestra pero expuesta al aire por 4 meses, se sigue observando un predominio de la señal C2 implicando que la SAM molecular se mantiene, pero algo degradado pues aparece otro pico sobre los 166 eV, asociada a la oxidación del azufre.

Para mejorar el empaquetamiento de la SAM se estudió la dependencia del tiempo en solución de las películas. Se calculó la rugosidad superficial sobre las terrazas para cada una

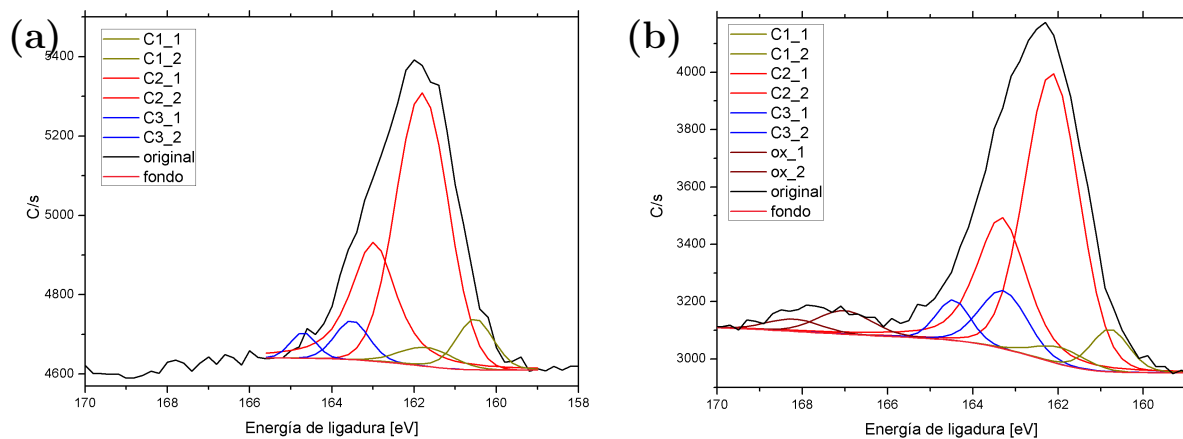


Figura 4.4: Espectros de XPS de alta resolución de S2p de película de cobre de 40 nm de espesor, tasa de 1 nm/min, 1 h en solución y a) 1 min expuesta al aire y b) 4 meses expuesta al aire.

de las muestras, pues una disminución en la rugosidad superficial significa un mayor empaquetamiento de la SAM. Los tiempos se variaron entre 1 minuto y un día. El gráfico de la Figura 4.5, obtenido de la Tabla 3.3, muestra la rugosidad superficial sobre terrazas en función del tiempo en solución (en escala logarítmica). Se observa que la rugosidad superficial se mantiene constante con un promedio de  $0,6 \pm 0,2$  nm. Por lo tanto, para estos tiempos no hay cambio en el empaquetamiento de la SAM de moléculas sobre la superficie. Esto se puede entender porque al usar la técnica de sumergir las películas en solución, la presión sobre la superficie es muy alta, lo que genera la SAM de forma espontánea. Por lo tanto, un estudio sobre las diferentes fases de adsorción de las moléculas, desde la fisisorción hasta la SAM altamente empaquetada, debe hacerse desde una preparación de las SAMs desde fase vapor.

La espectroscopía de efecto túnel muestra que el empaquetamiento de la SAM varía con respecto a los distintos lugares de la superficie, como se observó en la Figura 3.5. Sobre las terrazas se logra un mayor empaquetamiento, generando una capa molecular más protectora a la oxidación que en los bordes de grano, pues este defecto de la película dificulta el ordena-

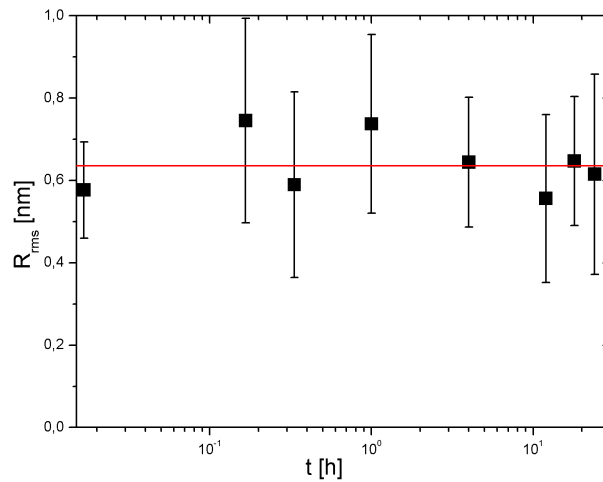


Figura 4.5: Gráfico de la rugosidad superficial rms *versus* el tiempo en solución para películas de DDT/Cu de 40 nm de espesor y tasa de evaporación de 1 nm/min. La línea roja marca el promedio de la rugosidad superficial.

miento de la SAM permitiendo un mayor paso de moléculas de oxígeno al metal, aumentando la brecha de energía en la superficie.

### 4.3. Estado de oxidación

La investigación sobre los estados de oxidación se basan en la caracterización XPS obtenida de las muestras, en particular, en los espectros de alta resolución del Cu2p, Cu Auger, O1s, C1s y S2p. Utilizando la ecuación 2.5 y desarrollando el procedimiento explicado en el capítulo 2 se ha estimado el espesor de la capa de óxido para las diferentes muestras, logrando diferenciar la contribución de cada una de las especies de óxido y obtener el espesor total realizando la suma de las dos contribuciones. La Figura 4.6 muestra la evolución de la oxidación para dos películas de cobre de 40 nm de espesor y tasa de evaporación de 1 nm/min, una sin recubrimiento (izquierda) y la otra recubierta con 1-dodecanotiol (derecha). La Figura 4.7 muestra la evolución de la oxidación para dos películas de cobre de 40 nm de espesor y tasa de evaporación de 10 nm/min, sin recubrimiento (izquierda) y recubierta de 1-dodecanotiol

(derecha).

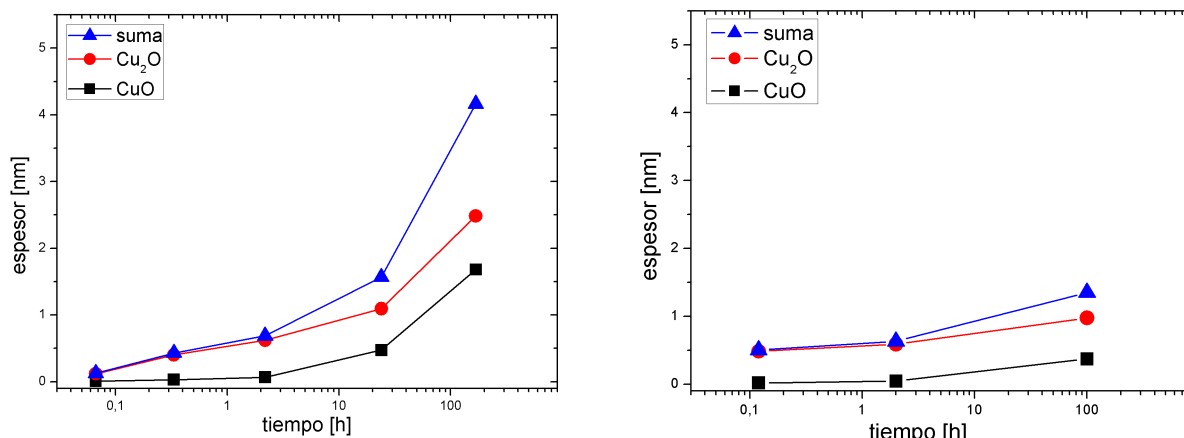


Figura 4.6: Gráfico de espesor *versus* tiempo en condiciones de laboratorio para una película de cobre de 40 nm de espesor evaporada a una tasa de 1 nm/min; sin recubrimiento (izquierda) y recubierta con una SAM de 1-dodecanotiol (derecha)

Al analizar los gráficos del espesor de la capa de óxido en función del tiempo de exposición al aire, lo primero es notar una menor oxidación de las películas cuando están recubiertas por una SAM de 1-dodecanotiol. También se observa que la mayor contribución a la oxidación de la superficie es la especie  $\text{Cu}_2\text{O}$ , para todos los casos estudiados. Al comparar las Figuras 4.7 y 4.6 se observa que las películas con granos más grandes (tasa de 1 nm/min) posee una menor oxidación superficial, esto se debe a una mayor cantidad de área ocupada por las terrazas de los granos, porque tiene granos más grandes y se obtuvo que la razón entre el tamaño de la terraza y del grano es constante. Además la corrosión de la superficie se produce en particular por los defectos superficiales, sean estos bordes de grano, vacancias, etc. porque el empaquetamiento de la SAM se favorece en las terrazas.

Se comparan los resultados con la teoría de Cabrera-Mott [53]. Lo primero es notar que ellos atribuyen la oxidación a la especie  $\text{Cu}_2\text{O}$ , la especie más contribuyente de acuerdo a nuestros resultados. Además, utilizando la ecuación (1.1) se ajustan nuestros resultados a la teoría, como se observa en la Figura 4.8, para las cuatro muestras antes presentadas. Se ob-

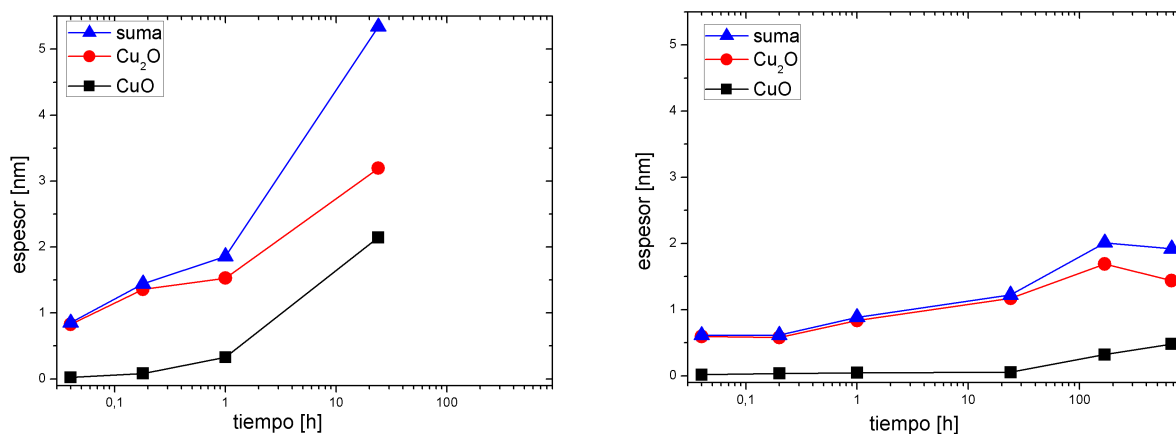


Figura 4.7: Gráfico de espesor *versus* tiempo en condiciones ambientales para una película de cobre de 40 nm de espesor evaporada a una tasa de 10 nm/min; sin recubrimiento (izquierda) y recubierta con 1-dodecanotiol (derecha)

serva un acuerdo parcial, pues la teoría supone una oxidación homogénea y de los resultados de STS se sabe que la superficie sufre una oxidación heterogénea, no permitiendo un total acuerdo con la teoría.

La oxidación de la superficie es un proceso difusivo donde el oxígeno va corroyendo la superficie, esto tiene varios efectos, el primero es un aumento en la resistencia de la película producto que el espesor metálico disminuye. Otro efecto es la degradación de la SAM, esto se observa en los espectros XPS de alta resolución del S2p, Figura 3.8e), pues luego de una semana de exposición al aire, aparece el *peak* de sulfonatos, lo que implica una oxidación de algunos átomos de azufre. Por simulaciones computacionales [82] se observa que la posición en donde se encuentra el oxígeno juega un rol fundamental para saber la estabilidad de la SAM. Cuando ocupa entre el quinto y séptimo lugar de los metilos contando desde la cabeza de la molécula, la SAM se desordena de forma casi completa, mientras que si ocupa otra posición, la SAM se mantiene ordenada. Por lo tanto, la SAM se degrada por la interacción con el ambiente, aún cuando, es una barrera efectiva para inhibir la oxidación de la superficie del cobre.

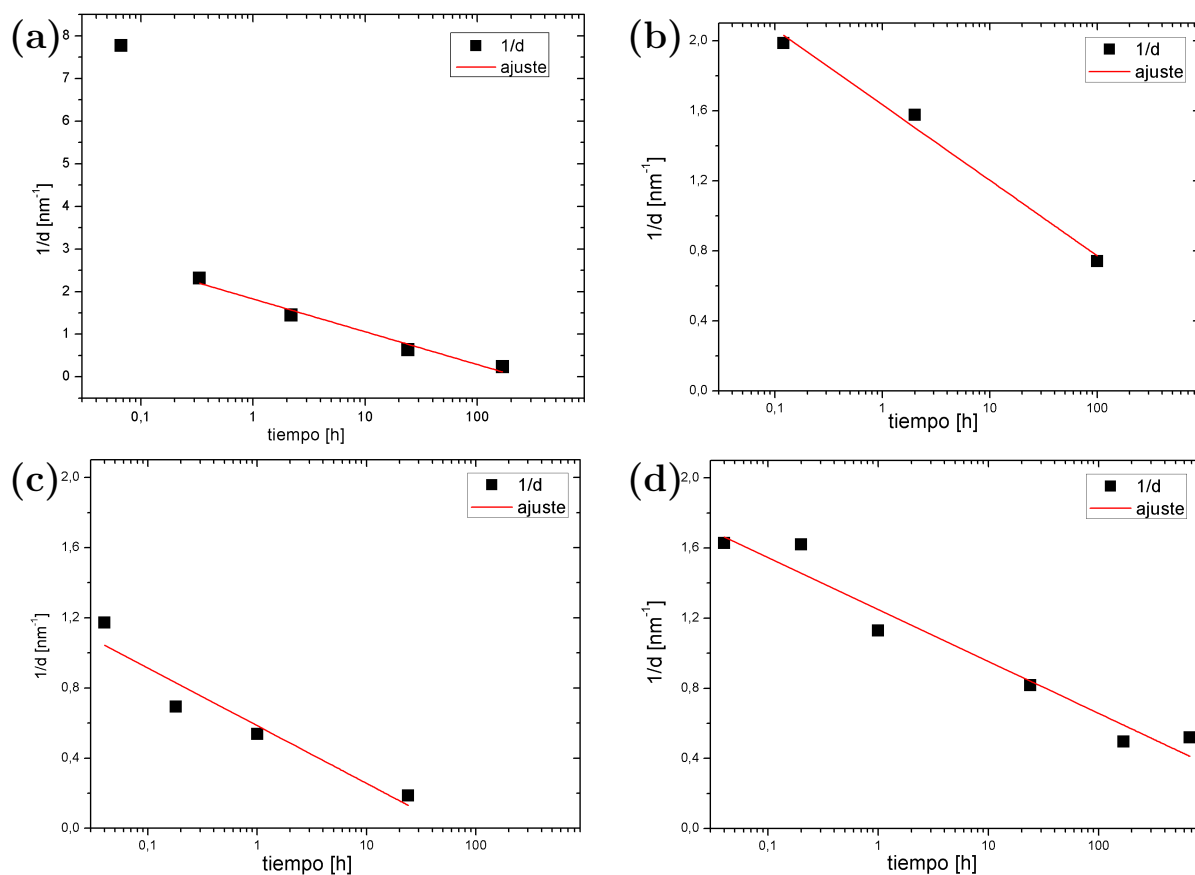


Figura 4.8: Gráficos del inverso del espesor en función del tiempo de exposición al aire y el ajuste con los mejores parámetros utilizando la ecuación (1.1) para películas de cobre de 40 nm de espesor y tasa de evaporación de (a) 1 nm/min, (b) 1 nm /min recubierto con DDT por 1 h, (c) 10 nm/min y (d) 10 nm/min recubierto con DDT por 1 h.

Las características morfológicas también juegan un rol importante en la evolución de la oxidación superficial, pues la capa de óxido es mayor para la película evaporada a una tasa de 10 nm/min en comparación a la fabricada con 1 nm/min. Se observa que granos más extensos ayudan a frenar el proceso de oxidación, por lo tanto, notamos que la corrosión de la superficie se produce en particular por los defectos superficiales, sean estos bordes de grano, vacancias, etc. y la minimización de estos defectos ayuda a la preservación de una película libre de oxidación.

# Capítulo 5

## Conclusiones

En esta tesis se estudiaron los sistemas de películas delgadas de cobre desnudas y cobre recubiertas de 1-dodecanotiol. Se lograron caracterizar ambos sistemas para distintas condiciones de fabricación utilizando microscopía de sonda de barrido, además se realizó espectroscopía de efecto túnel para películas recubiertas y se observó un comportamiento semiconductor de la superficie. Además en ambos sistemas las películas sufren un cambio morfológico en el tiempo, al exponerse a condiciones ambientales.

Cuando las películas de cobre son recubiertas con 1-dodecanotiol, se genera una monocapa auto-ensamblada de forma espontánea y bien empaquetada, sin importar el tiempo que estuvo sumergida la película de cobre en el rango de 1 minuto a un día. Además la SAM molecular cumple con la propiedad de inhibir la oxidación de la superficie de la muestra. Sin embargo, esta capa sufre una degradación por efecto de la oxidación, desde la semana que está expuesta a condiciones ambientales.

Las condiciones de fabricación de las muestras sí afectan la cinética de oxidación envuelta. Una baja tasa de evaporación en la fabricación de las muestras implica granos grandes de amplias terrazas, permitiendo un mejor empaquetamiento de la SAM inhibiendo la oxidación más eficientemente que las películas fabricadas a una alta tasa de evaporación.



# Bibliografía

- [1] W. Gao, H. Gong, J. He, A. Thomas, L. Chan y S. Li, *Mater. Lett.* **51**, 78 (2001).
- [2] I. Platzman, R. Brener, H. Haick y R. Tannenbaum, *J. Phys. Chem. C* **112**, 1101 (2008).
- [3] I. Platzman, C. Saguy, R. Brener, R. Tannenbaum y H. Haick, *Langmuir* **26**, 191 (2009).
- [4] N. Serin, T. Serin y S. Karadeniz, *Semicond. Sci Technol.* **17**, 60 (2002).
- [5] C. Vericat, M. E. Vela, G. A. Benitez, J. A. Martin-Gago, X. Torrelles y R. C. Salvarezza, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, R867 (2006).
- [6] P. E. Laibinis y G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 9022 (1992).
- [7] D. A. Hutt y C. Liu, *Applied Surface Science* **252**, 400 (2005).
- [8] O. Azzaroni, M. Cippollone, M. E. Vela y R. C. Salvarezza, *Langmuir* **17**, 1483 (2001).
- [9] J. Scherer, M. R. Vogt, O. M. Magnussen y R. J. Behm, *Langmuir* **13**, 7945 (1997).
- [10] K. B. Blodgett, *J. Am. Chem Soc.* **57**, 1007 (1935).
- [11] K. B. Blodgett y I. Langmuir, *Phys. Rev.* **51**, 964 (1937).
- [12] W. C. Bigelow, D. L. Pickett y W. A. Zisman, *J. Colloid Interface Sci.* **1**, 513 (1946).
- [13] L. C. F. Blackman y M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.* **162**, 162 (1957).
- [14] R. G. Nuzzo y D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4481 (1983).

- [15] F. Schreiber, *Progress in surface Science* **65**, 151 (2000).
- [16] A. W. Adamson y A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces* (Wiley-Interscience, New York, 1997).
- [17] J. J. Gooding, *Alkanethiol Self-Assembled Monolayers*, Vol. 1 de *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (American Scientific Publishers, www.aspbs.com/enn, 2004).
- [18] H. Fernández, *Estudio de la morfología y microestructura de películas policristalinas de cobre depositadas sobre sustratos de silicio y mica* (Tesis de Magíster en Ciencias, Universidad de Chile, 2014).
- [19] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, 1976).
- [20] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, Ralph y G. M. Whitesides, *Chem. Rev* **105**, 1103 (2005).
- [21] F. Bensebaa, R. Voicu, L. Hurrón, T. H. Ellis y E. Kruus, *Langmuir* **13**, 5335 (1997).
- [22] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides y R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem Soc.* **111**, 321 (1989).
- [23] R. Yamada, H. Wano y K. Uosaki, *Langmuir* **16**, 5523 (2000).
- [24] G. K. Jennings, T.-H. Yong, J. C. Munro y P. E. Laibinis, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2950 (2003).
- [25] O. Dannenberger, J. J. Wolff y M. Buck, *Langmuir* **14**, 4679 (1998).
- [26] J. Denayer, J. Delhalle y Z. Mekhalif, *Applied Surface Science* **256**, 1426 (2009).

- [27] Tesis para optar al grado de Ingeniería Química en la Universidad Tecnológica Metropolitana (UTEM), realizada por Gabriela Acosta, parte de los resultados fueron presentados en el ICMS 2013 realizado en Valdivia del 22 al 25 de octubre de 2013.
- [28] H. Tu, P. Yen, S. Chen y S. Yau, *Langmuir* **27**, 6801 (2011).
- [29] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara y C. E. D. Chidsey, *J. Am Chem Soc.* **109**, 3559 (1987).
- [30] D. Burshtain y D. Mandler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 158 (2006).
- [31] P. L. Schilardi, P. Dip, P. C. dos Santos Claro, G. A. Benítez, M. H. Fontecelli, O. Azaróni y R. C. Salvarezza, *Chem. Eur. J.* **12**, 38 (2005).
- [32] C. Vericat, M. E. Vela, G. A. Benitez, P. Carro y R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev* **39**, 1805 (2010).
- [33] G. E. Poirier, *Chem. Rev.* **97**, 1117 (1997).
- [34] A. Riposan y G. yu Liu, *J. Phys. Chem. B* **110**, 23926 (2006).
- [35] J. Hautman y M. L. Klein, *J. Chem Phys* **93**, 7483 (1990).
- [36] A. Ulman, *An introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly* (Academic Press, Boston, 1991).
- [37] A. Ulman(Ed), *Self-Assambled monolayers of thiols, Thin Films* (Academic Press, San Diego, 1998).
- [38] R. G. Nuzzo, L. H. Dubois y D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 558 (1990).
- [39] M. S. Yeganeh, S. M. Dougal, R. S. Polizzotti y P. Rabinowitz, *Phys. Rev. Lett.* **59**, R10449 (1995).

- [40] J. Storh, *NEXAFS Spectroscopy* (Springer, Nueva York, 1992).
- [41] M. M. Antonijevid y M. B. Petrovic, *Int. J. Electrochem. Sci.* **3**, 1 (2008).
- [42] M. A. C. Campos, A. K. Trilling, M. Yang, M. Giesbers, J. Beekwilder, J. M. J. Paulusse y H. Zuilhof, *Langmuir* **27**, 8126 (2011).
- [43] R. Maboudian, W. R. Ashurst y C. Carraro, *Sens. Actuators* **82**, 219 (2000).
- [44] Y. Wang, Y. Zhou, J. Sokolov, B. Rigas, K. Levon y M. Rafailovich, *Biosens. Bioelectron.* **24**, 162 (2008).
- [45] T. J. Huang, B. Brough, C.-M.-Ho, Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, H.-R. Tseng, J. F. Stoddart, M. Baller y S. Magonov, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5391 (2005).
- [46] I. Platzman, H. Haick y R. Tannenbaum, *Appl. Mater. Interfaces* **2**, 2585 (2010).
- [47] J. A. Rogers y R. G. Nuzzo, *Mater. Today* **8**, 50 (2005).
- [48] A. Njeh, T. Wieder y H. Fuess, *Surf. Interface Anal.* **33**, 626 (2002).
- [49] J. Iijima, J.-W. Lim, S.-H. Hong, S. Suzuki, K. Mimura y M. Isshiki, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 2825 (2006).
- [50] Y. Zhu, K. Mimura y M. Isshiki, *Corros. Sci.* **46**, 2445 (2004).
- [51] Y. Zhu, H. Lu, Q. Jiang, K. Mimura y M. Isshiki, *J. Electrochem. Soc.* **154**, C153 (2007).
- [52] C. Wagner, *Z. Phys. Chem.* **B21**, 25 (1933).
- [53] N. Cabrera y N. F. Mott, *Rep. Prog. Phys.* **12**, 163 (1949).
- [54] F. Young, J. Cathcart y A. Gwathmey, *Acta Metall.* **4**, 145 (1956).
- [55] K. Tanaka, Y. Matsumoto, T. Fujita y Y. Okawa, *Appl. Surf. Sci.* **130**, 475 (1998).

- [56] I. Horcas, R. Fernandez, J. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero y A. Baro, Review of Scientific Instruments **78**, 013705 (2007).
- [57] Disponible en <http://rsbweb.nih.gov/ij/index.html>.
- [58] S. Bahamondes, S. Donoso, R. Henríquez, G. Kremer, R. M. noz y M. Flores, Avances en Ciencia e Ingeniería **3**, 79 (2012).
- [59] T. Sun, B. Yao, A. P. Warren, R. Vineer, S. Roberts, K. Barmak y K. R. Coffey, Jour. of Vac. Sci and Tec. **26**, 605 (2008).
- [60] R. Henriquez, S. Cancino, M. F. Andres Espinosa, T. Hoffmann, G. Kremer, J. G. Lisoni, L. Moraga, R. Morales, S. Oyarzun, M. A. Suarez, A. Z. niga y R. C. Munoz, Phys. Rev. B **82**, 113409 (2010).
- [61] C. González-Fuentes, *Resistividad de películas delgadas de oro depositadas sobre mica, inducida por scattering del electrón con una superficie autoafín* (Tesis de magíster: Universidad de Chile, 2012).
- [62] B. R. Strohmeier, Surface and Interface Analysis **15**, 51 (1990).
- [63] M. P. Seah y W. A. Dench, Surface and Interface Analysis **1**, 2 (1979).
- [64] Y. Iijima, N. Niimura y K. Hiraoka, Surface and Interface Analysis **24**, 193 (1996).
- [65] S. K. Chawla, B. I. Rickett, N. Sankarraman y J. H. Payer, Corrosion Science **33**, 1617 (1992).
- [66] R. Henríquez, *Resistividad inducida por scattering electron-superficie rugosa y scattering electron borde de grano en películas delgadas de oro depositdas sobre mica*. (Tesis doctoral, Universidad de Chile, 2010).
- [67] P. E. Larson, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **4**, 213 (1994).

- [68] N. S. McIntyre, S. Sunder, D. W. Shoesmith y F. W. Stanchell, *Vac. Sci. Technol.* **18**, 714 (1981).
- [69] N. S. McIntyre y G. Cook, *Anal. Chem.* **47**, 2208 (1975).
- [70] C. D. Wagner, H. L. Gale y R. H. Raymond, *Anal. Chem.* **51**, 466 (1979).
- [71] D. L. Pugmire, M. J. Tarlov, R. D. van Zee y J. Naciri, *Langmuir* **19**, 3720 (2003).
- [72] G. A. Fried, Y. Zhang y P. Bohn, *Thin Solid Films* **401**, 171 (2001).
- [73] Y. Zhang, R. H. Terrill y P. W. Bohn, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 9969 (1998).
- [74] Y. Zhang, R. H. Terrill y P. W. Bohn, *Anal. Chem.* **71**, 119 (1999).
- [75] H.-D. Liu, Y.-P. Zhao, G. Ramanath, S. P. Murarka y G.-C. Wang, *Thin Solid Films* **384**, 151 (2001).
- [76] N. Alshwawreh, M. Militzer, D. Bizzotto y J. C. Kuo, *Microelectronic Engineering* **95**, 26 (2012).
- [77] I. Doron-Mor, Z. Barkay, N. Filip-Granit, A. Vaskenich y I. Rubinstein, *Chem. Mater.* **16**, 3476 (2004).
- [78] M. Stangl, V. Dittel, J. Acker, V. Hoffmann, W. Gruner, S. Strehle y K. Wetzig, *Applied Surface Science* **252**, 158 (2005).
- [79] M. Stangl, M. Lipták, A. Fletcher, J. Acker, H. Wendrock, S. Oswald y K. Wetzig, *Microelectronic Engineering* **85**, 534 (2008).
- [80] K. B. Yin, Y. D. Xia, C. Y. Chan, W. Q. Zhang, Q. J. Wang, X. N. Zhao, A. D. Li, Z. G. Liu, M. W. Bayes y K. W. Yee, *Scripta Materialia* **58**, 65 (2008).
- [81] M.-S. Yoon, Y.-J. Park y Y.-C. Joo, *Thin Solid Films* **408**, 230 (2002).

[82] P. Srivastava, W. G. Chapman y P. E. Laibinis, *Langmuir* **25**, 2689 (2009).