



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

RESISTENCIA DE PELÍCULAS DE COBRE RECUBIERTAS POR TIOLES
AROMÁTICOS

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

BELÉN ELIZABETH ZÚÑIGA CÉSPEDES

PROFESOR GUÍA:
MARCOS FLORES CARRASCO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
NOELIA BENITO GÓMEZ
VÍCTOR FUENZALIDA ESCOBAR
CARMEN GONZÁLEZ HENRÍQUEZ

SANTIAGO DE CHILE
2016

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS, MENCIÓN FÍSICA
POR: BELÉN ELIZABETH ZÚÑIGA CÉSPEDES
FECHA: 2016
PROF. GUÍA: SR. MARCOS FLORES CARRASCO

RESISTENCIA DE PELÍCULAS DE COBRE RECUBIERTAS POR TIOLES AROMÁTICOS

La resistencia eléctrica de las superficies de cobre de espesor cercano al camino libre medio electrónico ($\sim 39 \text{ nm}$) no es constante en el tiempo, debido a procesos de oxidación que disminuyen el espesor efectivo de la película metálica en una proporción importante [1]. Esto es un problema que limita las posibles aplicaciones de este material en cualquier dispositivo nanométrico. Existe evidencia de que los tioles protegen los metales de ligandos adventicios y, en el caso del cobre, también actúan como una barrera contra la oxidación. Por otro lado, abren la posibilidad de funcionalizar las superficies metálicas añadiendo a la molécula un grupo terminal con propiedades específicas. Se ha encontrado evidencia de que algunos tioles aromáticos se ensamblan más compactamente que los alcanotioles y por lo mismo se espera que formen barreras más efectivas.

En este trabajo se presenta la evolución temporal de la resistencia eléctrica del sistema tiol aromático-Cu, en condiciones de laboratorio, para 2 moléculas de tamaño parecido pero diferente polaridad. A través de varios experimentos se comparó la efectividad de la monocapa formada en proteger de la oxidación. La resistencia de películas delgadas metálicas ($\sim 50 \text{ nm}$ de espesor inicial) se midió con la técnica de 4-contactos y amplificadores sintonizados para mediciones de bajo ruido como una forma complementaria de caracterizar el crecimiento de óxido de cobre. Es bien sabido que la resistencia y la resistividad tienen ambas una fuerte dependencia en el espesor de la película [2] así que el efecto del crecimiento de óxido debe ser cuantificable y se comprobó que lo es. Además, las muestras preparadas son distinguibles por su evolución tanto mediante caracterización eléctrica como topográfica (por medio de STM y AFM) y elemental (a través de ARXPS). También resultan distinguibles por su estado inicial mediante caracterización elemental.

La evolución de la resistencia y del porcentaje de óxido presente durante 30 días sugiere que en el cobre sin recubrir el óxido crece más rápido que en las otras dos muestras. La muestra recubierta por bifenil-4-tiol presenta ventaja frente a la muestra sin recubrir en la etapa inicial, pero finalmente la molécula se degrada. La muestra recubierta por ácido 4-mercaptobenzoico muestra el comportamiento más estable desde el punto de vista de la evolución de la caracterización elemental (la monocapa se degrada menos) y de la caracterización eléctrica (el valor de su resistencia sufre una variación porcentual menor). Sin embargo, en los primeros días de exposición al ambiente sufre profundas transformaciones en su topografía, que se reflejan en la evolución del tamaño de grano y la rugosidad. Se corroboró mediante el programa *Gaussian* que la molécula que conduce a los mejores resultados es aquella cuyo momento dipolar indica que la nube electrónica se ha desplazado hacia el átomo de azufre.

A las rebeldes que hicieron esto posible.

Agradecimientos

Quiero agradecer a Elisabet y Benjamín, porque sé que han hecho lo mejor que han podido como padres. El pensamiento crítico, la curiosidad y el interés por la ciencia fue cultivado en mí por ustedes, no por medio de palabras, sino por las personas que ustedes son, y ese es un regalo que valoro muchísimo.

Agradezco mucho a mi hermana Débora por introducirme a las sorpresas del mundo de la ciencia. A mi hermano Pablo, por la motivación y el apoyo prestado siempre: sin ti algunas cosas hubiesen costado el doble. A mi hermana Victoria, por su preocupación y buena voluntad. A mis sobrinos, que me motivaron a aprender para responder todos sus porqués y más.

A Mario: gracias por la compañía *ad hoc*.

Agradezco también a Noelia Benito, que me enseñó casi todo lo que debía saber en el laboratorio, por su paciencia y buena voluntad. Al profesor Marcos Flores por su trabajo guiando esta tesis. A los miembros de la comisión: Noelia Benito, Carmen González y Víctor Fuenzalida, por las observaciones, correcciones y discusiones que contribuyeron a mejorar este trabajo. A los trabajadores del taller mecánico, en particular a Andrés Espinosa, por su ayuda y buena disposición. A Nicolás Alarcón por haber escrito una tesis muy completa, que fue un buen apoyo en mi período de aprendizaje.

A toda la gente con la que tuve la oportunidad de compartir y aprender en el laboratorio, entre ellos: Constanza Herrera, Sebastián Donoso, Gabriela Acosta, Antonio Ibáñez, Sergio Chamorro, Guillermo Herrera, Pablo Cabello.

Y a todos aquellos con los que he tenido la suerte de compartir durante estos años: gracias por las conversaciones, discusiones, almuerzos, tardes y noches de estudio, juntas, juegos, paseos, risas, bailes, entre otros. Son personas maravillosas y estoy segura de que el trabajo que pongan en aquello que las motive les dará excelentes y felices frutos.

A la beca CONICYT 22140913 y al proyecto FONDECYT 1140759 por ayudar a financiar parcialmente este trabajo de tesis.

Tabla de Contenido

Introducción	1
1. Antecedentes	4
1.1. Resistividad del cobre en baja dimensionalidad	4
1.2. Crecimiento de óxido en superficies de cobre	5
1.3. Tioles como barreras contra la oxidación	5
2. Metodología Experimental	8
2.1. Preparación de muestras	8
2.1.1. Fabricación de películas de cobre	8
2.1.2. Preparación del recubrimiento	9
2.2. Medición de resistencia en películas delgadas	9
2.3. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X	11
2.3.1. Caracterización elemental	11
2.3.2. Electrones Auger	12
2.3.3. Satélite sacudida (<i>shake up</i>)	14
2.3.4. Ecuación de Strohmeier	14
2.3.5. Análisis resuelto en ángulo	15
2.4. Técnicas de caracterización topográfica	16
2.4.1. Microscopía de efecto túnel	16
2.4.2. Microscopía de fuerza atómica	17
2.4.3. Análisis topográficos	17
3. Resultados y análisis	18
3.1. Mediciones de resistencia en función del tiempo	18
3.1.1. Durante un mes	19
3.1.2. Primeros 3 días	20
3.2. Caracterización elemental	23
3.2.1. Elementos presentes en muestras recién preparadas	23
3.2.2. Especies químicas presentes	24
3.2.3. Análisis cualitativo de las propiedades del recubrimiento	27
3.2.4. Análisis cualitativo del porcentaje de óxido	32
3.2.5. Estimación del espesor de óxido	37
3.3. Caracterización topográfica	41
3.3.1. Rugosidad	42
3.3.2. Tamaño de grano	44

4. Discusión	47
4.1. Crecimiento de óxido	47
4.1.1. Modelos para ajustar las curvas observadas	48
4.1.2. Comparación de los ajustes	52
4.2. Influencia del grupo terminal de la molécula	55
Conclusión	56
Bibliografía	60

Índice de Tablas

3.1. Valores de resistencia asociados a los días 3 y 28 de exposición al ambiente y caída asociada del espesor efectivo de la película metálica.	20
3.2. Valores de resistencia asociados al día 0 (3 horas) y al día 3 de exposición al ambiente y caída asociada del espesor efectivo de la película metálica.	21
3.3. Porcentaje y razón de porcentaje atómico entre los distintos elementos presentes en cada muestra. Las etiquetas R y N distinguen entre la medición en ángulo de análisis rasante y normal. La muestra Cu_P es la muestra patrón, de cobre recién evaporado, que ha sido transferida hasta la cámara de XPS sin ser expuesta al ambiente en ningún momento.	24
3.4. Energías típicas de cada transición para los compuestos más probables formados por los elementos presentes en la muestra.	26
3.5. Energías típicas de cada transición para las muestras observadas, en comparación a la muestra patrón. El error en los valores es de 0,1 eV. La señal de C 1s se fija en 284,8 eV.	26
3.6. Panorama de la evolución de las propiedades del recubrimiento.	28
3.7. Resumen de valores obtenidos mediante el Método 1 para el Cu_2O/Cu	37
3.8. Resumen de valores obtenidos mediante el Método 2 para el Cu_2O/Cu	37
3.9. Resumen de valores obtenidos mediante el Método 3 para el Cu_2O/Cu	37
3.10. Densidades de masa, masa molecular, densidad molar y camino libre medio inelástico para las distintas especies químicas presentes.	38
3.11. Resumen de valores obtenidos mediante el Método 1 para el CuO/Cu_2O	38
3.12. Resumen de valores obtenidos mediante el Método 2 para el CuO/Cu_2O	39
3.13. Resumen de valores obtenidos mediante el Método 2 para el $Cu(OH)_2/Cu_2O$	39
3.14. Valores de RMS obtenidos para imágenes de 500^2nm^2	43
3.15. Características asociadas a las distribuciones de tamaño de grano obtenidas para imágenes representativas de 500^2nm^2	46
4.1. El parámetro R^2 ajustado para todos los ajustes aquí presentados.	54
4.2. Parámetros u y X_1 para los ajustes de Mott y de Cabrera-Mott.	54

Índice de Ilustraciones

1.1. Niveles electrónicos en Cu, Cu_2O y oxígeno. Izquierda: antes de que se alcance el equilibrio. Derecha: en equilibrio.	5
1.2. Representación pictórica del intercambio de sitios en presencia de oxígeno gaseoso. Arriba: superficie libre de defectos. Abajo: con defecto de vacante. . .	6
1.3. Representación esquemática de tioles aromáticos enlazados a una superficie .	6
2.1. De izquierda a derecha: molécula de bifenil 4-tiol (B4T), de ácido 4-mercaptobenzoico (4MB) y de 2-propanol.	9
2.2. Máscara utilizada para la evaporación de muestras para medición con 4 contactos.	10
2.3. A la izquierda: diagrama del circuito utilizado para medición con 4 contactos. A la derecha: fotografía del circuito. Las dimensiones de la fotografía se deducen a partir de las dimensiones de la muestra, señaladas en la figura anterior. . .	10
2.4. Ajuste de espectros XPS en alta resolución. En (a), señal principal del cobre de una muestra con 1 mes de exposición al ambiente. En (b), señal Auger de una muestra con 15 minutos de exposición al ambiente. Las contribuciones 2 y 3 se asocian respectivamente a Cu_2O y Cu . Las contribuciones 1, 4 y 5 están asociadas a otras transiciones Auger del cobre.	13
2.5. Satélite <i>shake up</i> en distintas especies de cobre.	14
2.6. Esquema explicativo de la técnica de XPS resuelto en ángulo.	15
2.7. Esquema del funcionamiento de las microscopías utilizadas en esta tesis. . . .	16
3.1. Resistencias en función del tiempo	19
3.2. Resistencias en función del tiempo para etapas tempranas	21
3.3. Estimación del aumento del espesor de óxido formado en función del tiempo.	22
3.4. Identificación de elementos presentes en las muestras frescas, para un ángulo de medición sensible a la superficie ($\sim 78^\circ$). Las muestras recubiertas tienen 15 minutos de exposición al ambiente y la muestra sin recubrir, 1 minuto. . .	23
3.5. Comparación de los espectros en alta resolución asociados a las muestras recién preparadas.	25
3.6. Evolución de la razón entre el porcentaje atómico de azufre y cobre, carbono y azufre, oxígeno y azufre en muestras recubiertas, para ángulo de emisión rasante y normal. Evolución de la razón entre el porcentaje atómico de oxígeno y cobre en todas las muestras para ángulo de emisión rasante. La escala temporal es logarítmica.	28

3.7.	Valores de razón entre intensidades de señales XPS en función del ángulo de análisis. Se presentan curvas para distintas muestras y distintos tiempos de exposición al ambiente, con fines comparativos.	30
3.8.	Espectros de la transición Cu $2p_{3/2}$ para muestras con 3 días y 1 mes de exposición al aire. En esta etapa aparecen los compuestos de cobre con estado de oxidación +2, como son el óxido y el hidróxido de cobre (II). El óxido de cobre (I), por su parte, está presente desde el comienzo de la exposición al aire.	31
3.9.	Representación esquemática de los perfiles de profundidad obtenidos mediante ARXPS para muestras frescas. Izquierda: Cu+4MB. Derecha: Cu+B4T. . . .	31
3.10.	Perfil de profundidad para el oxígeno en muestras de cobre sin recubrir, en función del tiempo. Derecha: comparación de los perfiles de profundidad de las distintas muestras en varios tiempos.	32
3.11.	Perfil de profundidad para el oxígeno en muestras recubiertas, en función del tiempo.	32
3.12.	Perfil de profundidad para el oxígeno en muestras expuestas al ambiente durante 15 minutos y 3 horas.	33
3.13.	Perfil de profundidad para el oxígeno en muestras expuestas al ambiente durante 6 días y 1 mes.	34
3.14.	Espectros de la transición Cu LMM de la muestra sin recubrir con 3 horas de exposición al aire.	34
3.15.	Espectros de la transición Cu $2p_{3/2}$ de muestra sin recubrir con 1 mes de exposición al aire.	35
3.16.	Ilustración de la caída en la cantidad de oxígeno presente en la muestra. . . .	36
3.17.	Efecto de la exposición a rayos X sobre el estado de oxidación del cobre de muestra sin recubrir con 1 mes de exposición al ambiente.	36
3.18.	Evolución del espesor de óxido en muestra de cobre sin recubrir como función del tiempo.	40
3.19.	Topografía de cobre con aproximadamente 1 hora de exposición al aire. De arriba hacia abajo: Cu, Cu+B4T y Cu+4MB. Imágenes tomadas con STM. .	41
3.20.	Topografía de cobre con aproximadamente 1 mes de exposición al aire. De arriba hacia abajo: Cu, Cu+B4T y Cu+4MB. Imágenes tomadas con AFM. .	42
3.21.	Evolución de la rugosidad en el tiempo, para imágenes de 500^2nm^2	43
3.22.	Histogramas de área de grano para muestras con diferentes tiempos de exposición al ambiente para películas recubiertas y sin recubrir. En amarillo, muestras recubiertas por B4T. En celeste, muestras recubiertas por 4MB. En rojo, muestras sin recubrir. En cada clase de muestra la escala de tamaños se mantiene constante a lo largo del tiempo para mejor visualización de la evolución, salvo en el caso de la 4MB en donde la escala luego de 1 hora de exposición al ambiente difiere significativamente de la de etapas posteriores. .	45
3.23.	Evolución de las características de la distribución de tamaño de grano en el tiempo.	46
4.1.	Ajustes según el crecimiento logarítmico de Mott (1947). El gráfico (b) muestra el inverso del espesor en función del tiempo, para mejor visualización de los dos tramos temporales que se distinguen para esta medición. En el gráfico (d) se incluye el dato correspondiente al día 47, que mejora la bondad del ajuste, sin cambiar significativamente el valor de los parámetros hallados.	49

4.2.	Ajustes según el crecimiento logarítmico de Evans (izquierda) y según una ley de potencia (derecha).	51
4.3.	Ajuste según modelo de Cabrera-Mott.	53
4.4.	Representación gráfica tridimensional de las moléculas utilizadas. Las componentes del momento dipolar son (1.2706, -0.5056, 0) y (0.8013, 0.8377, 0.2522), respectivamente. En el caso de la molécula de B4T se muestra la proyección de las posiciones de los átomos en los 3 planos, para mejor visualización. . .	55
4.5.	Variación del color en muestras. De izquierda a derecha: Cu+B4T, Cu sin recubrir y Cu+4MB.	56

Introducción

El autoensamblaje de moléculas orgánicas en superficies se ha estudiado desde hace más de 30 años [3]. En particular, se ha establecido que en el caso de los tioles (grupo SH en química) depositados sobre láminas metálicas, se forma un enlace químico covalente entre el átomo de azufre y el metal (Au, Ag, Cu o Pd, entre otros). Este proceso tiene la particularidad de crear en general un recubrimiento uniforme, ordenado y estable, que protege el material de otros ligandos adventicios. Por otro lado, abre la posibilidad de funcionalizar superficies añadiendo grupos terminales de características específicas [3]. En el caso del cobre, se encuentra el valor añadido de que la superficie recubierta de tioles se oxida considerablemente más lento que la superficie desnuda [4]. Este proceso ha sido caracterizado mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y microscopía de efecto túnel (STM), sometiendo al cobre recubierto con n-alcanotioles a condiciones ambientales [4] y a oxidación electroquímica [2]. Recientemente se ha reportado que el empaquetamiento de algunos tioles aromáticos es más compacto que el de los alcanotioles debido a la interacción entre sus anillos de benceno, por lo que deberían proteger más eficientemente la superficie [5]. Además, hay evidencia que sugiere que moléculas de tamaño semejante pero grupo terminal distinto conducen a resultados fuertemente distinguibles en cuanto a calidad y estabilidad del cubrimiento [6]. Estos antecedentes motivan a trabajar con tioles aromáticos durante esta tesis. Por otra parte, todos los estudios mencionados se han centrado en monocristales para determinación de la estructura de las monocapas autoensambladas (SAMs) y en sustratos gruesos de cobre para los estudios electroquímicos, pero no hay trabajos en el caso de películas delgadas (espesor menor a 100 nm) evaporadas con sustrato a temperatura ambiente y por ende nada se conoce de la modificación de las mismas debido a las SAMs. Por eso se propone en esta tesis estudiar las características eléctricas resultantes de la modificación con SAMs a base de tioles aromáticos.

Objetivos

Objetivo general

Estudiar la evolución temporal de la resistencia eléctrica del sistema tiol aromático-Cu, para al menos dos moléculas de similar tamaño pero de distinta polaridad, con el fin de comparar la efectividad de la monocapa formada en inhibir la oxidación y su influencia inicial en la resistencia de la película.

Objetivos específicos

- Preparar monocapas autoensambladas en superficie de cobre por inmersión en solución para cada molécula escogida.
- Medir la evolución temporal de la resistencia eléctrica del sistema mediante la técnica de 4-contactos.
- Realizar un seguimiento de las características topográficas de la superficie, mediante STM y AFM, en función del tiempo de exposición al aire.
- Estudiar los estados de oxidación del sistema en función del tiempo mediante XPS para obtener información sobre el tipo de óxido formado y su espesor.
- Contrastar lo obtenido con modelos de formación de óxido conocidos, por ejemplo, el de Cabrera-Mott.
- Analizar y comparar los resultados obtenidos para los tioles aromáticos estudiados.

Metodología

Se elaboraron películas delgadas a partir de cobre de alta pureza (6N, es decir, 99,9999 %) mediante el método de deposición por haz de electrones, usando mica moscovita como sustrato, el que se mantiene a temperatura ambiente durante la evaporación. Un espesor de 50 nm y una tasa de crecimiento de 1.5 nm/min (parámetros que fueron controlados por una microbalanza de cuarzo) se mantuvieron constantes para todas las muestras. Los tioles aromáticos escogidos fueron: ácido 4-mercaptobenzoico y bifeníl-4-tiol. Las películas fueron sumergidas durante 20 horas en una disolución de tiol aromático en 2-propanol, con una concentración de 1 mM, siguiendo el método recomendado por C. Herrera en un trabajo anterior que analiza películas resultantes del tratamiento con estas mismas moléculas desde un enfoque químico [7]. Los tioles aromáticos escogidos cuentan con grupos terminales de distinta polaridad porque se quiere observar cómo este factor incide en la resistencia medida y en el proceso de oxidación y degradación posterior de la película. Se estudió el estado de oxidación del cobre y del azufre mediante XPS para obtener información sobre los óxidos formados en la superficie y la eventual degradación de las SAMs. Se midió la resistencia de cada una de las muestras mediante el método de cuatro contactos, utilizando amplificadores sintonizados. Mediante STM en etapas tempranas y mediante AFM en etapas tardías, se obtuvo información sobre la evolución de la topografía de las superficies. Todas las mediciones aquí señaladas se tomaron en al menos cuatro instancias con tiempos de exposición al aire comprendidos entre 1 minuto y 1 mes utilizando muestras que fueron preparadas bajo las mismas condiciones (no se utilizó la misma película para todas las mediciones porque la muestra en cuestión se descartó siempre luego de una medición XPS debido a que es sabido que la exposición a rayos X altera la superficie analizada [8]). Por esta razón, se contó con al menos 5 muestras de cada tipo, para destinar una exclusivamente a mediciones de la resistencia por el método de cuatro contactos (de modo de mantener la soldadura inicial y no introducir artefactos no deseados en las mediciones posteriores) y las restantes a la observación por medio de STM/AFM y XPS. Finalmente, en base a la información recolectada, se procedió a comparar la efectividad de las monocapas estudiadas en inhibir la oxidación (determinando el espesor de la capa de óxido formada y su especie) y su influencia sobre la resistencia de la película.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1. Resistividad del cobre en baja dimensionalidad

Es conocido el hecho de que al disminuir la dimensionalidad de los objetos metálicos, las superficies confinantes cobran importancia en los procesos de dispersión electrónica, ocasionando una caída de la conductividad [9]. En el caso de sistemas cuasibidimensionales, como son las películas delgadas de cobre, la resistividad eléctrica adquiere una dependencia crítica en el espesor del depósito metálico. Por ejemplo, está reportado que una lámina de 40 nm de espesor alcanza una resistividad de 26,7 nΩm, lo que es un 56 % mayor a la del cobre en condiciones normales de presión y temperatura: 17,1 nΩm [9]. En este trabajo encontramos que la resistividad de una película de cobre de aproximadamente 50 nm de espesor tiene un valor un 30 % mayor a la del cobre volumétrico. Así, la resistividad aumenta al disminuir el espesor y de hecho, crece cada vez más rápido a medida que éste disminuye [9]. Esto se explica, en primer lugar, porque el espesor de estas películas es del orden del camino libre medio electrónico en el cobre a temperatura ambiente ($l_0 \sim 39 \text{ nm}$ [2]). En segundo lugar, también está relacionado con la morfología de los granos que conforman la superficie.

Medición de resistencias eléctricas pequeñas

Incluso con el aumento de la resistividad en baja dimensionalidad, las muestras de cobre siguen teniendo una resistencia muy baja (del orden de 1 Ω). La medición de resistencias pequeñas (menores a 10 Ω) requiere tener en cuenta varios efectos que en muestras aislantes son despreciables. Estos efectos son: resistencias de contacto, voltajes termoeléctricos y calentamiento, y pueden inducir errores importantes en la medición si no son considerados. Afortunadamente, existen formas de minimizar estos errores. En este trabajo se utiliza la configuración de cuatro contactos (para reducir el error debido a resistencias de contacto) con amplificadores sintonizados para obtener mediciones más precisas y también minimizar el error asociado a voltajes termoeléctricos. En cuanto al efecto de calentamiento, se puede disminuir limitando la magnitud del voltaje aplicado a valores del orden de 1 V o menores. La descripción de este método se puede consultar en la tesis de N. Alarcón [10].

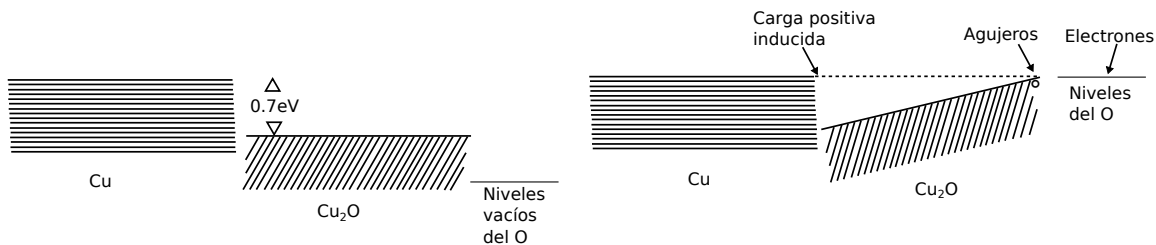


Figura 1.1: Niveles electrónicos en Cu, Cu_2O y oxígeno. Izquierda: antes de que se alcance el equilibrio. Derecha: en equilibrio.

1.2. Crecimiento de óxido en superficies de cobre

Al estar expuesta al aire, la superficie de cobre se oxida progresivamente, formando capas de óxido del orden de 10 nm en los primeros 60 días [1]. Teniendo esto en consideración, se espera que el efecto de esta disminución efectiva del espesor de la película metálica sea evidenciado en el cambio del valor de la resistencia para una muestra de 50 nm de espesor inicial. Este es un efecto indeseado que restringe las posibles aplicaciones del cobre en escala nanométrica.

Mecanismo de oxidación del cobre

Uno de los supuestos del modelo de Cabrera-Mott es que, si el espesor de óxido es suficientemente pequeño, los electrones pueden pasar libremente desde el metal hacia la superficie del óxido para ionizar los átomos de oxígeno adsorbidos. Esto establece un campo eléctrico uniforme en el óxido, que conduce a un corrimiento en su nivel de Fermi. En el caso del Cu_2O formado en cobre, la diferencia de potencial que se genera a través de la película de óxido es de 0,7 V [11]. En la Figura 1.1, se muestra una representación esquemática de los niveles electrónicos en la interfaz Cobre- Cu_2O y Cu_2O -Oxígeno. Antes de alcanzar el equilibrio, el intervalo desde la banda llena del Cu_2O hasta la parte más alta de la distribución de Fermi del metal es 0,7 eV [11]. En equilibrio, la carga se distribuye en un proceso que genera iones Cu^+ en la interfaz con el oxígeno. El paso crítico de la formación de óxido en cobre a temperatura ambiente es la absorción de oxígeno por parte del óxido, caracterizado por el intercambio de sitios entre cationes y oxígeno, que se muestra pictóricamente en la Figura 1.2, que fue tomada de [12]. En términos generales, este es el mecanismo de oxidación progresiva del cobre, aunque en este esquema no se considera el efecto de la formación de óxido e hidróxido de cobre (II).

1.3. Tioles como barreras contra la oxidación

Desde hace más de 20 años es conocido el hecho de que el enlace entre tioles (grupo SH en química) y átomos de cobre de una superficie actúa como barrera contra la oxidación del material [4]. Este efecto, en el caso del dodecanetiol, se ha verificado en tesis anteriores por

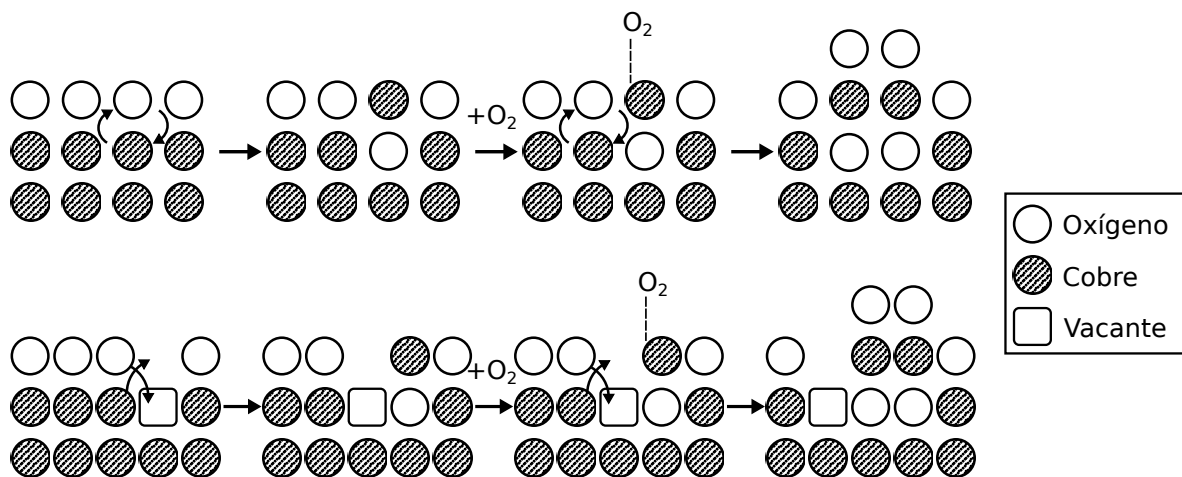


Figura 1.2: Representación pictórica del intercambio de sitios en presencia de oxígeno gaseoso. Arriba: superficie libre de defectos. Abajo: con defecto de vacante.

medio de mediciones de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), en el laboratorio de superficies del Departamento de Física de la Universidad de Chile [8] [13]. Sin embargo, algunos tioles han demostrado tener mejor desempeño que otros en este cometido [7]. Por ejemplo, se ha hallado que algunos tioles aromáticos forman capas de empaquetamiento mejor compactado que los alcanotioles [5]. Un tiol aromático tiene la estructura que se aprecia en la Figura 1.3, donde el grupo cabeza o ligando consiste en un tiol cuyo enlace con la superficie metálica del sustrato estabiliza los átomos de ella y modifica los estados electrónicos de los átomos involucrados. El separador es una cadena de anillos bencénicos que conforma una interfaz orgánica que actúa como barrera física, alterando la conductividad eléctrica y las propiedades ópticas de la superficie. Por último, el grupo funcional terminal determina las propiedades de la superficie y le confiere distintas funcionalidades químicas.

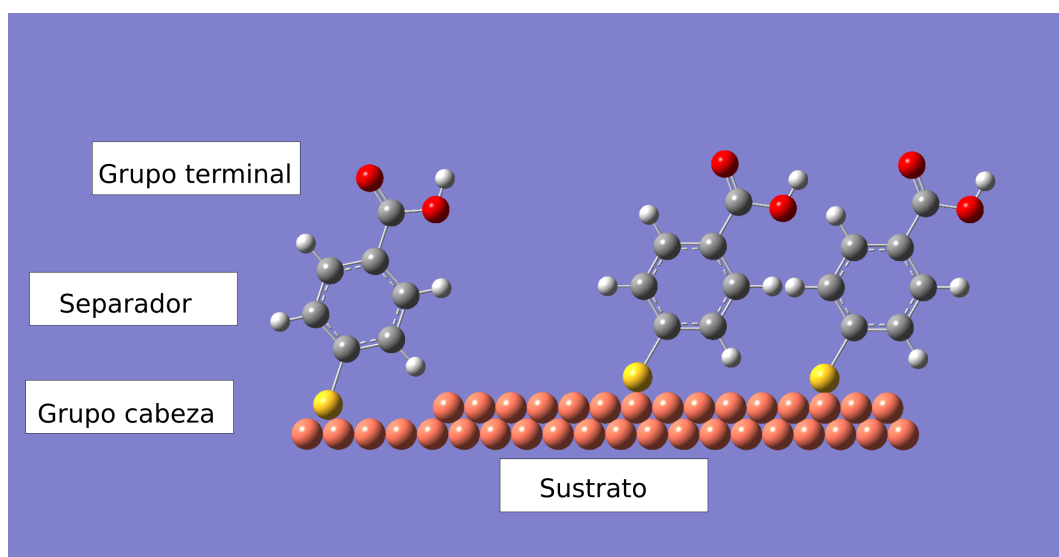


Figura 1.3: Representación esquemática de tioles aromáticos enlazados a una superficie

Importancia del grupo terminal en la formación de capas moleculares autoensambladas

Varios trabajos han señalado la importancia del grupo terminal en el desempeño del tior [3] [5] [6]. En efecto, se verifica que tioles con grupo separador idéntico pero grupo funcional terminal distinto conducen a resultados fuertemente distinguibles a través de caracterización electroquímica [6]. Los fenómenos físicos detrás de este hecho no son claros, no se ha establecido una regla general que indique si cierto grupo funcional tiene altas probabilidades de cumplir con el funcionamiento deseado en superficies de cobre (esto es, inhibir la oxidación) y resultar en la formación de una monocapa estable.

A fin de aportar a esta tarea, en este trabajo se han escogido dos tioles aromáticos de tamaño similar pero con un grupo terminal que les confiere distinta polaridad: ácido 4-mercaptopbenzoico y bifenil-4-tior, con el fin de caracterizar la evolución de las propiedades eléctricas, topográficas y elementales de las superficies de cobre recubiertas en comparación con la sin recubrir.

Capítulo 2

Metodología Experimental

2.1. Preparación de muestras

En esta sección se describe la metodología mediante la cual se prepararon todas las muestras que se caracterizaron durante este trabajo de tesis.

2.1.1. Fabricación de películas de cobre

Todas las películas de cobre analizadas fueron fabricadas mediante la técnica de depósito físico de vapor, utilizando un sistema de evaporación por haz de electrones en ultra alto vacío. En este método se emiten electrones desde un filamento incandescente, los que son acelerados por medio de una diferencia de potencial de entre 4 y 20 kV . Además, un campo magnético transversal desvía estos electrones haciéndolos incidir sobre el material a ser evaporado. De esta forma se puede controlar la tasa de evaporación por medio de la corriente que incide sobre el material. Se puede encontrar información detallada sobre este método y el montaje experimental asociado en la tesis de N. Alarcón [10].

La presión al interior de la cámara durante la evaporación siempre fue menor que 10^{-4} Pa y cae por debajo de 10^{-5} Pa una vez terminado este proceso. El crisol utilizado es de molibdeno. El sustrato utilizado fue mica moscovita recién exfoliada y se mantuvo a temperatura ambiente durante la evaporación.

El espesor nominal evaporado fue de 50 nm y la tasa de $\sim 1,5$ nm/min . El espesor se fijó para que fuese mayor al camino libre medio electrónico a temperatura ambiente, pero del orden de las decenas de nanómetros, de manera que los efectos del crecimiento de óxido sean observables vía mediciones de resistencia eléctrica. Además, al ser un valor típico de otros reportes, permite establecer comparaciones. Por esta misma razón se escogió la tasa de evaporación. Ambos parámetros fueron monitorizados por una balanza de cuarzo ubicada en una posición donde su distancia hasta el crisol es comparable a la del sustrato.

2.1.2. Preparación del recubrimiento

Las moléculas utilizadas en este trabajo fueron escogidas por tener un tamaño y estructura similares pero grupo terminal que les confiere distinta polaridad (ver Figura 2.1). Estas son: bifenil-4-tiol (en adelante B4T) y ácido 4-mercaptobenzoico (en adelante 4MB).

Las superficies de cobre recién evaporadas se recubren por autoensamblaje de tioles desde fase líquida. La película se sumerge en disolución pocos segundos después de ser expuesta al aire. Siempre se utiliza un volumen de 50 ml de disolvente y una concentración de 1 mM del tiol correspondiente en 2-propanol. El tiempo de inmersión es de 20 horas para todas las muestras. Los parámetros utilizados son los recomendados en un trabajo anterior [7], debido a que conducen a mejores propiedades de recubrimiento desde un análisis de estado químico del azufre para las moléculas aquí estudiadas. Al finalizar el tiempo de inmersión estipulado, la mezcla de reacción se desecha y la muestra se enjuaga abundantemente con 2-propanol, para luego secarla con nitrógeno gaseoso. Todas las muestras fueron almacenadas inmediatamente después del secado en iguales condiciones que las muestras sin recubrir, en portamuestras plásticos individuales, cerrados (pero no herméticos) para protegerlas del polvo y de manipulación innecesaria, en condiciones de laboratorio, hasta el momento de su medición.

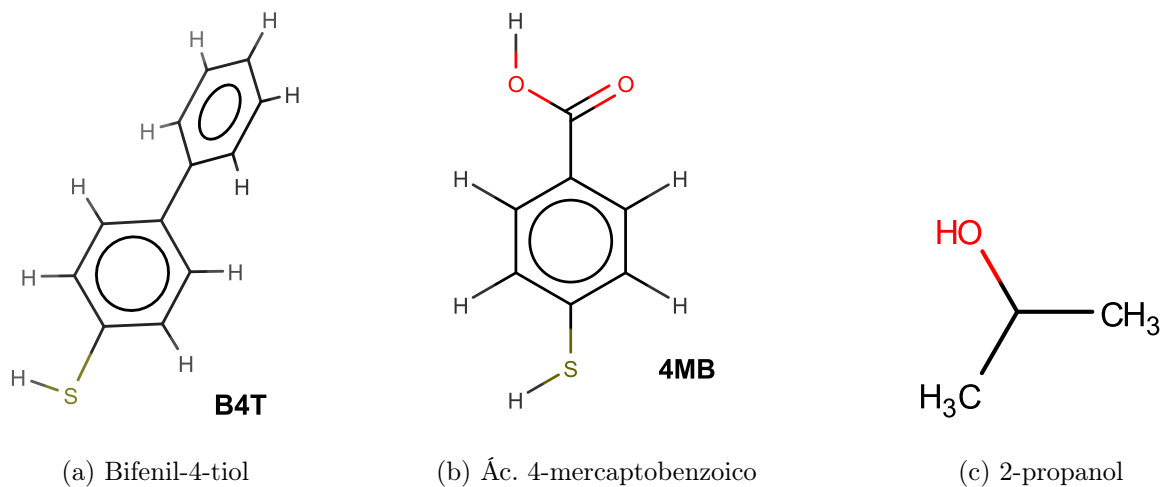


Figura 2.1: De izquierda a derecha: molécula de bifenil 4-tiol (B4T), de ácido 4-mercaptobenzoico (4MB) y de 2-propanol.

2.2. Medición de resistencia en películas delgadas

Para realizar las mediciones de voltaje se utilizaron amplificadores sintonizados, lo que permite medir con gran precisión voltajes muy pequeños (el error asociado es del orden de 1 nV).

Para las muestras que se destinarían a las mediciones de resistencia eléctrica, se utilizó una máscara de acero sobre el sustrato al momento de la evaporación. Un plano de ella se

puede ver en la Figura 2.2. La geometría de esta máscara permite realizar la medición de resistencia eléctrica utilizando la configuración de cuatro contactos.

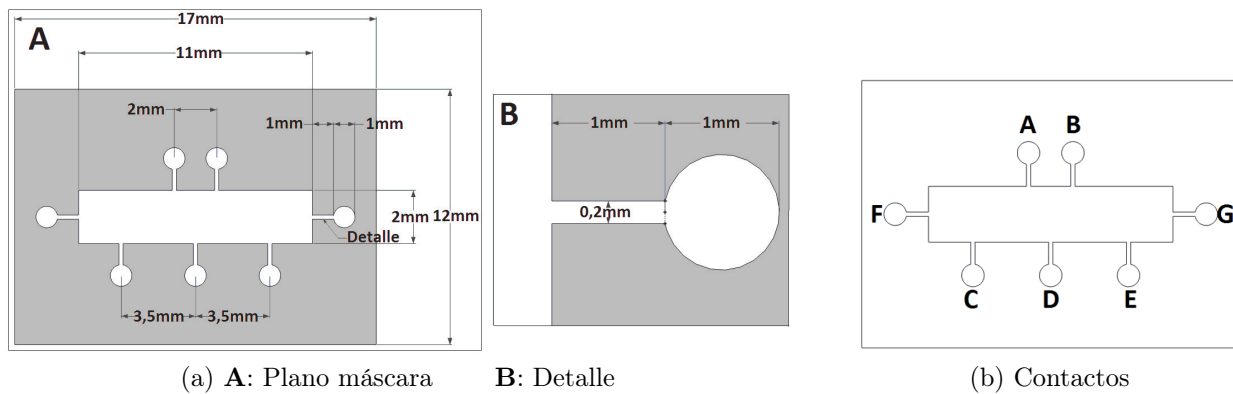
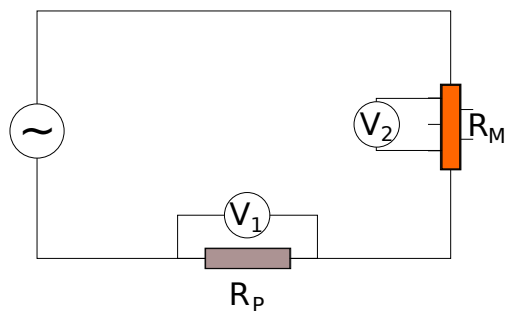
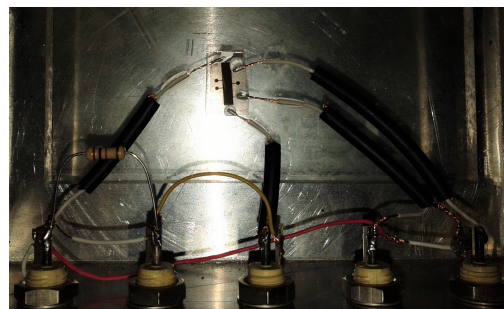


Figura 2.2: Máscara utilizada para la evaporación de muestras para medición con 4 contactos.

Todos los contactos del circuito fueron soldados con estaño, salvo los de la muestra, que por razones de seguridad se fijaron con cianocrilato en la posición deseada y fueron sellados con pintura de plata. Los contactos C y E (ver Figura 2.2) se conectan a uno de los amplificadores sintonizados para medir la diferencia de potencial entre estos terminales. El terminal G se conecta a una resistencia patrón de 100Ω mientras que el contacto F se conecta a la entrada de la señal eléctrica. Un segundo amplificador sintonizado se conecta a la resistencia patrón con el fin de medir la caída de tensión en esta y poder determinar la corriente que circula por este circuito. Un esquema de la configuración correspondiente se presenta en la Figura 2.3, en esta R_P es la resistencia patrón de 100Ω , V_1 la lectura del amplificador sintonizado que mide la caída de tensión en la resistencia patrón y V_2 la lectura del amplificador sintonizado que mide la diferencia de potencial entre los terminales C y E. V_S es el valor de la señal de entrada del circuito entregado por un generador de señales, el cual entrega, además, la señal de referencia de ambos amplificadores sintonizados.



(a) Circuito



(b) Fotografía del circuito

Figura 2.3: A la izquierda: diagrama del circuito utilizado para medición con 4 contactos. A la derecha: fotografía del circuito. Las dimensiones de la fotografía se deducen a partir de las dimensiones de la muestra, señaladas en la figura anterior.

Por cada medición se utilizó una señal sinusoidal de 210 Hz y 5 valores distintos de V_S , comprendidos entre $0,2 V_{pp}$ y $1,0 V_{pp}$. Se registraron los valores medidos de los voltajes V_1 y

V_2 para cada uno de estos valores de V_G . Considerando el valor de V_1 y el de la resistencia patrón es posible obtener la corriente circulando por el circuito para cada caso. Haciendo un ajuste lineal de la diferencia de potencial sobre la muestra (V_2) como función de la corriente se obtiene la resistencia buscada, R_M , que corresponde a la pendiente de este ajuste.

2.3. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

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

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

donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, BE es la energía de ligadura del orbital desde el que se extrae el electrón y ϕ es la función trabajo del sistema.

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

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

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

En el montaje experimental disponible en el laboratorio se cuenta con la posibilidad de transferir muestras en vacío directamente desde la cámara de evaporación hasta la cámara de análisis XPS. Para información detallada de este montaje, ver la tesis de N. Alarcón [10].

2.3.1. Caracterización elemental

La técnica de XPS fue utilizada para identificar los elementos y especies químicas presentes en las muestras preparadas, y para estimar el porcentaje de átomos asociados a cada elemento y/o especie, según sea el caso. Con estos fines, en cada medición se realiza en primera instancia un barrido completo que recorre energías de ligadura entre 0 y 1000 eV, para identificar todos los elementos presentes. Una vez completado este análisis, se obtienen espectros en

alta resolución para la señal principal de cada elemento presente y para la señal *Auger* del cobre, Cu $L_3M_{45}M_{45}$, con el objetivo de identificar las especies químicas predominantes.

El reconocimiento de elementos se realizó consultando el manual de Moulder [14]. Para la identificación de especies químicas se contó con el apoyo de la base de datos del National Institute of Standards and Technology (NIST) (por estar más actualizada y ser más exhaustiva que el manual). El ajuste de los espectros y la estimación de las concentraciones se realizó con los programas CasaXPS, MultiPak y XPSPEAK. Este ajuste comprende la sustracción de un fondo tipo Shirley y el ajuste del espectro resultante mediante suma de curvas de forma gaussiana-lorentziana a través de la minimización del parámetro χ^2 . En la Figura 2.4 se muestra ejemplos de estos ajustes.

Para la estimación de la concentración de los elementos se tiene en cuenta que, para una muestra homogénea, el número de fotoelectrones por segundo en un espectro (área bajo la curva) está dado por:

$$I = n \cdot f \sigma \theta y \lambda A T = n \cdot S$$

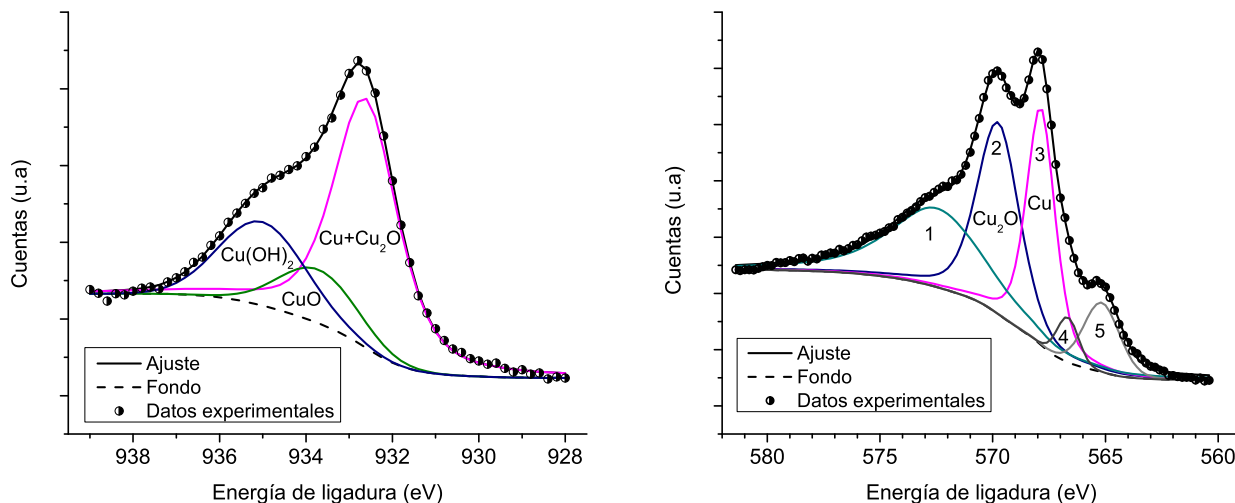
donde n es el número de átomos del elemento por cm^3 de la muestra, f es el flujo de rayos X en fotones/ $(cm^2 \cdot sec)$, σ es la sección eficaz fotoeléctrica para el orbital atómico de interés en cm^2 , θ es el factor de eficiencia angular para el montaje instrumental basado en el ángulo entre el camino fotónico y el del electrón detectado, y es la eficiencia en el proceso fotoeléctrico de formación de fotoelectrones, λ es el camino libre medio de los fotoelectrones en la muestra, A es el área de la muestra desde la cual se detectan fotoelectrones y T es la eficiencia de la detección de electrones emitidos desde la muestra. La constante de proporcionalidad entre I y n se define como el factor de sensibilidad atómico, S . Si se considera la señal principal asociada a cada uno de los elementos presentes en la muestra se puede obtener la concentración C_x del elemento x como:

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i}.$$

En todas las mediciones aquí reportadas, la muestra se sometió a radiación $Al K\alpha$ cuya energía es de 1486.6 eV, a una potencia de 400 W. Debido a que está reportado que el cobre expuesto a rayos X se reduce [15] y además por la posible degradación de las moléculas autoensambladas a la superficie existía cierta aprensión a utilizar la potencia máxima, pero dado que las mediciones con menor potencia precisan más tiempo de exposición para obtener distribuciones estadísticamente semejantes, se observó que disminuir la potencia del haz no reporta beneficios considerables. Como precaución, las muestras destinadas a XPS fueron desechadas después de la medición y reemplazadas por un ejemplar preparado y almacenado bajo las mismas condiciones en el siguiente tiempo en que se quisiera observar.

2.3.2. Electrones Auger

Además de la emisión principal asociada a electrones directamente emitidos con energía cinética $E = h\nu - BE - \phi$, en XPS se pueden observar varias otras transiciones. Entre ellas, la más utilizada en esta tesis fue la transición Auger, que corresponde a electrones que se emiten cuando algún proceso extrae un electrón desde una capa interior del átomo.



(a) Ajuste del espectro de la señal Cu $2p_{3/2}$.

(b) Ajuste del espectro Cu $L_3M_{45}M_{45}$.

Figura 2.4: Ajuste de espectros XPS en alta resolución. En (a), señal principal del cobre de una muestra con 1 mes de exposición al ambiente. En (b), señal Auger de una muestra con 15 minutos de exposición al ambiente. Las contribuciones 2 y 3 se asocian respectivamente a Cu_2O y Cu . Las contribuciones 1, 4 y 5 están asociadas a otras transiciones Auger del cobre.

Si un electrón de una capa exterior ocupa el orbital desocupado y al mismo tiempo otro electrón de una capa exterior es emitido, este segundo electrón tendrá una energía cinética característica del átomo, que corresponderá a la diferencia de energía entre el estado inicial (el ión cargado una vez) y el estado final (el ión dos veces cargado). Debido a que la energía cinética del electrón Auger no depende de la fuente de rayos X utilizada, su posición en el espectro XPS será distinta dependiendo de si la radiación utilizada es Al $K\alpha$ o Mg $K\alpha$. Los electrones Auger entregan información del estado químico de la muestra debido a que las interacciones químicas modifican los orbitales atómicos externos, cambiando la energía cinética de los electrones Auger emitidos.

Para hacer uso de la intensidad de esta señal para estimaciones sobre el porcentaje de óxido de cobre (I) presente en una superficie, se utilizó una muestra patrón transferida en vacío desde la cámara de evaporación hasta la de XPS. El ajuste de espectros de alta resolución, reveló que esta muestra tiene un porcentaje de átomos de oxígeno del orden del 2% y sólo una fracción de éstos está efectivamente ligado a cobre. A partir de estos espectros de alta resolución se estima, también, que la razón entre el área bajo la curva de la señal principal Cu $2p_{3/2}$ y la contribución correspondiente en la señal Auger es ≈ 4 .

2.3.3. Satélite sacudida (*shake up*)

Otra emisión secundaria de interés es el satélite sacudida (*shake up* en inglés). Este aparece debido a que existe una probabilidad finita de que el ión que emite fotoelectrones quede en un estado excitado en lugar de en el basal. Cuando este evento toma lugar, la energía cinética del electrón emitido se ve reducida en la diferencia entre la energía del estado basal y el excitado. Esto resulta en la formación de una emisión satélite con energía de ligadura un par de eV más alta (ver Figura 2.5, tomada de [14]). La posición, forma e intensidad del satélite pueden delatar la presencia de algunas especies químicas en elementos, en particular en el cobre.

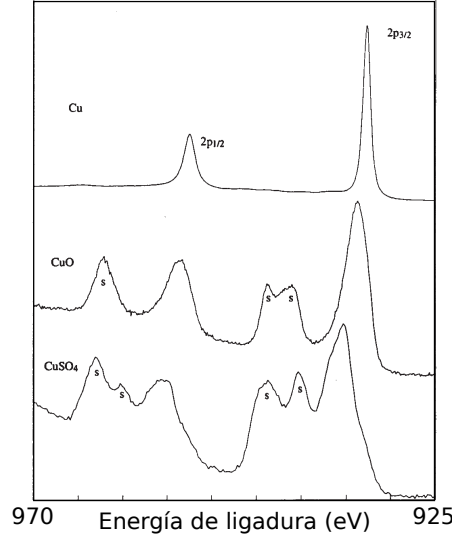


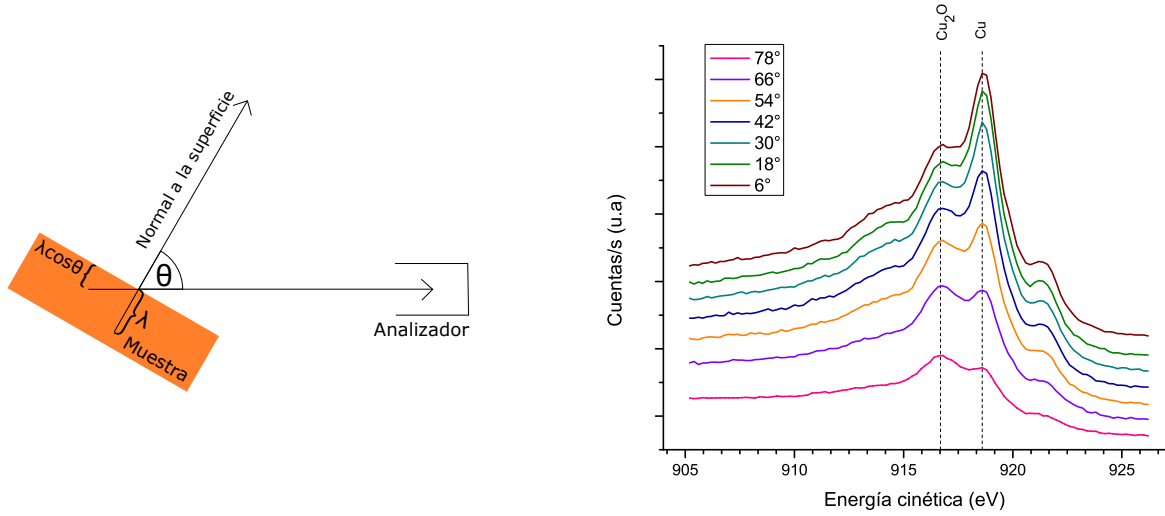
Figura 2.5: Satélite *shake up* en distintas especies de cobre.

2.3.4. Ecuación de Strohmeier

A partir del ajuste de espectros de alta resolución de XPS, es posible obtener una estimación del espesor de la capa de óxido en la superficie de cobre $d_{ox}(nm)$ utilizando la razón entre la concentración de Cu_2O o CuO , I_o , y la del metal $Cu(0)$, I_m , en la ecuación de Strohmeier [16]:

$$d_{ox}(nm) = \lambda_0 \cdot \cos\theta \cdot \ln \left(\frac{N_m \lambda_m I_o}{N_o \lambda_o I_m} + 1 \right) \quad (2.1)$$

donde las razones entre densidades de número de átomos en muestras volumétricas N_m/N_o son 3,28 para el Cu_2O y 1,75 para el CuO (calculado a partir de una densidad de $8,96 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ para el Cu, $6,14 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ para el Cu_2O y $6,39 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ para el CuO). Los valores del camino libre medio inelástico utilizados fueron $\lambda_o(Cu_2O) = 2,86 \text{ nm}$, $\lambda_o(CuO) = 2,80 \text{ nm}$ y $\lambda_m(Cu) = 1,35 \text{ nm}$, que son los valores obtenidos al usar las expresiones empíricas desarrolladas por Seah y Dench, siguiendo el procedimiento descrito por Platzman [1]. El ángulo θ es el indicado en la Figura 2.6, y corresponde al ángulo entre la dirección normal a la superficie analizada y la dirección definida por la posición del detector de electrones.



(a) Representación esquemática de una medición de XPS en un ángulo θ . Como el camino libre medio electrónico (λ) no varía, la profundidad hasta la que se tiene información aumenta al disminuir el ángulo.

(b) Espectros resultantes de una medición resuelta en ángulo de la señal Auger del cobre. Los ángulos θ más pequeños muestran mayor proporción de cobre metálico porque corresponden a señales fotoelectrónicas que vienen de mayor profundidad en la muestra.

Figura 2.6: Esquema explicativo de la técnica de XPS resuelto en ángulo.

2.3.5. Análisis resuelto en ángulo

Una medición de XPS resuelta en ángulo (ARXPS, por sus siglas en inglés *Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy*) consiste en varias mediciones consecutivas de XPS en alta resolución, en donde cada una de ellas está caracterizada por un ángulo θ diferente (ver Figura 2.6). Idealmente el conjunto de ángulos escogidos está distribuido de manera uniforme entre 0° y 80° . Los distintos valores de θ entregan información que proviene de diferentes niveles de profundidad en la muestra. El ajuste de los espectros de alta resolución obtenidos de esta manera, permite calcular el valor que toma la función $\frac{I_o}{I_m}(\theta)$ para cada ángulo medido (para mayor claridad ver Figura 2.6). Esta función se ajusta según el modelo paramétrico de islas utilizado por Palacio [17]:

$$\frac{I_o}{I_m}(\theta) = A \frac{\Theta \cdot [1 - \exp(-d_o/(\lambda_o^o \cdot \cos\theta))]}{[(1 - \Theta) + \Theta \cdot \exp(-d_o/(\lambda_m^o \cdot \cos\theta))]} \quad (2.2)$$

donde $A = \frac{I_o^\infty}{I_m^\infty} \approx \frac{N_o \lambda_o^o}{N_m \lambda_m^o} \cdot I_a^\infty$ (con $a \in \{o, m\}$) se interpreta como la intensidad de la señal que proviene de a , asumiendo que a es una muestra volumétrica. N_o y N_m son las densidades atómicas de las islas (óxido, en este caso) y del metal, respectivamente, mientras que λ_a^b es la longitud de atenuación de los fotoelectrones emitidos a partir de a al pasar por b . El ajuste de esta función entrega el valor óptimo para el parámetro d_o que es la altura de las islas (aquí espesor de óxido), y el parámetro Θ , que corresponde a la fracción de sustrato recubierto por las islas. Este modelo se reduce al de Strohmeier cuando $\Theta = 1$, es decir, cuando el recubrimiento es una capa homogénea.

2.4. Técnicas de caracterización topográfica

En esta sección se describe brevemente las técnicas de caracterización topográfica utilizadas en esta tesis y los análisis asociados a ellas.

2.4.1. Microscopía de efecto túnel

La microscopía de efecto túnel (STM, por sus siglas en inglés *Scanning Tunneling Microscopy*) basa su funcionamiento en el efecto cuántico del mismo nombre que tiene lugar cuando una punta conductora es situada muy cerca (a una distancia del orden de las décimas de nanómetro) de la superficie, conductora también, de la muestra a examinar. Una diferencia de potencial aplicada entre la punta y la superficie permite a los electrones *tunear* a través de la barrera de potencial que supone el vacío entre ellas (ver Figura 2.7 (a)). La corriente túnel resultante es función de la posición de la punta, el voltaje aplicado y la densidad de estados electrónicos local de la muestra. El mapa topográfico de la superficie de la muestra se adquiere monitorizando la corriente a medida que la punta sensa la superficie.

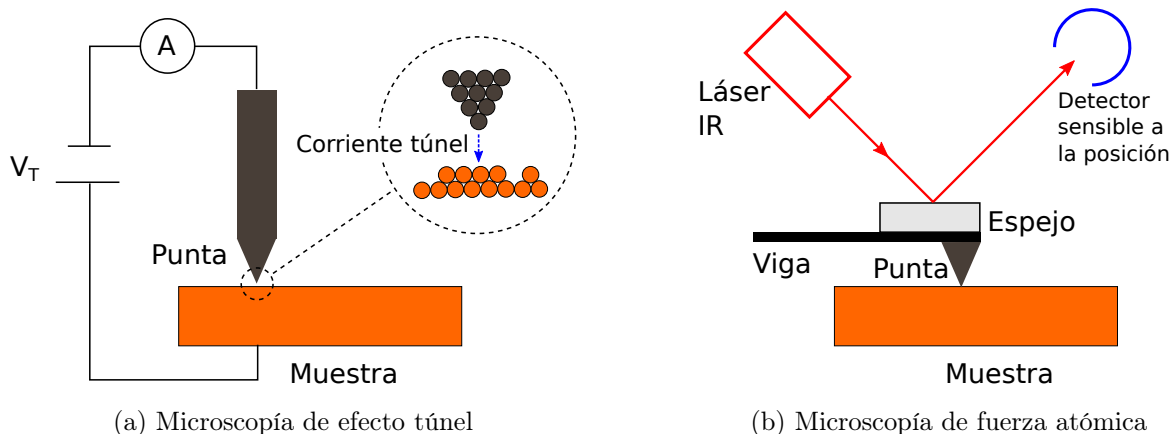


Figura 2.7: Esquema del funcionamiento de las microscopías utilizadas en esta tesis.

La técnica de STM se utilizó para obtener imágenes representativas de la topografía de las muestras con menos de un día de exposición al aire. Se le dio preferencia a esta técnica en primer lugar porque en términos generales entrega imágenes de mejor resolución que la microscopía de fuerza atómica (AFM). Sin embargo, no fue posible extender el uso de STM para todas las mediciones porque en fases más avanzadas de oxidación las muestras pierden conductividad en la dirección perpendicular a la superficie, por lo que obtener imágenes de calidad se hace mucho más difícil. Por otro lado, las superficies recubiertas son más complicadas de medir en STM debido a que las moléculas constituyen una interfaz orgánica que recubre el material. Además, con ayuda del programa *Gaussian* se determinó que la diferencia de energía entre su orbital ocupado más alto (HOMO) y su orbital desocupado más bajo (LUMO) es del orden de 5 eV para ambas moléculas, por lo que se espera que tengan propiedades aislantes.

2.4.2. Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés *Atomic Force Microscopy*) usa la interacción entre una punta aguzada (el radio típico de la punta está por debajo de los 10 nm) y la muestra, para sensar la superficie de esta última. La punta es montada sobre una viga, la que se deflecta debido a la interacción entre la punta y la muestra. Esta deflexión es detectada utilizando un láser infrarrojo que incide en la parte posterior de la viga y se refleja hacia un detector sensible a la posición (ver Figura 2.7 (b)).

Se denomina modo contacto al modo de AFM en el cual la punta y la muestra se encuentran en contacto. En este caso la viga se deflecta cuasiestáticamente y esta deflexión se mide directamente. Se puede obtener un mapa topográfico de la superficie de la muestra manteniendo la fuerza de interacción constante a medida que se va sensando la muestra.

La técnica de AFM en modo contacto se utilizó para obtener imágenes representativas de la topografía de las muestras con más de 1 día de exposición al aire, debido a que no precisa que la superficie a medir sea conductora.

2.4.3. Análisis topográficos

Utilizando estas técnicas se obtiene un conjunto de imágenes (al menos 6) para cada muestra en diferentes sitios de la superficie, con el fin de comprobar la homogeneidad de la muestra, a través del cálculo de la distribución de rugosidad para las imágenes obtenidas.

La media cuadrática de la rugosidad R_q se calcula en base a la desviación vertical y_i del pixel i de la imagen desde el valor medio de la altura, de modo que:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2} \quad (2.3)$$

A partir de estas imágenes se puede obtener también la distribución del tamaño de grano, que tiene una función estadística con media y desviación estándar asociada susceptible de ser analizada y comparable entre diferentes muestras y en el tiempo.

Capítulo 3

Resultados y análisis

3.1. Mediciones de resistencia en función del tiempo

Las medidas de resistencia de muestras metálicas en baja dimensionalidad son muy sensibles a cambios de temperatura [18]. En efecto, se han detectado variaciones del orden de $10^{-2} \Omega$ para cambios de 1 grado en la temperatura, lo que es del orden de lo que se midió día tras día en laboratorio. Además, estas mediciones son sensibles también a pequeños cambios en la geometría de la película, entre otros. Esto hace que la comparación absoluta entre los valores obtenidos para muestras distintas sea muy compleja. Sin embargo, si se toman precauciones es posible comparar la evolución temporal de varias muestras. Para las mediciones aquí expuestas se tomaron las siguientes consideraciones:

1. Las muestras a comparar se prepararon simultáneamente, en la misma evaporación.
2. Las muestras destinadas a las mediciones de resistividad se utilizaron sólo con este fin.
3. Las muestras fueron manipuladas para fijar los contactos eléctricos sólo una vez, al comienzo del período de observación.
4. La hora de medición en los sucesivos días fue aproximadamente la misma, dando prioridad a mantener la temperatura ambiente constante a la hora de medir.
5. Si bien la medición de las muestras a comparar correspondientes a un mismo día no es simultánea, sí son mediciones consecutivas. Como cada toma del orden de 10 minutos, la hora de adquisición de datos en un mismo día es aproximadamente la misma para todas las muestras.

La resistividad inicial promedio hallada para las películas fue de $23 \pm 2 n\Omega m$, lo que es mayor que la resistividad del cobre volumétrico en un 36% (aquí el valor inicial es obtenido luego de un tiempo de ~ 30 minutos de exposición al ambiente).

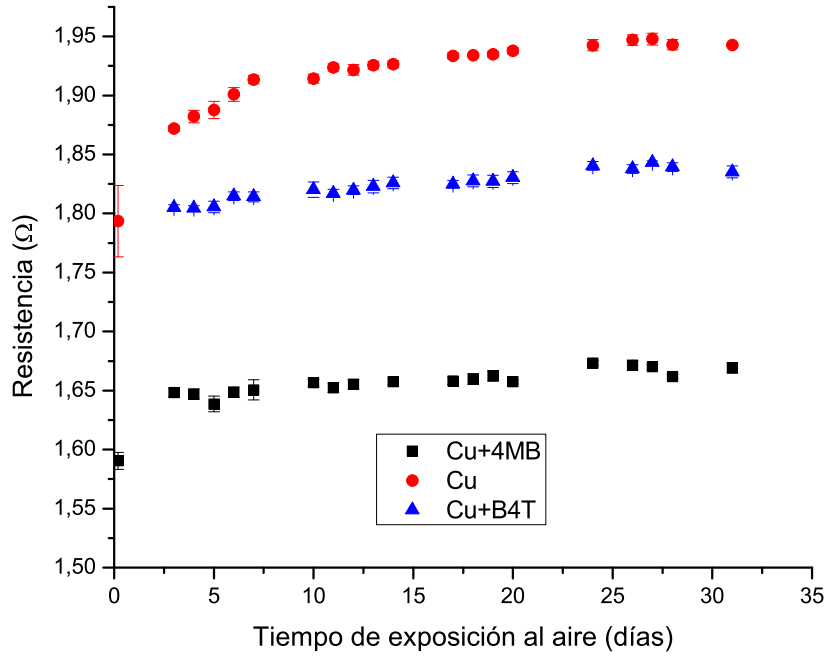


Figura 3.1: Resistencias en función del tiempo

3.1.1. Durante un mes

En primer lugar, se observó la evolución temporal del valor de la resistencia durante un mes para comparar una muestra sin recubrir, la muestra recubierta con 4MB y la muestra recubierta con B4T.

Como se observa en la Figura 3.1 se halla que el aumento en la resistencia durante la primera semana es considerablemente mayor en el caso del cobre sin recubrir. A partir de estos datos, es posible obtener una cota superior para la disminución del espesor efectivo de cada muestra, y por consiguiente, también para el espesor de la capa de óxido formada en la superficie de la película. Para ello, consideramos los valores entre los días 3 y 28 de exposición a condiciones ambientales. Se han escogido estos días por contar con datos experimentales con errores inferiores al 1% y además la temperatura ambiental registrada entre ambas mediciones varía en menos de 1°. En efecto, la resistividad ρ de una muestra con forma de prisma rectangular se relaciona con su resistencia eléctrica R y su geometría como

$$R = \frac{\rho \cdot l}{d \cdot t} \quad (3.1)$$

donde d es el ancho de la muestra, t su espesor (de modo que $d \cdot t$ es el área transversal a la dirección de propagación de la corriente) y l la distancia entre los terminales. Los parámetros d y l permanecen, en una buena aproximación, constantes durante el tiempo de medición, por lo que toda variación en el valor medido de R ha de ser atribuido a variaciones en el valor de la resistividad o del espesor de la muestra. El aumento en la resistencia de las muestras

observado constituye, por lo tanto, evidencia de la disminución del espesor efectivo de la película metálica y del efecto asociado de aumento de resistividad en películas delgadas. Este fenómeno se vuelve dramático para películas de espesor comparable e inferior al camino libre medio electrónico del cobre a temperatura ambiente ($\sim 39 \text{ nm}$), por lo que se puede establecer que

$$\frac{R_f}{R_i} = \frac{\rho_f \cdot t_i}{\rho_i \cdot t_f} \gtrsim \frac{t_i}{t_f}. \quad (3.2)$$

donde en la relación de desigualdad se ha utilizado el hecho de que si $t_f \lesssim t_i$, entonces $\rho_f \gtrsim \rho_i$.

Así, la información proporcionada por las mediciones de resistencia eléctrica nos entrega una cota superior y a la vez una aproximación para el espesor efectivo final de la película metálica t_f . Aproximando $t_i \approx 50 \text{ nm}$, se puede calcular el espesor de la capa de óxido como $\Delta_o = t_i - t_f$. Los datos resumidos en la Tabla 3.1 indican que el valor representativo del espesor de óxido es más bajo en el cobre recubierto por 4MB, seguido por la muestra recubierta por B4T, cuyo Δ_o es aproximadamente el doble que en la 4MB. Finalmente, el valor calculado para la muestra sin recubrir cuadruplica el de la 4MB.

Muestra	$R_3 \text{ (n}\Omega\text{)}$	$R_{28} \text{ (n}\Omega\text{)}$	R_3/R_{28}	Δ_o asociado (nm)
Cu	$1,872 \pm 0,003$	$1,943 \pm 0,004$	$0,964 \pm 0,003$	$1,8 \pm 0,1$
4MB	$1,648 \pm 0,004$	$1,662 \pm 0,002$	$0,992 \pm 0,003$	$0,4 \pm 0,1$
B4T	$1,805 \pm 0,002$	$1,839 \pm 0,004$	$0,981 \pm 0,002$	$0,9 \pm 0,1$

Tabla 3.1: Valores de resistencia asociados a los días 3 y 28 de exposición al ambiente y caída asociada del espesor efectivo de la película metálica.

3.1.2. Primeros 3 días

Las mediciones de resistencia eléctrica realizadas mediante el método aquí utilizado presentan generalmente un error inferior al 2%. Sólo incidentes desafortunados específicos ocasionan la aparición de errores *grandes* en la medición como el que se observa para el Cu sin recubrir en el día 0 (ver Figura 3.1). Debido al incidente del día 0, las mediciones presentadas en la sección anterior no se utilizaron para calcular la variación de resistencia durante los primeros 3 días. Con este fin, se preparó otro conjunto de muestras que fueron medidas simultáneamente, bajo las mismas condiciones que las anteriores. Estas mediciones se presentan en la Figura 3.2.

Con la información obtenida a partir de este experimento es posible construir una tabla similar a la anterior, que compara la medición a las 3 horas con la de 3 días de exposición al ambiente. La primera medición que se considera aquí es la que entrega un valor más bajo para la resistencia, o sea, aquella llevada a cabo para muestras con aproximadamente 3 horas. Se da preferencia a utilizar este valor en lugar del que corresponde a muestras con 30 minutos de exposición al aire por tres razones:

1. Las tres mediciones están realizadas con diferencias de aproximadamente 30 minutos entre sí y por lo tanto, a distinta temperatura ambiente.
2. La edad de estas muestras tiene un error aproximado del 50%.

3. Se observa una caída de resistencia entre las dos primeras mediciones que probablemente está asociada al proceso de secado de la pintura de plata utilizada para fijar los contactos eléctricos.

Muestra	R_{3h} ($n\Omega$)	R_{3d} ($n\Omega$)	R_{3h}/R_{3d}	Δ_o asociado (nm)
Cu	$1,301 \pm 0,005$	$1,335 \pm 0,001$	$0,974 \pm 0,004$	$1,3 \pm 0,2$
4MB	$1,530 \pm 0,002$	$1,547 \pm 0,005$	$0,989 \pm 0,003$	$0,6 \pm 0,2$
B4T	$1,492 \pm 0,004$	$1,505 \pm 0,005$	$0,992 \pm 0,004$	$0,4 \pm 0,2$

Tabla 3.2: Valores de resistencia asociados al día 0 (3 horas) y al día 3 de exposición al ambiente y caída asociada del espesor efectivo de la película metálica.

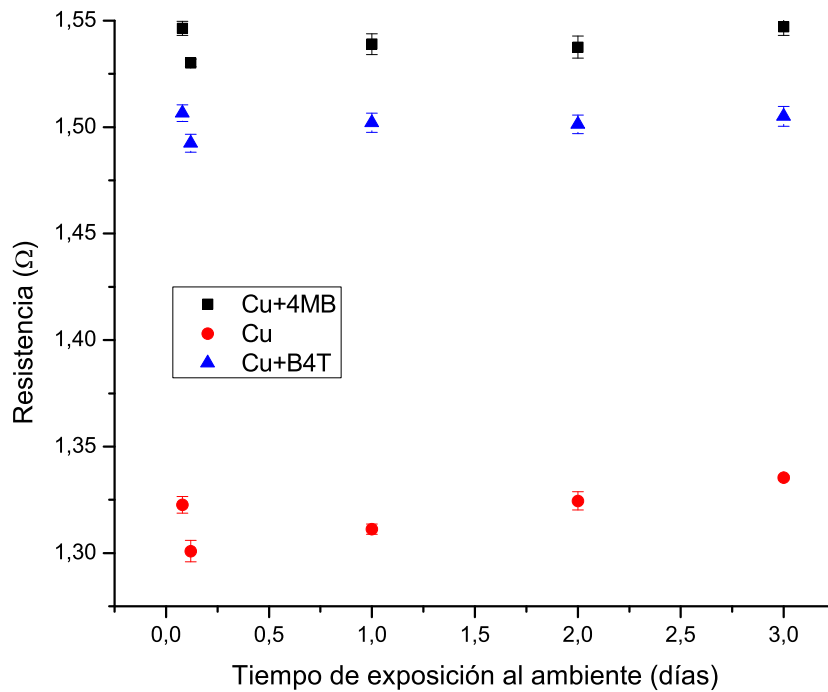


Figura 3.2: Resistencias en función del tiempo para etapas tempranas

El procedimiento ilustrado para estos dos casos (tablas 3.1 , 3.2) puede repetirse para todos los intervalos de tiempo en los cuales se cuenta con datos, para finalmente construir un bosquejo del crecimiento del espesor de óxido Δ_o en las muestras observadas. Para estos fines se ignoran las mediciones dudosas (cuyo error asociado es muy grande) y los Δ_o hallados para un intervalo se suman acumulativamente con los valores del intervalo siguiente. Con este método se obtiene el gráfico de la Figura 3.3, que muestra el comportamiento del espesor de óxido en función del tiempo para las tres muestras analizadas. Es importante notar que los valores aquí obtenidos corresponde a la aproximación conforme la ecuación (3.2) de la variación de espesor de las películas desde las 3 horas de exposición al aire. El valor total estimado debe considerar la contribución de esas primeras 3 horas al espesor total del óxido formado.

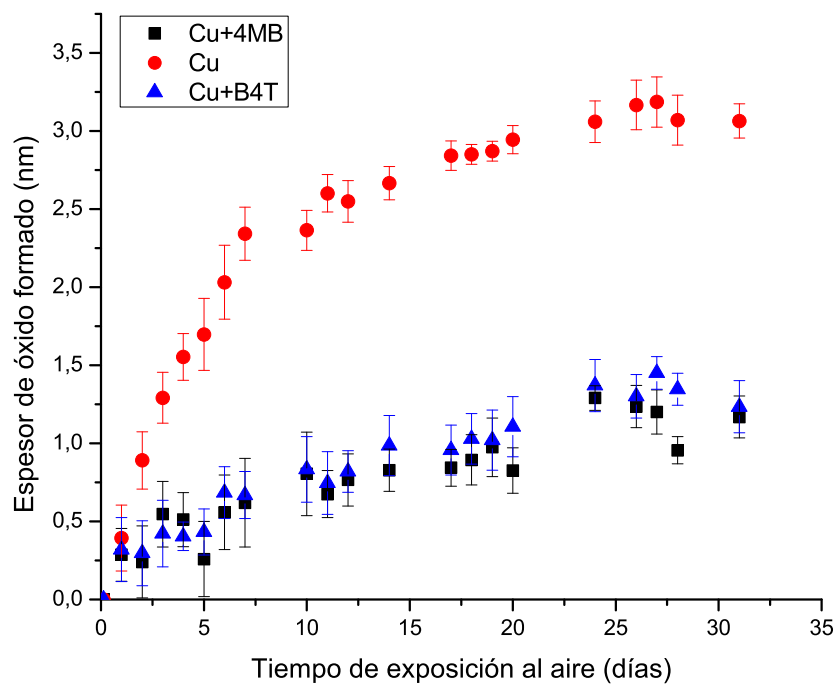


Figura 3.3: Estimación del aumento del espesor de óxido formado en función del tiempo.

3.2. Caracterización elemental

3.2.1. Elementos presentes en muestras recién preparadas

En esta sección se revisa la composición de muestras recién preparadas en términos de las concentraciones atómicas inferidas a partir de las mediciones de XPS. En la siguiente se presentarán los espectros en alta resolución para las señales más importantes de los elementos aquí especificados. Las mediciones aquí reportadas, cuyo resumen se encuentra en la Tabla 3.3, fueron realizadas para muestras con 1 minuto de exposición al aire en el caso del cobre sin recubrir y 15 minutos en el caso de las muestras recubiertas, para evitar cualquier residuo de disolvente. Como se ve en el barrido para energías entre 0 y 1000 eV presentado en la Figura 3.4, los elementos presentes en las muestras son los esperados, esto es: cobre, oxígeno, carbono y azufre. No hay, por lo tanto, elementos ajenos al sustrato, su recubrimiento y la contaminación orgánica inevitable ocasionada por la exposición al ambiente, al menos en una concentración superior al 0,1 %, debido a la sensibilidad de la medición. La escala del eje Y es arbitraria y ha sido ajustada para mejor visualización.

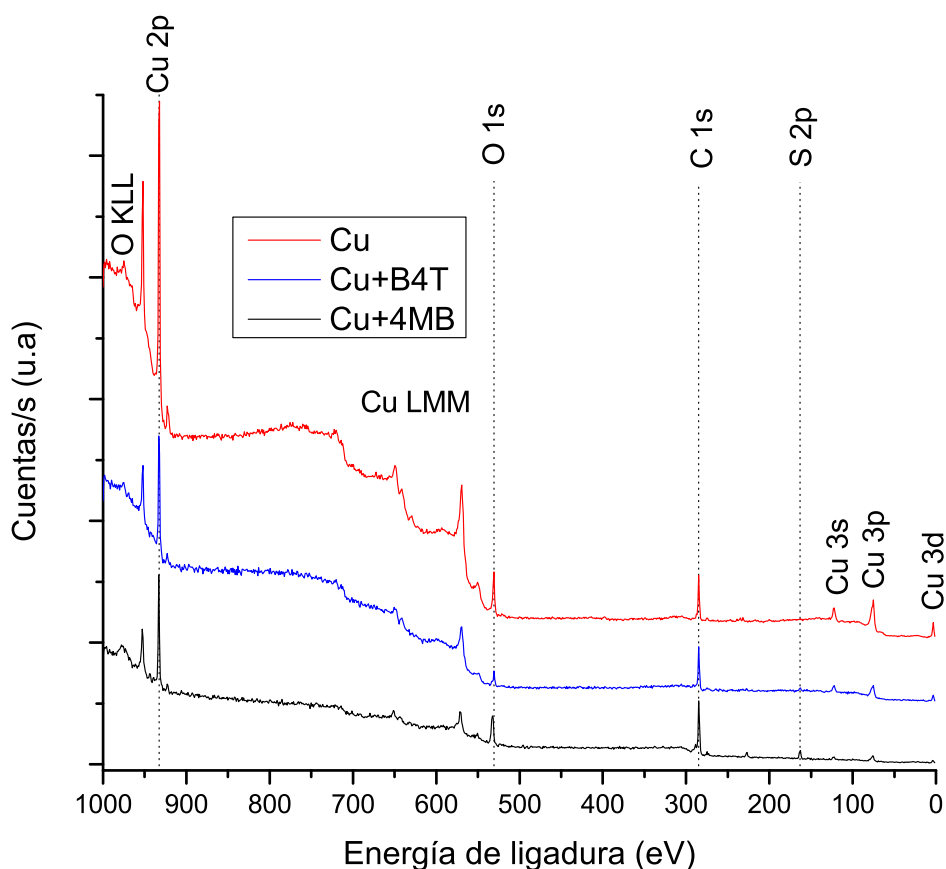


Figura 3.4: Identificación de elementos presentes en las muestras frescas, para un ángulo de medición sensible a la superficie ($\sim 78^\circ$). Las muestras recubiertas tienen 15 minutos de exposición al ambiente y la muestra sin recubrir, 1 minuto.

Muestra	Cu (%)	C (%)	O (%)	S (%)	S/Cu	C/S	O/S	O/Cu	C/Cu	C/O
Cu_P R	45	50	6,0	—	—	—	—	0,13	1,11	8,27
Cu_P N	90	8,3	1,8	—	—	—	—	0,02	0,09	4,6
B4T R	13	74	11	3,5	0,28	20,9	2,98	0,84	5,88	7,00
Cu R	23	57	21	—	—	—	—	0,92	2,5	2,72
4MB R	6,6	68	19	6,5	0,98	10,5	2,91	2,86	10,3	3,60
B4T N	45	39	14	3,1	0,07	12,5	4,35	0,30	0,86	2,86
Cu N	62	20	18	—	—	—	—	0,29	0,33	1,14
4MB N	11	63	18	7,0	0,67	8,55	2,49	1,67	5,75	3,44

Tabla 3.3: Porcentaje y razón de porcentaje atómico entre los distintos elementos presentes en cada muestra. Las etiquetas R y N distinguen entre la medición en ángulo de análisis rasante y normal. La muestra Cu_P es la muestra patrón, de cobre recién evaporado, que ha sido transferida hasta la cámara de XPS sin ser expuesta al ambiente en ningún momento.

3.2.2. Especies químicas presentes

Los espectros en alta resolución aquí presentados fueron obtenidos para ángulo de análisis normal, a fin de minimizar efectos asociados a contaminación. La calibración utilizada comprende una corrección de la escala en base a la ubicación de las señales Au 4f de una muestra de oro (84,0 eV) y Cu 2p de una muestra de cobre (932,7 eV) recién evaporada transferida en vacío desde la cámara de evaporación hasta la cámara de XPS y una traslación de todos los espectros de modo que a la señal principal del carbono corresponda una energía de 284,8 eV. Para el análisis de los espectros asociados a las señales C 1s y O 1s se contó con datos obtenidos para la molécula de 4MB por Vallée en 2013 [19]. Para el análisis de las demás especies se consultó la base de datos del NIST (National Institute of Standards and Technology). Los valores más importantes para fines de este trabajo se resumen en la Tabla 3.4. En la Figura 3.5 se observan los espectros en alta resolución de la señal principal de cada uno de los elementos hallados en las muestras y además, el espectro de la señal Auger del cobre. La escala del eje Y es arbitraria y ha sido ajustada para mejor visualización. Las siguientes observaciones se siguen de la Figura 3.5, la Tabla 3.4 y la Tabla 3.5, que entrega los valores exactos de la energía de ligadura asociada a los gráficos 3.5:

1. La señal C 1s presenta las contribuciones usuales asociadas a contaminación en el caso de la muestra sin recubrir, y en el caso de las muestras recubiertas son notorias todas las contribuciones esperadas asociadas a la molécula correspondiente.
2. La señal O 1s está dominada por la presencia de Cu_2O en el caso de las muestras Cu y Cu+B4T, ya que la molécula de B4T no tiene oxígeno en su estructura. El espectro de la Cu+4MB, en cambio, muestra predominancia de las contribuciones esperadas debido al grupo terminal de la molécula de 4MB.
3. La señal S 2p se ubica en la misma energía de ligadura para ambas muestras recubiertas. El ancho y la forma de la curva indican la presencia predominante de un doblete cuyo pico principal se encuentra en 163,0 eV. La posición de la señal S 2p es la misma reportada en las referencias [5], [6] y [20] para otros tioles aromáticos. Además en el trabajo de Jia *et al.* se halla evidencia que sugiere que esta señal corresponde efectivamente al tiol enlazado [20].

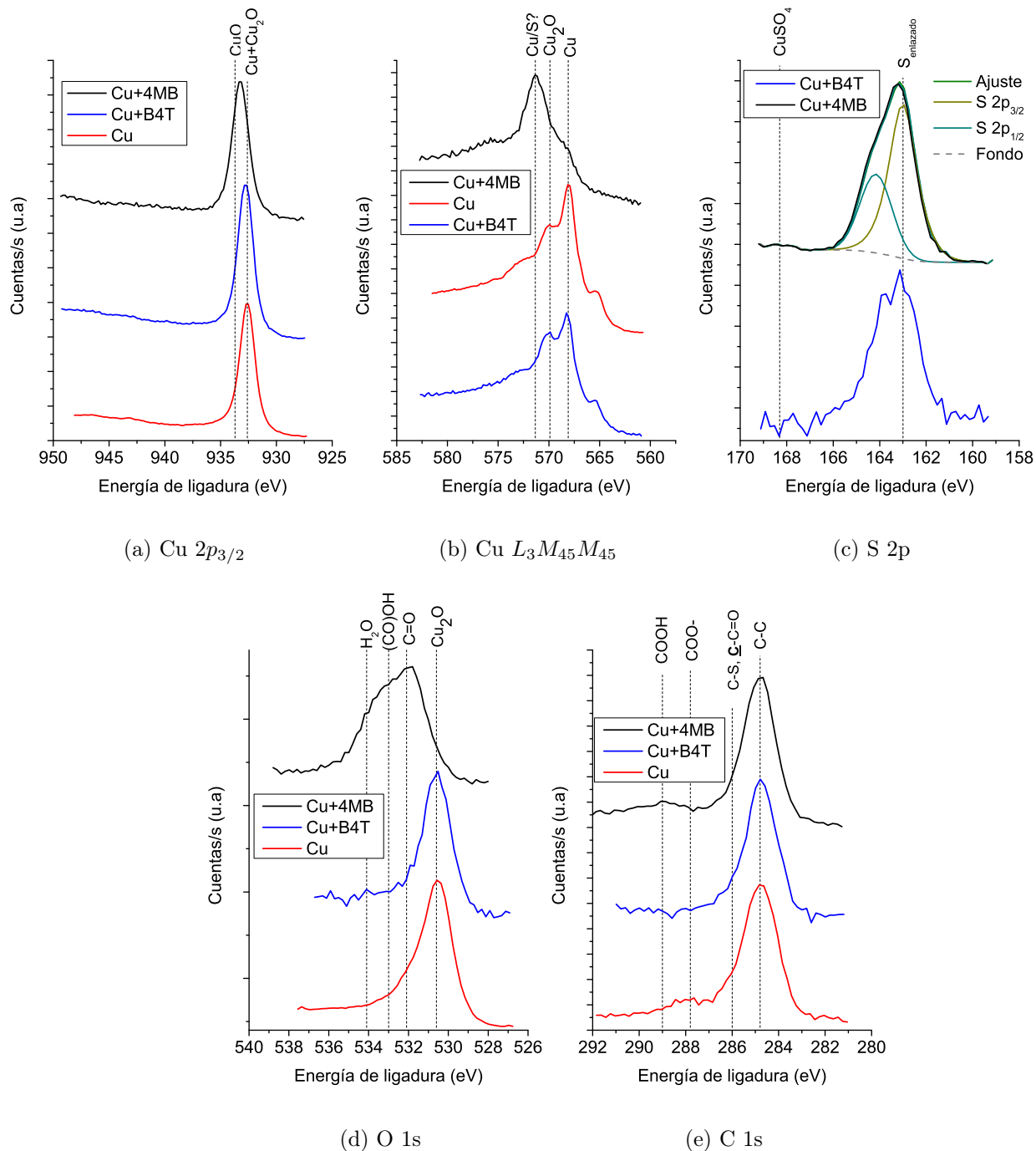


Figura 3.5: Comparación de los espectros en alta resolución asociados a las muestras recién preparadas.

- La señal Cu 2p presenta un ligero desplazamiento ($\sim 0,2$ eV) hacia energías de ligadura más altas en el caso de la muestra recubierta por B4T con respecto a la muestra sin recubrir. La muestra Cu+4MB presenta un desplazamiento más pronunciado, de $\sim 0,6$ eV. Esta observación fue corroborada en las sucesivas mediciones llevadas a cabo en el laboratorio y además en mediciones realizadas con equipo más avanzado (con monocromatizador) en dependencias de la Universidad de Texas, Dallas.

5. La señal Auger Cu LMM presenta una forma similar en el caso de la muestra Cu+B4T y la muestra Cu, donde se identifican las señales correspondiente al Cu metálico y al Cu_2O . En el caso de la muestra Cu+4MB, la forma de la curva es considerablemente distinta: la contribución principal se halla desplazada hacia energía de ligadura más alta (energía cinética más baja) y las señales asociadas a transiciones secundarias cambian también en apariencia.

Por precaución, se analizó con especial cuidado la situación de la muestra Cu+4MB, a causa de las anomalías (en el sentido de que no se encontró reportado un resultado semejante) observadas en los espectros Cu 2p y Cu LMM. El análisis es el siguiente:

1. A causa de la ausencia de satélite *shake up* en el espectro Cu 2p, la presencia de las especies CuO y $Cu(OH)_2$ es despreciable.
2. Dado que el desplazamiento observado en la energía de la transición Cu 2p es hacia energía de ligadura mayor, la presencia de Cu_2O y CuS es despreciable.
3. Sin embargo, el desplazamiento no es suficiente como para que la señal observada corresponda a $CuCO_3$ ni $CuSO_4$.
4. La posición de la señal S 2p, indica que la especies Cu_2S , CuS y $CuSO_4$ no son predominantes.
5. La posición de la señal O 1s descarta también (aunque ya redundantemente) las especies Cu_2O , CuO y $CuSO_4$ como contribución principal.
6. Finalmente, para la posición de la señal Auger no hay valores semejantes reportados para ninguna de las especies indeseadas más probables.

Compuesto	Cu $2p_{3/2}$ (eV)	Cu LMM (eV)	O 1s (eV)	S 2p (eV)	C 1s (eV)
Cu	932,6	568	–	–	–
Cu_2O	932,5	569,8	530,6	–	–
CuO	933,7	568,8	529,8	–	–
$Cu(OH)_2$	935,0	569,9	531,8	–	–
$CuSO_4$	934,9	570	530,6	168,3	–
CuS	932,2	568,4	–	161,8	–
Cu_2S	932,9	569,6	–	161,6	–
$CuCO_3$	935,0	570,3	531,5	–	≥ 289

Tabla 3.4: Energías típicas de cada transición para los compuestos más probables formados por los elementos presentes en la muestra.

Compuesto	Cu $2p_{3/2}$ (eV)	Cu LMM (eV)	O 1s (eV)	S 2p (eV)
Cu_P	932,7	568,1	530,6	–
Cu	932,6	568,1	530,6	–
$Cu + B4T$	932,8	568,2	530,6	163,0
$Cu + 4MB$	933,2	571,3	531,8	163,0

Tabla 3.5: Energías típicas de cada transición para las muestras observadas, en comparación a la muestra patrón. El error en los valores es de 0,1 eV. La señal de C 1s se fija en 284,8 eV.

Así, se tiene que con alta probabilidad la señal observada corresponde efectivamente a cobre enlazado a la molécula de 4MB. La orientación de la molécula se discutirá en la siguiente sección, con ayuda de perfiles de profundidad generados por ARXPS.

3.2.3. Análisis cualitativo de las propiedades del recubrimiento

Se puede formular una idea de la evolución de la superficie recubierta observando la razón entre el porcentaje atómico de cada par de elementos observados. Esta información se resume en la Tabla 3.6. Los datos fueron obtenidos a partir de espectros de alta resolución de XPS, para un ángulo de análisis de 78° , de modo que se cuenta con señales principalmente de la superficie.

Para caracterizar la calidad del recubrimiento recién preparado, se puede analizar la cantidad de carbono presente en las muestras comparando con la estequiometría de las moléculas usadas. A saber: en la molécula de B4T la razón C/S esperada es 12. El valor encontrado a los 15 minutos de exposición a condiciones ambientales lo excede en un 75 %, lo que sugiere que hay bastante más carbono del que se puede atribuir a las moléculas. Por otro lado, en el 4MB se espera que $C/S \simeq 7$, y experimentalmente se observa una razón que supera este valor por menos de un 50 %. Esto sugiere que la mayor parte del carbono está efectivamente asociado a la molécula. Esta información sugiere un porcentaje de recubrimiento superior usando 4MB, lo que protege la superficie de la contaminación, y por lo tanto del carbono asociado a esta. De igual manera es posible analizar la proporción de oxígeno presente en las muestras. En el caso del B4T no hay oxígeno asociado a la molécula, por lo que la cantidad presente se debe a contaminación y/u óxido. Por su parte, la molécula de 4MB cuenta con 2 átomos de oxígeno, por lo que la razón O/S esperada es igual a 2. A los 15 minutos de exposición al aire se observa un valor que excede esa predicción en menos de un 50 %, por lo que nuevamente hay indicios de que la presencia de contaminantes adventicios es menor que la del ligando.

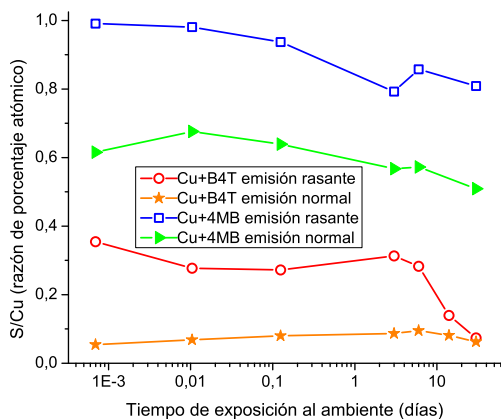
Evolución temporal de la razón entre elementos

Para chequear la estabilidad del recubrimiento en el tiempo se presta atención a la evolución de las razones de porcentaje atómico. La muestra B4T que ha estado 1 mes expuesta a condiciones ambientales ve reducida la razón S/Cu a menos de $1/6$ de su valor inicial, mientras que las proporciones C/S y O/S asociadas a ligandos indeseados aumentan 8 veces en el caso del carbono y más de 20 en el caso del oxígeno. Esto sugiere que el recubrimiento se ha degradado, y la muestra se ha oxidado. En cambio, en la muestra 4MB la razón S/Cu cae sólo un 20 %, mientras que C/S aumenta en un 40 % y O/S en menos de un 60 %. Esto en conjunto señala una estabilidad considerablemente mejor para este recubrimiento (ver la Tabla 3.6).

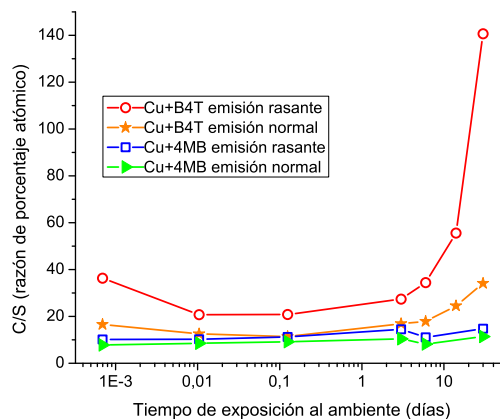
Para más detalle se construyeron los gráficos 3.6 que muestran el comportamiento en el tiempo de la razón entre porcentajes de átomos de los distintos elementos presentes en las muestras.

Muestra	Cu (%)	C (%)	O (%)	S (%)	S/Cu	C/S	O/S
B4T 15 min	13	73	10	3,5	0,3	21	2,9
B4T 1 mes	6,5	68	26	0,4	0,06	169	64
4MB 15 min	6,7	67	19	6,6	1,0	10	2,9
4MB 1 mes	5,7	68	22	4,7	0,8	15	4,6

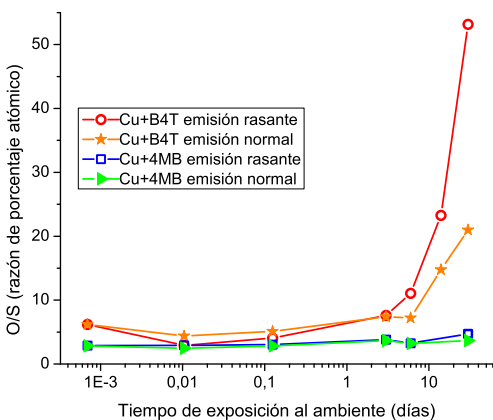
Tabla 3.6: Panorama de la evolución de las propiedades del recubrimiento.



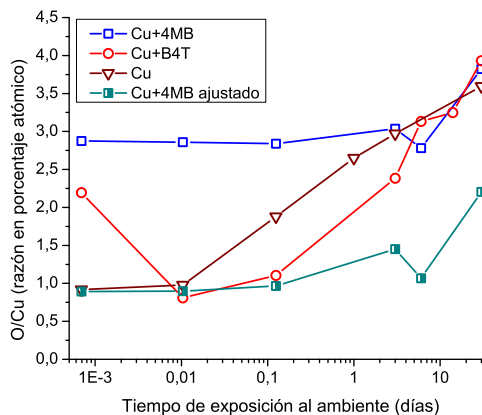
(a) Azufre sobre cobre



(b) Carbono sobre azufre



(c) Oxígeno sobre azufre



(d) Oxígeno sobre cobre

Figura 3.6: Evolución de la razón entre el porcentaje atómico de azufre y cobre, carbono y azufre, oxígeno y azufre en muestras recubiertas, para ángulo de emisión rasante y normal. Evolución de la razón entre el porcentaje atómico de oxígeno y cobre en todas las muestras para ángulo de emisión rasante. La escala temporal es logarítmica.

Para facilitar la comparación, en la Figura 3.6 (d) se incluye también el aquí llamado valor ajustado de la razón O/Cu para 4MB, que se obtiene sustrayendo a la cantidad total de oxígeno la porción aproximada que se espera esté asociada al tiol en la molécula, esto es, el doble del porcentaje de átomos de azufre presentes. En este gráfico se verifica mejor estabilidad para la muestra 4MB, mostrando variaciones en la razón O/Cu inferiores al 10 %

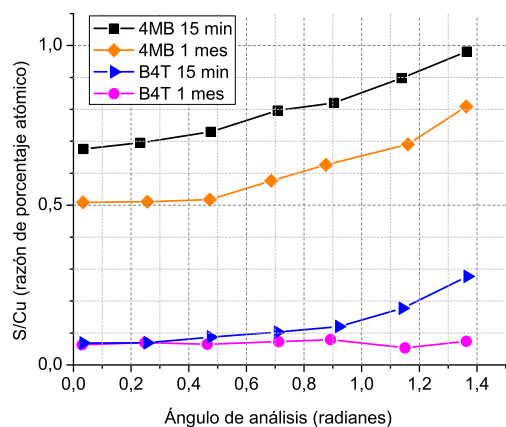
hasta el final de la primera semana en el análisis rasante. La muestra B4T, parece conceder alguna ventaja durante un par de días, pero después de eso, la degradación de la superficie se evidencia. La razón O/Cu ajustada para Cu+4MB resulta ser menor que en las otras muestras para todos los tiempos analizados. Esto sugiere de que la formación de compuestos con alta proporción de oxígeno (como el $Cu(OH)_2$ y el $CuSO_4$) es menos probable que en las otras muestras, supuesto que se verificará en la sección siguiente.

Perfiles de profundidad ARXPS para el recubrimiento

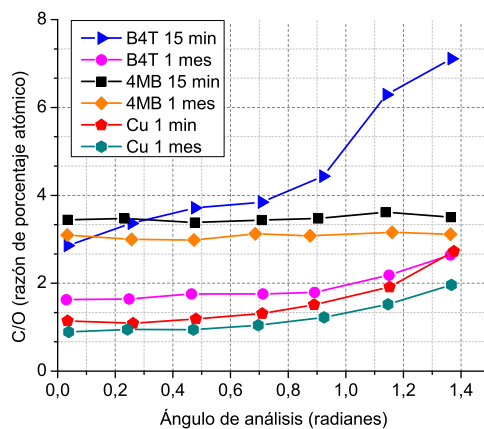
Se analizó el perfil de profundidad obtenido mediante ARXPS para muestras recién preparadas y con un mes de exposición al ambiente, con el fin de hacer un análisis cualitativo de las características del recubrimiento. En la Figura 3.7 se ven los gráficos para las razones de porcentaje atómico S/Cu , C/O , O/S y C/S en función del ángulo de análisis θ . A partir de estas curvas se obtiene información que ayuda a construir un esquema del perfil de profundidad en las muestras estudiadas.

Las siguientes deducciones se siguen de los gráficos de la Figura 3.7:

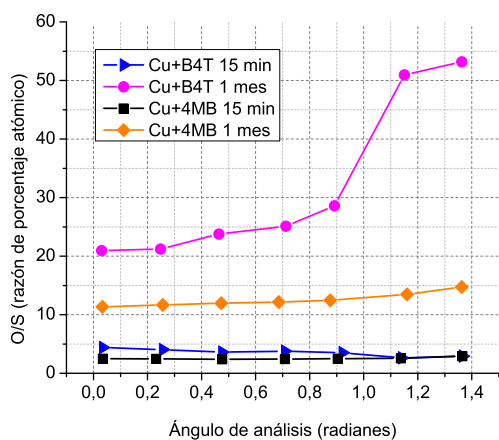
1. En S/Cu , el azufre efectivamente se halla recubriendo el cobre en las muestras frescas (pues se observa más azufre en ángulo de análisis mayor, es decir, más superficial), aunque menos eficientemente (menos porcentaje de recubrimiento) en el caso del B4T. Sin embargo, al mes de exposición a condiciones ambientales, el tiol asociado a la molécula de B4T ya no recubre la superficie: el cobre ha entrado en contacto con la interfaz con el ambiente, siguiendo su curso natural de oxidación y sepultando el azufre bajo él. Esto es evidencia fehaciente de que la estabilidad de la muestra de Cu+4MB es considerablemente mejor, pues se verifica que en ella la molécula continúa recubriendo el cobre luego de 1 mes.
2. De O/S se sospecha que ambas muestras llegan a formar compuestos ricos en oxígeno (por ejemplo, CuO , $CuSO_4$, $Cu(OH)_2$) durante el mes, pero en el caso del B4T el efecto es más dramático. Esto se verifica además en espectros de alta resolución como los que se ven en la Figura 3.8.
3. En C/S , la contaminación se hace ampliamente dominante en el caso del B4T al final del período observado. Para muestras frescas, el carbono se ubica por encima del azufre, lo que señala que es posible que la molécula se oriente en posición vertical, aunque esto puede deberse también sólo a contaminación.
4. En C/O , nuevamente se verifica que las variaciones observadas en el caso del recubrimiento de 4MB son mucho menores que las sufridas por B4T. En la etapa final, la muestra Cu+B4T se halla en condiciones semejantes a la muestra de cobre sin recubrir. Tanto para Cu como para Cu+4MB, la curva se desplaza hacia razones C/O menores, sin alterar mayormente su forma, siendo el desplazamiento para la muestra sin recubrir mayor en términos porcentuales.



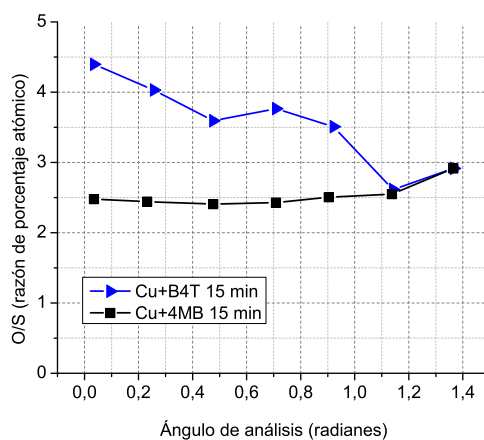
(a) Azufre sobre cobre



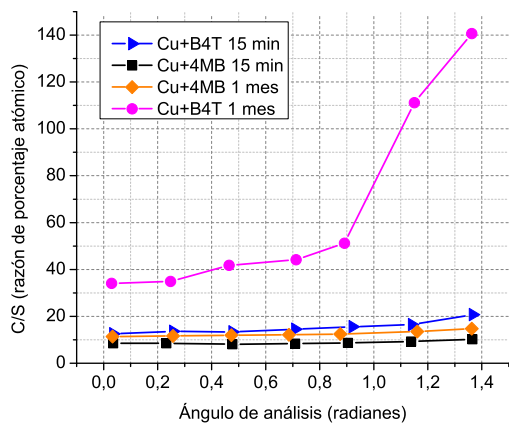
(b) Carbono sobre oxígeno



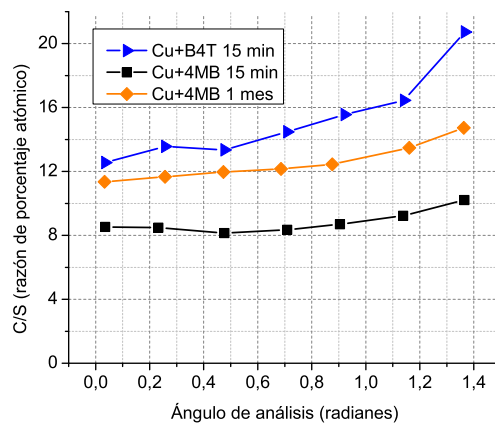
(c) Óxígeno sobre azufre



(d) Óxígeno sobre azufre (detalle)



(e) Carbono sobre azufre



(f) Carbono sobre azufre (detalle)

Figura 3.7: Valores de razón entre intensidades de señales XPS en función del ángulo de análisis. Se presentan curvas para distintas muestras y distintos tiempos de exposición al ambiente, con fines comparativos.

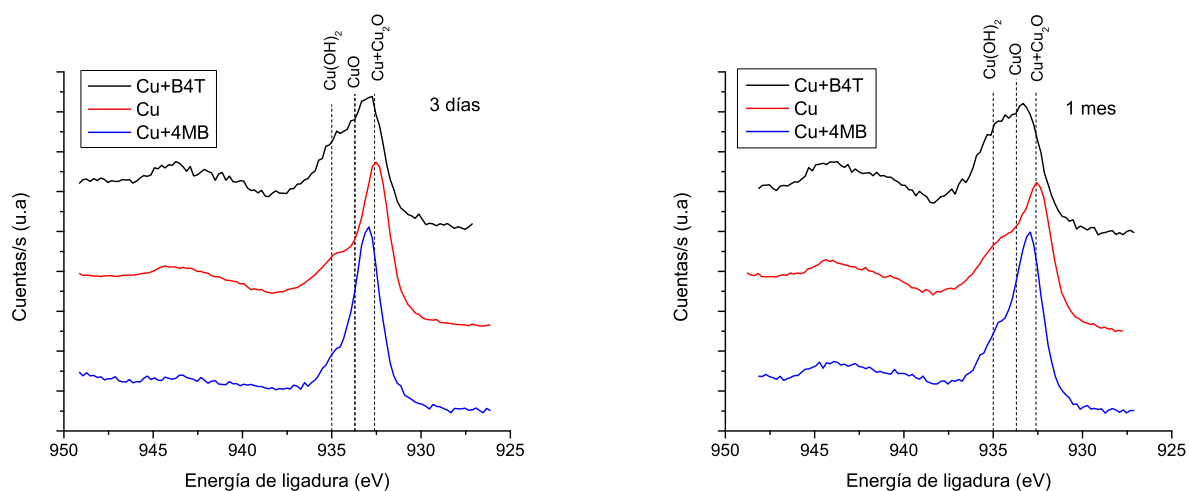


Figura 3.8: Espectros de la transición $\text{Cu } 2p_{3/2}$ para muestras con 3 días y 1 mes de exposición al aire. En esta etapa aparecen los compuestos de cobre con estado de oxidación +2, como son el óxido y el hidróxido de cobre (II). El óxido de cobre (I), por su parte, está presente desde el comienzo de la exposición al aire.

La Figura 3.9 muestra un esquema que resume los resultados obtenidos mediante este análisis para las muestras recubiertas con 15 minutos de exposición al aire. En el caso de la muestra sin recubrir el esquema sugerido sólo comprende, ordenados de mayor a menor profundidad: $\text{Cu}(0)$, $\text{Cu}(I)$ y C asociado a contaminación orgánica.

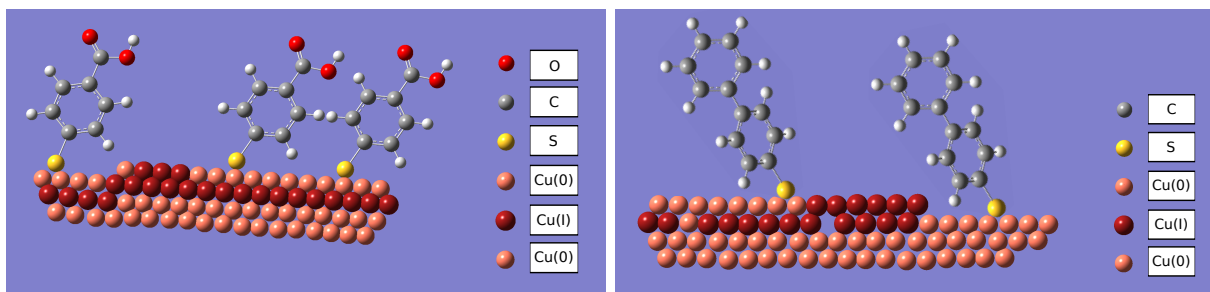


Figura 3.9: Representación esquemática de los perfiles de profundidad obtenidos mediante ARXPS para muestras frescas. Izquierda: $\text{Cu}+4\text{MB}$. Derecha: $\text{Cu}+\text{B4T}$.

3.2.4. Análisis cualitativo del porcentaje de óxido

Perfiles de profundidad ARXPS

La evolución de los perfiles de profundidad para la razón entre átomos O/Cu presentes en las muestras en el caso del cobre sin recubrir tiene una tendencia clara y ordenada, como se puede observar en la Figura 3.10. En el caso de las muestras recubiertas (ver Figura 3.11), intervienen distintos fenómenos, haciendo el proceso más complejo, por ejemplo, a través de la aparición de la especie $CuSO_4$ al degradarse las moléculas. Aún así, estos perfiles de profundidad pueden dar una idea de la *edad aparente* de las muestras y en conjunto con la observación de las especies presentes, ayudar a construir un historial de los fenómenos ocurridos.

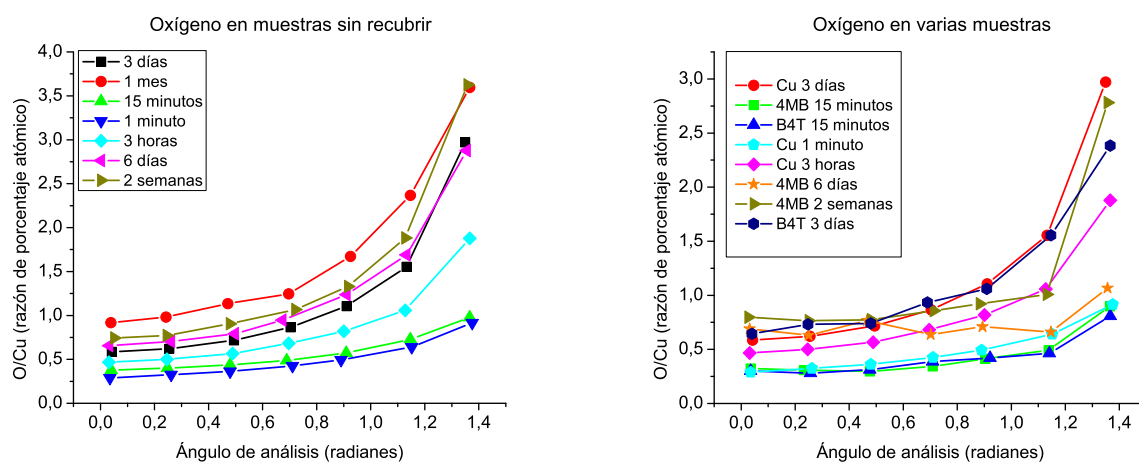


Figura 3.10: Perfil de profundidad para el oxígeno en muestras de cobre sin recubrir, en función del tiempo. Derecha: comparación de los perfiles de profundidad de las distintas muestras en varios tiempos.

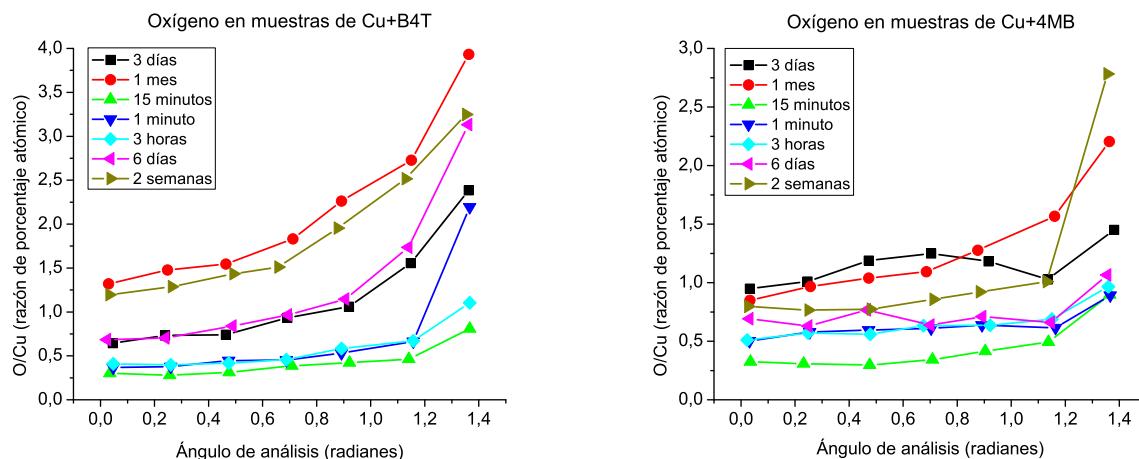


Figura 3.11: Perfil de profundidad para el oxígeno en muestras recubiertas, en función del tiempo.

Por ejemplo, la curva observada para la muestra B4T es comparable a la de 4MB hasta las 3 horas de exposición (ver Figura 3.12). Seis días después, la muestra recubierta con B4T se ha degradado hasta no presentar ventaja frente a la muestra sin recubrir. A las 2 semanas el azufre originalmente presente en la molécula ha dado cabida a la formación de $CuSO_4$, lo que se evidencia en un rápido crecimiento de la razón O/Cu , además de en los espectros de la Figura 3.8.

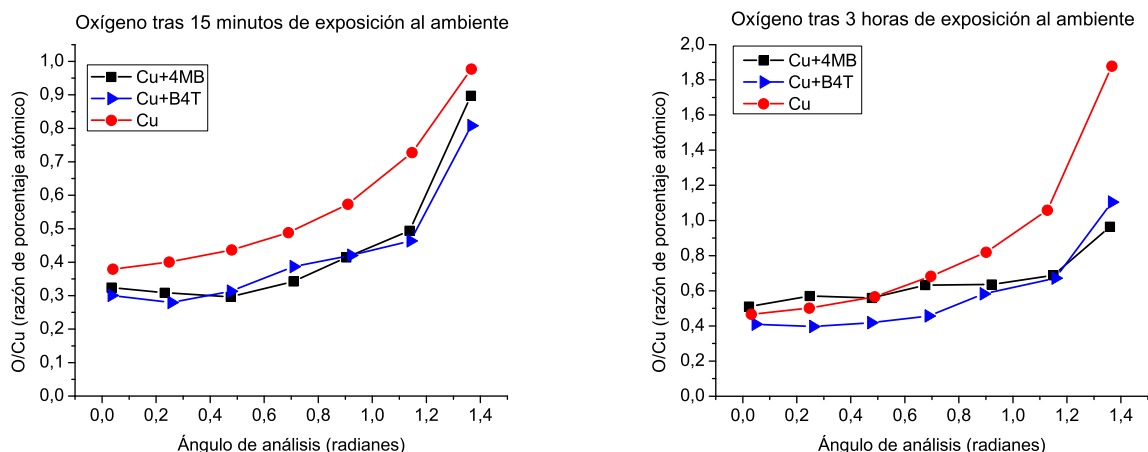


Figura 3.12: Perfil de profundidad para el oxígeno en muestras expuestas al ambiente durante 15 minutos y 3 horas.

En el caso del 4MB, la ventaja se mantiene durante todo el mes (ver Figura 3.13), sin embargo, durante los primeros 6 días es notorio que el perfil se mantiene casi inalterado con respecto a la medición a las 3 horas de edad (ver Figura 3.11). A las 2 semanas se alcanza un perfil similar al de muestras sin recubrir de 3 días de antigüedad.

La medición con 1 minuto de exposición al ambiente para muestras recubiertas, entrega razones O/Cu ligeramente más altas que las de 15 minutos (ver Figura 3.11). Esto puede deberse a que se trata de muestras recién sacadas de la solución de 2-propanol, que presuntamente no han alcanzado a secarse apropiadamente. Por este motivo, para referirse a las propiedades del recubrimiento en la sección siguiente, consideraremos la medición a los 15 minutos como la primera.

Desoxidación inducida por rayos X

El problema de la desoxidación inducida por rayos X de las muestras de cobre se analizó cualitativamente, a fin de obtener información útil para la interpretación de los espectros obtenidos. Primero que todo, se encontró que las muestras *jóvenes* (hasta 3 horas de exposición al ambiente) sin recubrir, no ven mermada su razón en porcentaje atómico O/Cu , lo que sugiere que estas no sufren el fenómeno de desoxidación. Esta proposición se verificó por medio de la observación de la evolución del espectro de alta resolución de la transición Auger del cobre irradiado con rayos X (ver Figura 3.14). No se muestra la señal principal del cobre ($Cu\ 2p_{3/2}$) porque la especie del Cu metálico y el Cu_2O son indistinguibles en ella (sus contribuciones están separadas por $\sim 0,2\ eV$), mientras que en el espectro Auger están

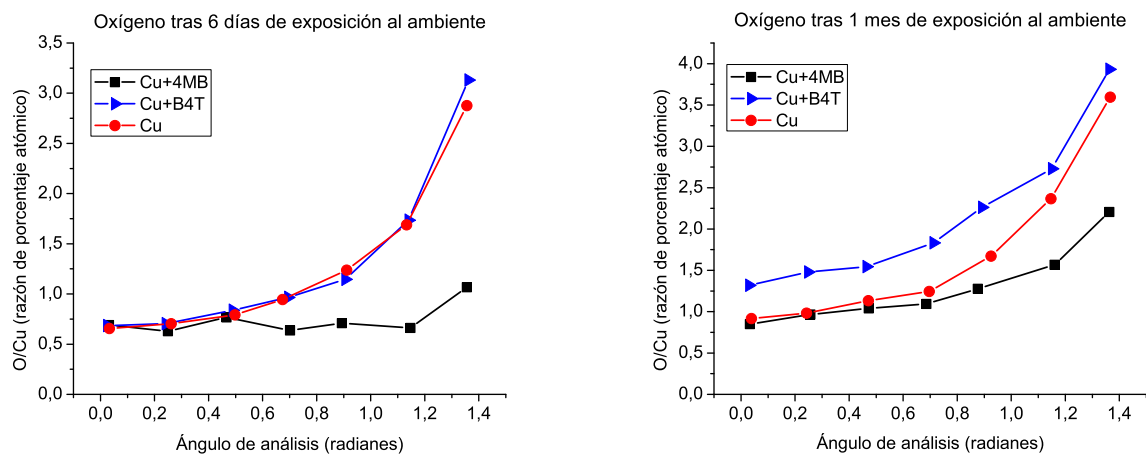


Figura 3.13: Perfil de profundidad para el oxígeno en muestras expuestas al ambiente durante 6 días y 1 mes.

separadas por $\sim 1,8$ eV. Como se visualiza en la Figura 3.14, el espectro Auger muestra la presencia predominante de Cu_2O y prácticamente no sufre cambios, lo que indica que el Cu_2O no se ve afectado por la irradiación con rayos X.

El fenómeno de desoxidación aparece en muestras con más de 3 horas de exposición al aire, donde la presencia de otras especies como el CuO y el $Cu(OH)_2$ comienza a ser distinguible (aproximadamente mayor al 1% del área bajo la curva de la transición $Cu\ 2p_{3/2}$). Son estas especies las que se ven afectadas por la exposición a rayos X. Así, en una muestra de cobre sin recubrir con 1 mes de antigüedad luego de 1 hora de irradiación se encuentra que el porcentaje de átomos de Cu asociados al hidróxido ha caído a un 37% del valor inicial medido, mientras que para el CuO el porcentaje ha disminuido en un más modesto 15%. Esto se ilustra en el gráfico de la Figura 3.15.

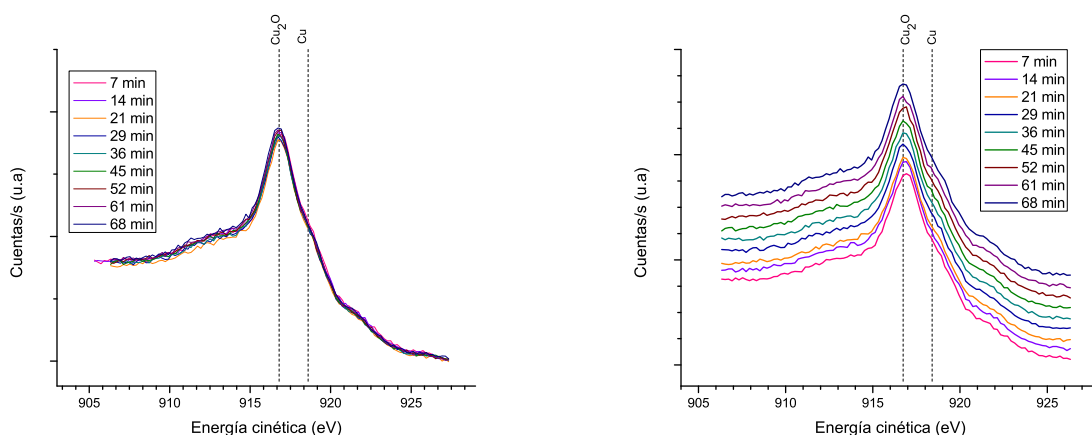


Figura 3.14: Espectros de la transición Cu LMM de la muestra sin recubrir con 3 horas de exposición al aire.

Esta desventaja de la técnica de caracterización elemental disponible dificulta la cons-

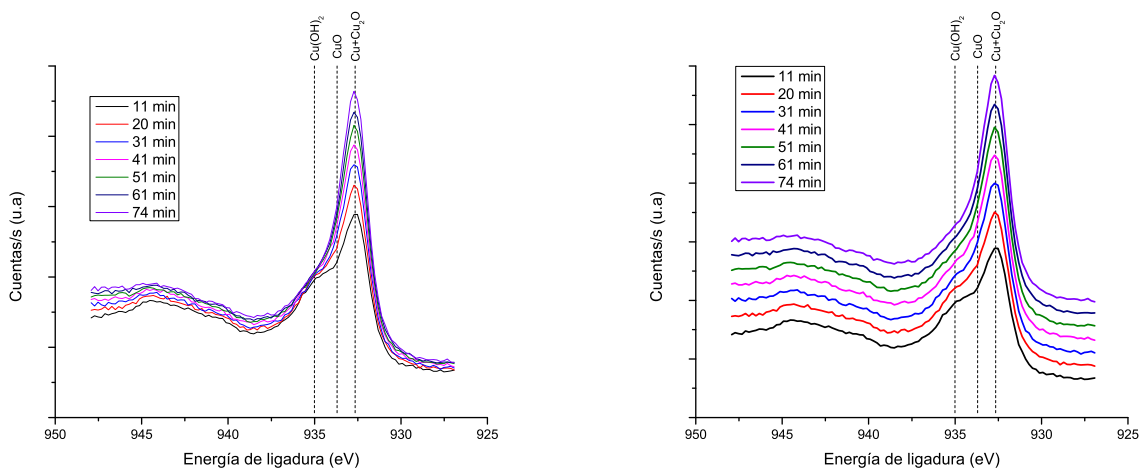


Figura 3.15: Espectros de la transición $\text{Cu } 2p_{3/2}$ de muestra sin recubrir con 1 mes de exposición al aire.

trucción de perfiles de profundidad confiables que entreguen información sobre el espesor de hidróxido formado, sin embargo puede ser utilizada a favor de la investigación, pues este fenómeno delata la presencia de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y CuO . Una muestra 4MB con 1 mes de antigüedad sometida a aproximadamente $60'$ de irradiación por rayos X, reduce el porcentaje de oxígeno presente, resultando en una disminución de la razón en porcentaje atómico O/Cu de un 21 %. Para el Cu sin recubrir se halla un 35 % y para el B4T con 9 días 31 %. Esta información se muestra en la Figura 3.16. El valor de porcentaje de oxígeno que aparece para el 4MB es el ajustado, para mejor visualización (la curva original está desplazada hacia valores más altos de O/Cu). Estos hallazgos muestran que:

1. La presencia de óxidos destruibles en muestras de Cu aumenta con el tiempo, y este es un fenómeno que puede ser cuantificado.
2. Tanto la muestra B4T de 9 días de antigüedad como la 4MB de 1 mes se comportan similarmente a la de Cu con 3 días de antigüedad.

Si se presta atención al gráfico de la Figura 3.17, es posible concluir que los átomos de cobre presentes en el hidróxido metaestable pasan mayoritariamente a formar Cu_2O . En cuanto al CuO se observa que su fracción disminuye aproximadamente en un 15 % pero el efecto se considerará despreciable durante esta tesis, y se considerará que $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{OH})_2$ permanece constante durante el tiempo de medición, que es del orden de 1 hora habitualmente. Con fines mayormente ilustrativos, es posible proponer un ajuste para la curva $\text{Cu}(\text{OH})_2(t)$ de la muestra de Cu con 1 mes de edad según una ley de decaimiento exponencial:

$$y(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{t}{t_c}\right) + y_0 \quad (3.3)$$

donde y_0 se fija con valor 0, suponiendo que en $t \rightarrow \infty$ toda la especie metaestable habrá sido destruida debido a la acción de los rayos X. En este marco se halla $A = 0,27 \pm 0,01$ y $t_c = 66 \pm 6$ minutos. Esto último justifica la necesidad de limitar la exposición a rayos X dentro de lo posible a 1 hora, a fin de no perder irremisiblemente la información que concierne a la presencia de hidróxido. El mismo proceso se repitió con las muestras de 1 día y 6 días de

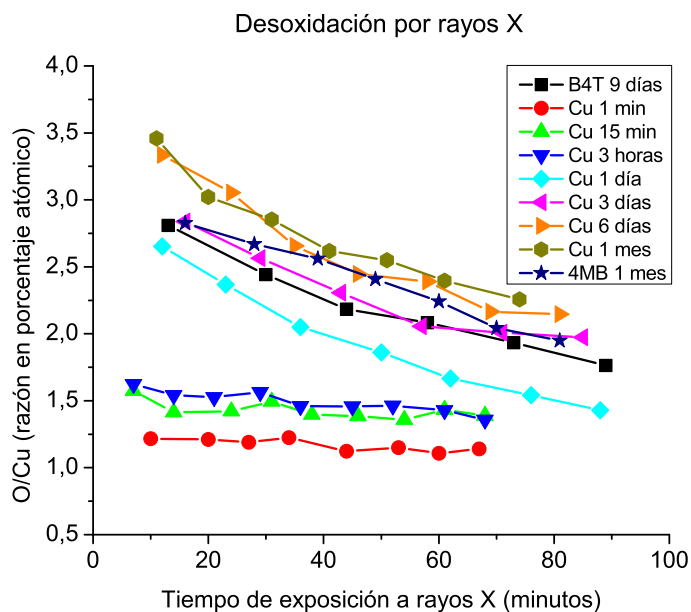


Figura 3.16: Ilustración de la caída en la cantidad de oxígeno presente en la muestra.

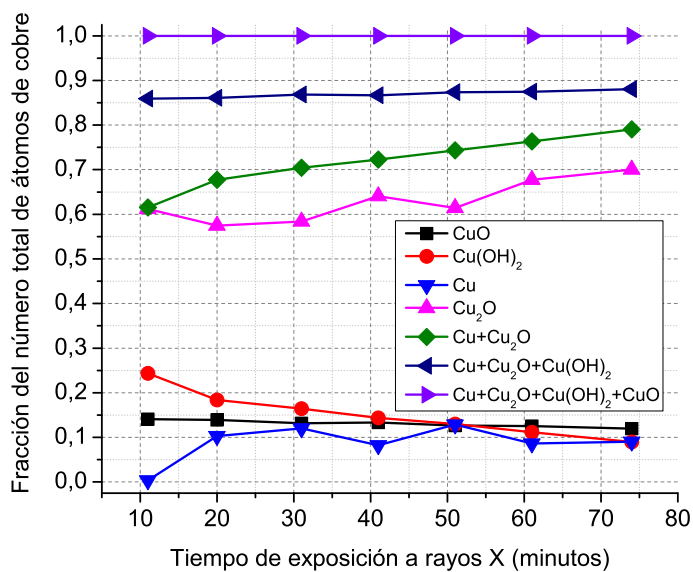


Figura 3.17: Efecto de la exposición a rayos X sobre el estado de oxidación del cobre de muestra sin recubrir con 1 mes de exposición al ambiente.

edad obteniendo $A = 0,27 \pm 0,08$ y $t_c = 38 \pm 1$; $A = 0,25 \pm 0,01$ y $t_c = 56 \pm 5$, respectivamente. Todos los ajustes alcanzan un R^2 ajustado mayor a 0,96 y un χ^2 del orden de 10^{-4} .

3.2.5. Estimación del espesor de óxido

Para estimar el espesor de la capa de óxido formada en la superficie y su crecimiento, se exploraron 3 métodos que en conjunto construyen un bosquejo de la evolución de la oxidación en las muestras.

1. Método simple descrito en [16], que consiste en el uso de la ecuación de Strohmeier, usando el ajuste de la señal de Cu $2p_{3/2}$ y de la señal de electrones Auger Cu $L_3M_{45}M_{45}$, combinadas.
2. Método de perfiles de profundidad generados por ARXPS descrito en [17], usando el ajuste de la señal de Cu $2p_{3/2}$ y de la señal de electrones Auger Cu $L_3M_{45}M_{45}$, combinadas.
3. Método de perfiles de profundidad generados por ARXPS descrito en [17], usando el ajuste de la señal de Cu $2p_{3/2}$ y de la señal de O 1s, combinadas.

Muestra	Promedio (nm)	Desviación estándar (nm)	Mínimo (nm)	Mediana (nm)	Máximo (nm)
Cu 1 min	1,6	0,6	0,7	1,7	2,2
Cu 15 min	2,2	0,7	0,8	2,6	2,8
Cu 1 día	2,3	0,4	1,5	2,4	2,7
Cu 6 días	2,2	0,4	1,6	2,3	2,5
Cu 1 mes	2,6	0,9	1,0	2,8	3,4
B4T 15 min	1,1	0,4	0,6	1,2	1,6
4MB 15 min	0,9	0,3	0,5	0,9	1,2
B4T 3 horas	2,2	0,3	1,7	2,5	2,6

Tabla 3.7: Resumen de valores obtenidos mediante el Método 1 para el Cu_2O/Cu .

Muestra	Espesor (nm)	Cubrimiento (%)	χ^2 reducido	R^2 ajustado
Cu 1 min	$2,0 \pm 0,1$	$83,7 \pm 0,3$	3×10^{-3}	0,99
Cu 15 min	$2,6 \pm 0,1$	$85,0 \pm 0,4$	7×10^{-3}	0,96
Cu 1 día	$2,6 \pm 0,1$	$82,4 \pm 0,5$	3×10^{-3}	0,96
Cu 6 días	$2,3 \pm 0,1$	$83,4 \pm 0,8$	5×10^{-3}	0,95
Cu 1 mes	$2,4 \pm 0,1$	$88,4 \pm 0,5$	3×10^{-2}	0,91
B4T 15 min	$1,0 \pm 0,1$	80 ± 2	10^{-2}	0,91

Tabla 3.8: Resumen de valores obtenidos mediante el Método 2 para el Cu_2O/Cu .

Muestra	Espesor (nm)	Cubrimiento (%)	χ^2 reducido	R^2 ajustado
Cu 1 min	$1,8 \pm 0,1$	$91,7 \pm 0,4$	4×10^{-3}	0,99
Cu 15 min	$2,3 \pm 0,1$	$99,4 \pm 0,6$	3×10^{-2}	0,99

Tabla 3.9: Resumen de valores obtenidos mediante el Método 3 para el Cu_2O/Cu .

En términos generales, se deduce de las tablas 3.7, 3.8 y 3.9 que el comportamiento obtenido según todos los métodos es consistente. El Método 2 entrega errores mucho más pequeños para el espesor que el Método 1, por lo que se considera más exacto. El Método 3 entrega excelentes resultados para las muestras frescas sin recubrir, donde el perfil de profundidad del oxígeno es sencillo y es posible distinguir la componente asociada a Cu_2O con claridad. Como se ve en la Figura 3.11 este no es el caso de las muestras recubiertas, donde el comportamiento de la razón O/Cu en función del ángulo no es monótono.

Se verifica que el parámetro A del ajuste del modelo de islas toma el valor esperado considerando las propiedades presentadas en la Tabla 3.10 (la información contenida aquí fue tomada de las bases de datos de PubChem [21] y del NIST [22]). En efecto, con esto se puede calcular:

$$A_{Cu}^{Cu_2O} = \frac{N_o \lambda_o}{N_m \lambda_m} = \frac{0,042 \times 12,28}{0,141 \times 10,09} \approx 0,36 \quad (3.4)$$

y también

$$A_{Cu_2O}^{CuO} = \frac{N_o \lambda_o}{N_s \lambda_s} = \frac{0,079 \times 12,20}{0,042 \times 12,28} \approx 1,87 \quad (3.5)$$

y

$$A_{Cu_2O}^{Cu(OH)_2} = \frac{N_o \lambda_o}{N_s \lambda_s} = \frac{0,0345 \times 15,19}{0,042 \times 12,28} \approx 1,02 \quad (3.6)$$

que son valores a partir de los cuales se puede ajustar correctamente las curvas obtenidas por ARXPS. Esta observación sugiere que incluso a partir de 1 minuto de exposición al ambiente la película de óxido formada ya ha cristalizado, no obstante se requiere experimentos adicionales para sostener esta afirmación, por ejemplo, difracción de rayos X.

Compuesto	$\rho(g/cm^3)$	m (g/mol)	N (mol/cm^3)	λ (nm)
Cu	8,96	63,54	0,141	1,009
Cu_2O	6,00	143,1	0,042	1,228
CuO	6,32	79,55	0,079	1,220
$Cu(OH)_2$	3,37	97,56	0,035	1,519

Tabla 3.10: Densidades de masa, masa molecular, densidad molar y camino libre medio inelástico para las distintas especies químicas presentes.

Para los ajustes aquí realizados con el Método 2 y 3, el parámetro A se fija según los valores calculados a partir de la Tabla 3.10 y se utilizan entre 6 y 7 puntos, por lo que los ajustes tienen al menos 4 grados de libertad.

Muestra	Promedio (nm)	Desviación estándar (nm)	Mínimo (nm)	Mediana (nm)	Máximo (nm)
Cu 1 día	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3
Cu 6 días	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2
Cu 1 mes	0,3	0,1	0,2	0,3	0,5

Tabla 3.11: Resumen de valores obtenidos mediante el Método 1 para el CuO/Cu_2O .

Muestra	Espesor (nm)	Cubrimiento (%)	χ^2 reducido	R^2 ajustado
Cu 1 día	$0,6 \pm 0,1$	18 ± 2	8×10^{-4}	0,89
Cu 6 días	$0,4 \pm 0,1$	19 ± 2	10^{-4}	0,98
Cu 1 mes	$0,3 \pm 0,1$	20 ± 3	4×10^{-4}	0,95

Tabla 3.12: Resumen de valores obtenidos mediante el Método 2 para el CuO/Cu_2O .

Muestra	Espesor (nm)	Cubrimiento (%)	χ^2 reducido	R^2 ajustado
Cu 1 día	$1,1 \pm 0,2$	61 ± 3	2×10^{-2}	0,90
Cu 6 días	$0,7 \pm 0,1$	63 ± 2	2×10^{-3}	0,98
Cu 1 mes	$0,7 \pm 0,1$	59 ± 2	2×10^{-3}	0,98

Tabla 3.13: Resumen de valores obtenidos mediante el Método 2 para el $Cu(OH)_2/Cu_2O$.

Para el óxido de cobre II y el hidróxido de cobre (II) el análisis es más complejo, pues hay que tener en cuenta el fenómeno de desoxidación discutido en la sección anterior. Este fenómeno afecta dramáticamente al $Cu(OH)_2$ y también tiene un efecto considerable sobre el CuO . Sin embargo, aquí sólo el primero es cuantificado. De cualquier manera, los resultados (que se muestran en las tablas 3.11, 3.12 y 3.13) tienen menor error porcentual asociado en el caso del Método 2. El Método 1 supone un cubrimiento homogéneo, lo que no es una buena aproximación a los porcentajes de cubrimiento obtenidos con el Método 2. Considerando esto, sumado al hecho de que el diámetro de un átomo de cobre es $> 0,25$ nm, se deduce que los valores entregados por el Método 2 son más fiables para el espesor de CuO . Es importante notar que estos resultados siguen estando afectados por el fenómeno de desoxidación, debido a que no es posible obtener datos desde el primer instante de exposición a los rayos X, sino que el primer conjunto de espectros en alta resolución siempre se obtiene unos 30 minutos después de que ha comenzado la irradiación, incluso en las mediciones utilizadas para estimar los efectos de la desoxidación. Lamentablemente, esto resta fiabilidad a la estimación, puesto que la curva de desoxidación cae más rápidamente en los primeros minutos de irradiación, que son justamente aquellos en los que no se dispone de información.

A partir de los valores obtenidos mediante ARXPS se puede realizar una reconstrucción aproximada de la historia completa del crecimiento de óxido, considerando estos resultados en conjunto con los de la sección anterior, obtenidos mediante el seguimiento de la resistividad eléctrica de las muestras. En el caso de aquellos datos en que se han obtenido valores con más de un método, se privilegia aquél que entrega el menor error porcentual. Esta información se muestra en la Figura 3.18. De aquí se infiere que el crecimiento de Cu_2O satura aproximadamente luego de 1 día de exposición al ambiente, pero la película metálica sigue perdiendo espesor efectivo, posiblemente debido a la formación de CuO y $Cu(OH)_2$, aunque este efecto no es visible por ARXPS. Con el valor de espesor total estimado mediante ARXPS en el caso de la muestra de cobre sin recubrir con 1 día de exposición al ambiente, se corrige el valor inicial de espesor en los datos obtenidos a partir de la caracterización eléctrica. Este gráfico se discutirá en más detalle en el siguiente capítulo.

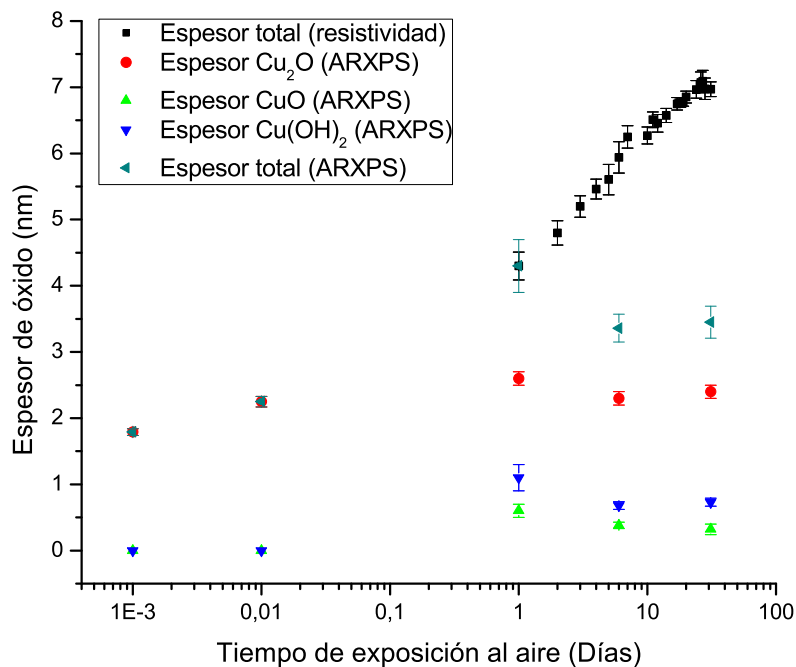


Figura 3.18: Evolución del espesor de óxido en muestra de cobre sin recubrir como función del tiempo.

Para el caso de las muestras recubiertas, los perfiles ARXPS son mucho más complejos de analizar por los siguientes motivos:

1. En B4T y 4MB hay evidencia de que hay formación de Cu_2O antes de recubrir la superficie. Este óxido queda sepultado bajo una capa de cobre enlazado al tiol aromático correspondiente.
2. En B4T, hay evidencia de formación de $CuSO_4$ en etapas avanzadas de exposición al ambiente, lo que dificulta el análisis mediante el Método 3.
3. En 4MB, el porcentaje de recubrimiento es tan alto, que prácticamente no permite medir electrones que provengan de átomos de cobre no enlazados. Esto se verifica en las señales Auger y 2p del cobre (ver Figura 3.5).
4. En 4MB, el oxígeno en la molécula dificulta la aplicación del Método 3, pues el porcentaje de átomos de oxígeno enlazados a cobre que se mide es muy pequeño (se estima que inferior al 10 %).

En este trabajo de investigación sólo se ha presentado una estimación del valor de espesor para la muestra de Cu+B4T a los 15 minutos de exposición al ambiente mediante el Método 2 y para 4MB y B4T por el Método 1. En el caso del B4T hay concordancia entre el resultado entregado por los dos métodos, lo que le confiere más confiabilidad. Las posibilidades para reconstruir el historial de crecimiento de óxido también se tratarán en el siguiente capítulo.

3.3. Caracterización topográfica

A fin de caracterizar topográficamente las muestras, se obtuvo imágenes mediante STM y AFM. Las mediciones se realizaron por medio de STM en etapas tempranas, lo que se entiende aquí como a lo más un día de exposición al ambiente para todas las muestras. Se midió mediante AFM en etapas tardías, esto se entiende aquí como todas las muestras con más de 4 días de exposición. Todas estas imágenes se analizaron mediante el cálculo de la rugosidad y la estimación del tamaño de grano, para observar las características topográficas de las muestras preparadas y su evolución en el tiempo. Se muestran imágenes representativas de estas mediciones y su visualización tridimensional en las figuras 3.19 y 3.20, para muestras con 30 minutos y 1 mes de exposición al ambiente, respectivamente.

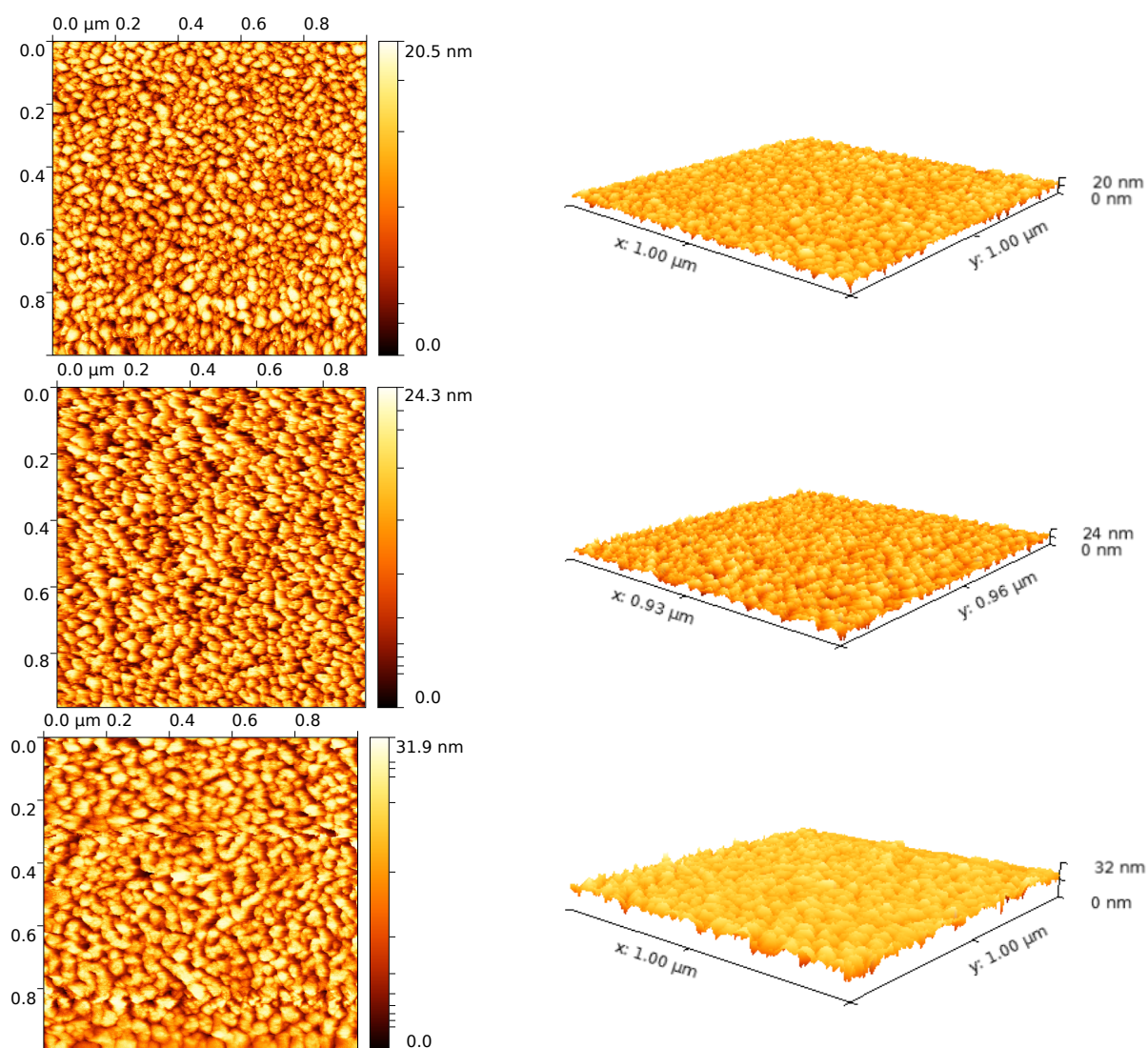


Figura 3.19: Topografía de cobre con aproximadamente 1 hora de exposición al aire. De arriba hacia abajo: Cu, Cu+B4T y Cu+4MB. Imágenes tomadas con STM.

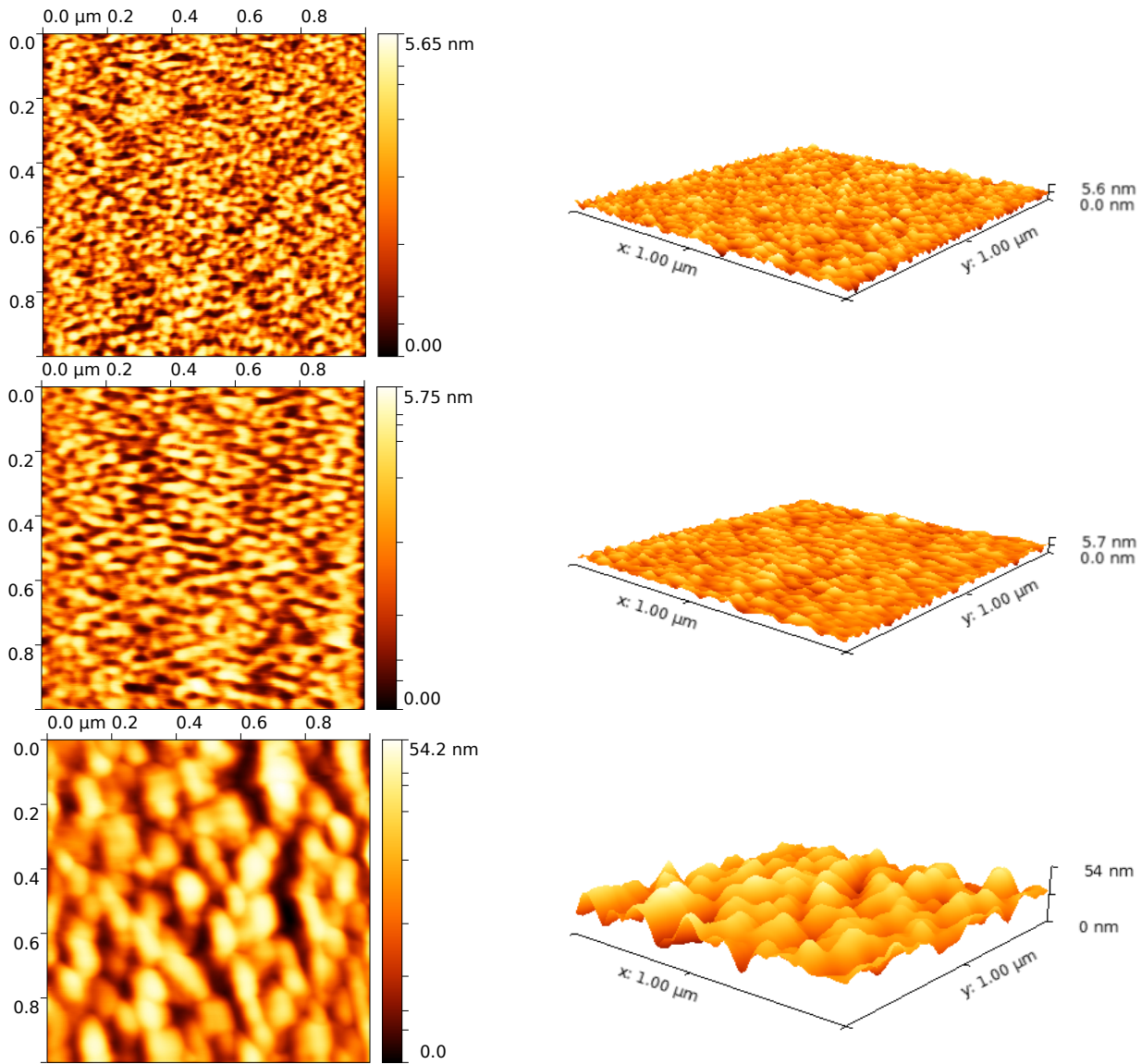


Figura 3.20: Topografía de cobre con aproximadamente 1 mes de exposición al aire. De arriba hacia abajo: Cu, Cu+B4T y Cu+4MB. Imágenes tomadas con AFM.

3.3.1. Rugosidad

La media cuadrática de la rugosidad (RMS) se calcula para al menos 6 imágenes del mismo tamaño pero correspondientes a distintos sitios para cada muestra medida. La homogeneidad de la superficie y la calidad de las imágenes obtenidas luego del procesamiento correspondiente, se garantizan cuantitativamente al comparar la RMS calculada para filas y columnas por separado con la ayuda del programa Gwyddion 2.44. La RMS obtenida en cada caso x_i tiene asociada una desviación estándar σ_i . Considerando σ_i como medida de la confiabilidad de x_i , se obtiene el valor estimado de máxima verosimilitud para la RMS de la muestra x tomando la media ponderada de los valores correspondientes a cada imagen. Esto es:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \sigma_i^{-2}}{\sum_{i=1}^n \sigma_i^{-2}} \quad (3.7)$$

$$\sigma_{\bar{x}}^2 = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \sigma_i^{-2}} \quad (3.8)$$

Los resultados obtenidos mediante este método se resumen en la Tabla 3.14. Por limitaciones propias del montaje experimental, las muestras *frescas* aquí son expuestas al ambiente por alrededor de 30 minutos antes de volver a encontrarse en condiciones de vacío y comenzar la medición. La baja desviación estándar de los datos para cada imagen sugiere que la homogeneidad de las muestras es suficiente como para motivar más análisis estadísticos, como el de distribución de tamaño de grano, que se expondrá en la siguiente sección.

Muestra	\bar{x}_{min} (nm)	σ_{min} (nm)	\bar{x}_{dias} (nm)	σ_{dias} (nm)	\bar{x}_{mes} (nm)	σ_{mes} (nm)
Cu+B4T	3,3	0,1	0,7	0,1	0,6	0,1
Cu+4MB	3,0	0,2	7,9	0,5	7,0	0,3
Cu	2,5	0,1	1,3	0,1	0,9	0,1

Tabla 3.14: Valores de RMS obtenidos para imágenes de $500^2 nm^2$.

Como se observa en la Figura 3.21 el comportamiento en términos generales de la rugosidad en el tiempo es decreciente, salvo para el caso de las muestras recubiertas con 4MB, donde domina otro efecto cuyo origen se discutirá en la siguiente sección. Una rugosidad decreciente se interpreta aquí como que las grietas presentes en la superficie están siendo rellenadas mediante la exposición al ambiente. Esto puede estar relacionado con la llegada de contaminantes adventicios y con el crecimiento de óxido. También, se espera que las muestras recubiertas sean más rugosas debido a la presencia de moléculas ancladas (esto se ve en la Tabla 3.14). Con estas ideas en mente, se puede interpretar la caída en la rugosidad como un indicador de la oxidación de la superficie. Así, la muestra B4T sufre una caída del 83% en su rugosidad mientras la de cobre sin recubrir un 66%. Esto podría una vez más, indicar que el recubrimiento B4T sufre degradación durante la exposición al ambiente. En cuanto a la muestra 4MB, la rugosidad crece hasta alcanzar aproximadamente el doble de su valor inicial al final del mes.

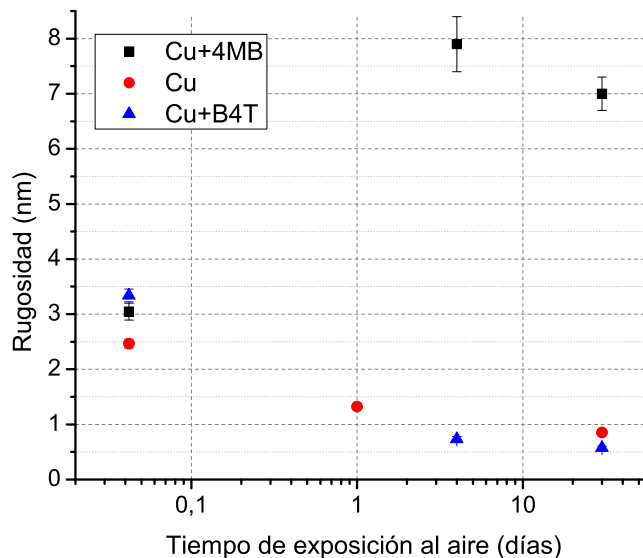


Figura 3.21: Evolución de la rugosidad en el tiempo, para imágenes de $500^2 nm^2$.

3.3.2. Tamaño de grano

La distribución de tamaño de grano (en área) para las distintas muestras se calcula a partir de las mismas imágenes utilizadas para el cálculo de rugosidad, de tamaño $500^2 nm^2$. Al ajustar los histogramas mostrados en la Figura 3.22, generalmente se obtienen curvas de tipo LogNormal, esto es con la estructura:

$$y(x) = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi} \cdot w \cdot x} \cdot \exp\left(\frac{-(\ln(x/x_c))^2}{2w^2}\right) \quad (3.9)$$

donde el parámetro y_0 se fija como igual a 0, porque el modelo debe entregar una distribución donde no haya probabilidad de granos de área infinita. Esto deja 3 parámetros libres, siendo A una constante normalizable que variará con la cantidad de granos que se hayan contado, mientras que x_c y w se pueden interpretar dentro de una aproximación como el valor medio del tamaño de grano y la razón entre el promedio y la desviación estándar, respectivamente.

Más rigurosamente, x_c es la mediana de la distribución. El promedio se calcula como $x_c \cdot e^{w^2/2}$, lo que se aproxima a x_c cuando $\frac{w^2}{2} \ll 1$. Similarmente, la desviación estándar es:

$$\sigma = \sqrt{(e^{w^2} - 1) \cdot e^{w^2} x_c^2} \approx \sqrt{w^2(1 + w^2)x_c^2} \approx w \cdot x_c \quad (3.10)$$

cuando $w^2 \ll 1$.

En el caso de la muestra B4T con 1 mes de exposición al ambiente y 4MB con 4 días, el mejor ajuste es una distribución normal de la forma:

$$y(x) = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \exp\left(\frac{-2(x - x_c)^2}{w^2}\right) \quad (3.11)$$

donde el parámetro y_0 se fija como igual a 0, porque el modelo debe entregar una distribución donde no haya probabilidad de granos de área infinita. Esto deja 3 parámetros libres, siendo A una constante normalizable que variará con la cantidad de granos que se hayan contado, mientras que x_c y w corresponden al valor medio del tamaño de grano y el ancho de la curva (el doble de la desviación estándar), respectivamente.

A partir del valor medio \bar{S} encontrado para la distribución de áreas, se calcula el diámetro promedio \bar{d} de los granos como: $\bar{d} = 2\sqrt{\frac{\bar{S}}{\pi}}$, asociando cada área promedio a un círculo para fines de representación. La desviación estándar asociada al diámetro se aproxima a partir de la desviación estándar asociada al área de modo que:

$$d = 2\sqrt{\frac{\bar{S} \pm \Delta_S}{\pi}} = 2\sqrt{\frac{\bar{S}}{\pi}} \sqrt{1 \pm \frac{\Delta_S}{\bar{S}}} \approx \bar{d} \left(1 \pm \frac{\Delta_S}{2\bar{S}}\right) = \bar{d} \pm \bar{d} \frac{\Delta_S}{2\bar{S}} = \bar{d} \pm \Delta_d \quad (3.12)$$

donde se identifica la desviación estándar asociada al diámetro promedio $\Delta_d = \bar{d} \frac{\Delta_S}{2\bar{S}}$. Esta información está disponible en la Tabla 3.15.

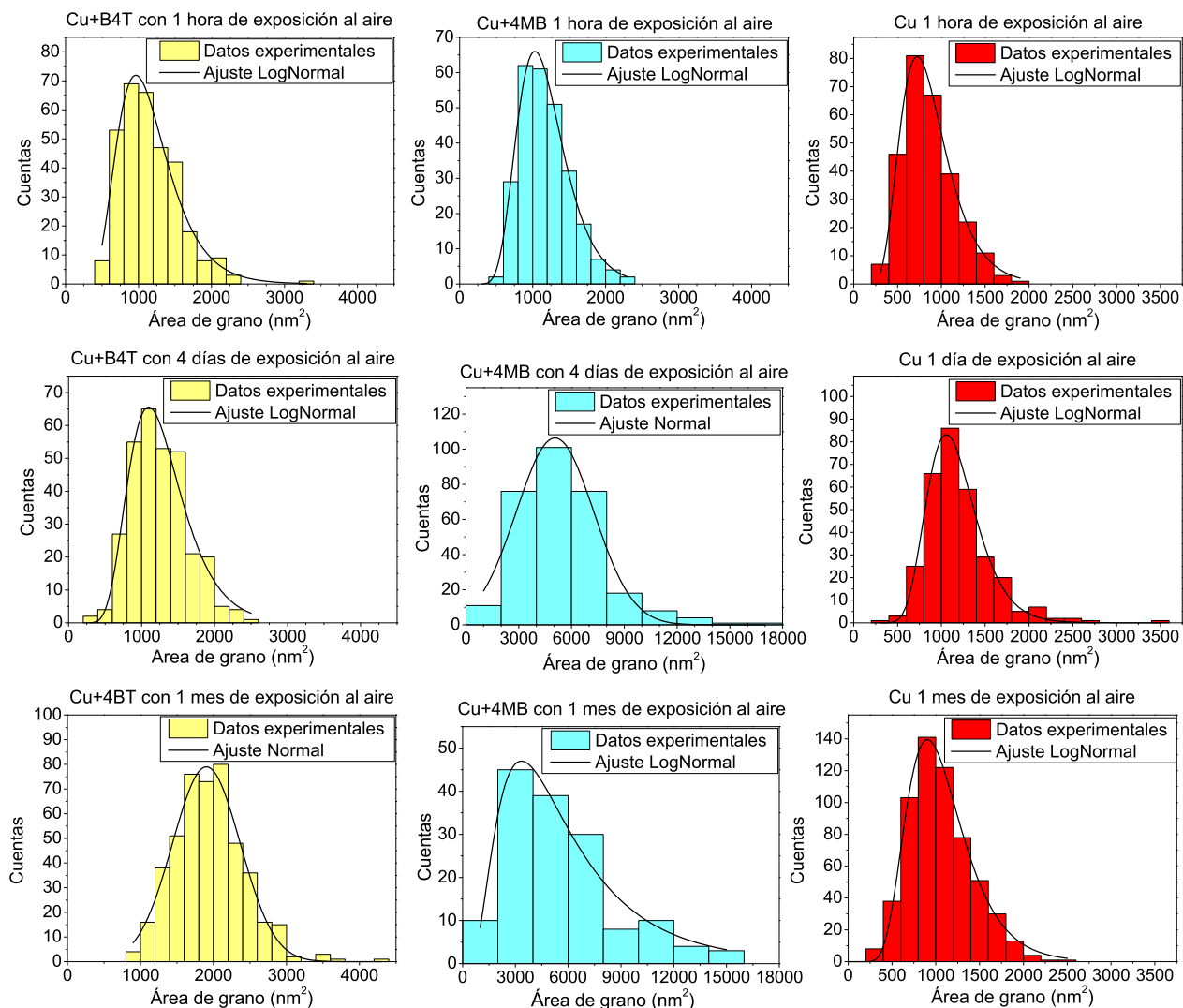


Figura 3.22: Histogramas de área de grano para muestras con diferentes tiempos de exposición al ambiente para películas recubiertas y sin recubrir. En amarillo, muestras recubiertas por B4T. En celeste, muestras recubiertas por 4MB. En rojo, muestras sin recubrir. En cada clase de muestra la escala de tamaños se mantiene constante a lo largo del tiempo para mejor visualización de la evolución, salvo en el caso de la 4MB en donde la escala luego de 1 hora de exposición al ambiente difiere significativamente de la de etapas posteriores.

Como se observa en los histogramas 3.22 y más concisamente en el gráfico 3.23, el comportamiento general del tamaño de grano es creciente en el tiempo para muestras recubiertas. En muestras de Cu+4MB, el tamaño de grano crece hasta alcanzar el doble del diámetro inicial, mientras que en las muestras sin recubrir se observan variaciones del 15% del diámetro de grano y para Cu+B4T este aumenta en aproximadamente un 25%. Un tamaño de grano creciente puede estar asociado a muestras con rugosidad decreciente, cuando el crecimiento de los granos es por relleno de grietas con otros ligandos o contaminantes adventicios. Sin embargo, también puede estar relacionado con rugosidad creciente cuando es el material del sustrato el que se redistribuye para formar granos más grandes, aumentando así las variaciones de altura máximas observadas. Este es el caso de la muestra de Cu+4MB.

Muestra	x_c (nm^2)	w	R^2 ajustado	\bar{d} (nm)	Δ_d (nm)
Cu+B4T 1h	1093 ± 18	$0,36 \pm 0,02$	0,97	38,5	7,2
Cu+4MB 1h	1130 ± 9	$0,304 \pm 0,007$	0,99	38,8	6,0
Cu 1h	821 ± 7	$0,356 \pm 0,008$	1,0	33,4	6,1
Cu+B4T 4 días	1223 ± 24	$0,33 \pm 0,02$	0,96	40,5	6,9
Cu+4MB 4 días	5060 ± 128	4396 ± 259	0,98	80	17
Cu 1 día	1129 ± 9	$0,259 \pm 0,007$	0,99	38,6	5,1
Cu+B4T 1m	1903 ± 18	927 ± 35	0,98	49,2	6,0
Cu+4MB 1m	5091 ± 336	$0,65 \pm 0,05$	0,94	89	27
Cu 1m	1022 ± 9	$0,351 \pm 0,008$	0,99	37,2	6,7

Tabla 3.15: Características asociadas a las distribuciones de tamaño de grano obtenidas para imágenes representativas de $500^2 nm^2$.

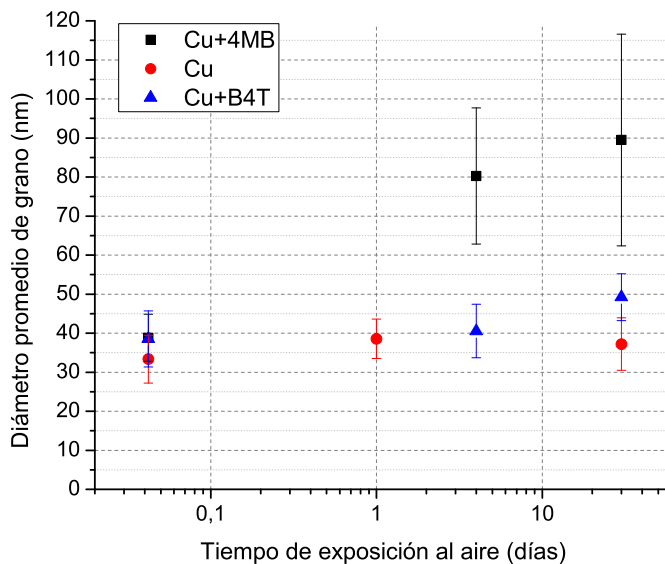


Figura 3.23: Evolución de las características de la distribución de tamaño de grano en el tiempo.

Capítulo 4

Discusión

4.1. Crecimiento de óxido

Como se mencionó en el capítulo 3, la resistividad inicial promedio hallada para las películas fue de $23 \pm 2 \text{ n}\Omega\text{m}$, lo que es mayor que la resistividad del cobre volumétrico en un 36 %. No se encontró evidencia del efecto de los recubrimientos sobre la resistividad inicial de las películas para flujo de corriente eléctrica en la dirección analizada (paralela al plano de la muestra). El modelo de Mayadas-Shatzkes (que ha demostrado aproximar bien el comportamiento de la resistividad en función del espesor para películas de cobre de 20 – 40 nm [9]) sugiere que el valor sería un poco mayor, aunque dentro del margen de error encontrado aquí ($\sim 24,5 \text{ n}\Omega\text{m}$). Este modelo predice que a una disminución del espesor efectivo de 10 nm le corresponde una variación de resistividad del orden del 10 %. En esta tesis se encuentra una variación de la resistencia inferior al 8 %, de donde se deduce que el espesor de óxido formado a partir de las 3 horas de exposición al ambiente debe ser menor a 10 nm en todas las muestras. Este resultado fue comprobado, como se mostró en la Figura 3.3.

En muestras sin recubrir, en el capítulo anterior se logró establecer una cota superior para el espesor de óxido en el tiempo. Esta cota está por debajo de los 10 nm, por lo que se espera que el efecto dominante sea la disminución del espesor y no el aumento de la resistividad. En base a esto, se estudiará la forma de las curvas observadas como aproximación al historial del espesor de óxido en el tiempo. Para muestras recubiertas, los valores iniciales del espesor de óxido son más difíciles de establecer, por la complejidad del análisis de los espectros de XPS, al añadir nuevas especies químicas a considerar. Sin embargo, los gráficos 3.10 y 3.12 permiten hacer una primera aproximación, junto con los resultados del espesor de óxido obtenidos mediante ARXPS. Para esto, se notó que las curvas O/Cu para ambas muestras recubiertas son muy similares a las 3 horas de exposición al aire. Esto indica que posiblemente el espesor de óxido formado en esta etapa sea parecido. Como estas curvas son, además, cercanas a la curva para cobre sin recubrir con 15 minutos de exposición al aire, se concluye que el valor obtenido para el espesor de óxido en Cu+B4T con 3 horas de exposición ($22 \pm 3 \text{ nm}$) puede representar el valor inicial de óxido para ambas muestras recubiertas en la curva de espesor hallada a partir de las mediciones de resistencia.

4.1.1. Modelos para ajustar las curvas observadas

En esta sección se discuten varias posibilidades para ajustar los datos de crecimiento de óxido obtenidos a partir de las mediciones de resistividad y XPS/ARXPS expuestas en la sección anterior. Los modelos aquí considerados fueron tomados principalmente de lo expuesto en el trabajo de recopilación realizado por Cabrera y Mott [11] y se consultó también, para complementar, el trabajo de recopilación de Lawless [12] que es un poco más reciente (1973). Se consideró la posibilidad de incluir modelos más actuales, pero la búsqueda fue infructuosa. En general los trabajos sobre crecimiento de óxido se enmarcan en leyes con las formas que se discutirán aquí, aunque el cálculo de las constantes varía según los supuestos de la teoría que se planteen. Estos modelos son: crecimiento logarítmico de Mott (1947), crecimiento logarítmico de Evans (1946), ley de potencia y modelo de Cabrera-Mott.

Crecimiento logarítmico de Mott (1947)

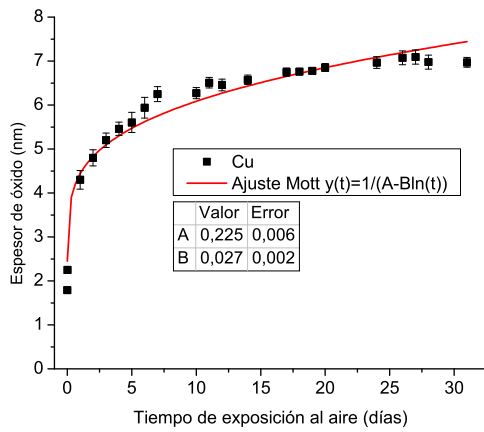
Basada en la hipótesis de que la superficie oxidada está sometida a un campo eléctrico fuerte debido a una diferencia de potencial entre el metal y el oxígeno absorbido, lo que permite que los iones metálicos se muevan a través de ella sin mucha ayuda de la temperatura; esta teoría da un crecimiento logarítmico del tipo:

$$\frac{1}{d(t)} = A - B \cdot \ln(t) \quad (4.1)$$

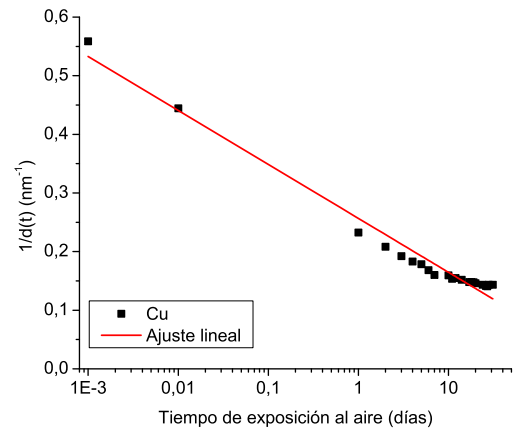
donde $d(t)$ es el espesor de óxido en el tiempo t . En términos más generales, los supuestos de este modelo son:

1. Los iones metálicos sólo pueden cruzar la película de óxido con la ayuda de un campo eléctrico fuerte, lo que sólo se da en películas *delgadas*.
2. La diferencia de potencial entre las interfaces es suficientemente alta como para que el tiempo que toman los electrones para cruzar a través del óxido sea despreciable en comparación al que toma el proceso de difusión de los iones.

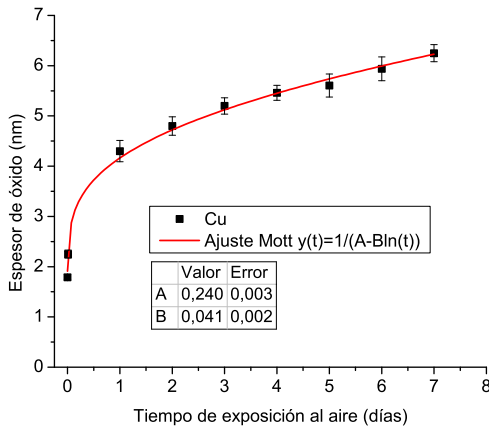
Este es el modelo utilizado por Platzman [1] para películas policristalinas de cobre sin recurrir, pero aquí se encontró a partir de las mediciones de resistencia eléctrica que no es el más adecuado para el período de tiempo analizado. En efecto, en el gráfico (b) de la Figura 4.1 se visualiza que el ajuste lineal no describe apropiadamente la forma de la curva observada experimentalmente. Eso sí, existe la posibilidad de distinguir dos regímenes lineales si la curva se corta al terminar la primera semana. Esto se presenta en la Figura 4.1 junto con los ajustes para muestras recubiertas, donde se observa que los datos de la primera etapa muestran una conducta de la cual este modelo no da cuenta. Es probable que esto refleje fluctuaciones de la resistencia ocasionadas por los violentos cambios morfológicos que sufren las muestras recubiertas en los primeros días, como se vio en las mediciones de AFM, pero tampoco es posible descartar que esto se deba a que la aproximación realizada mediante ARXPS/XPS para muestras recubiertas sea una estimación pobre.



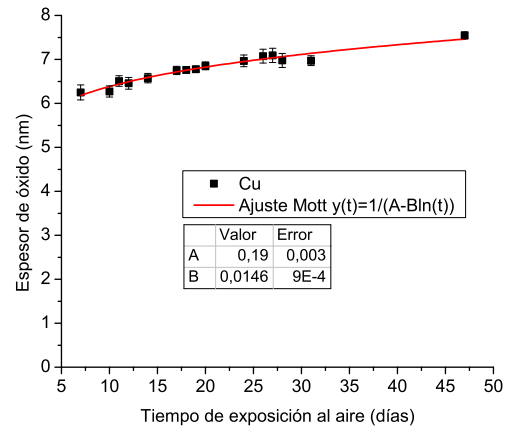
(a) Muestras sin recubrir



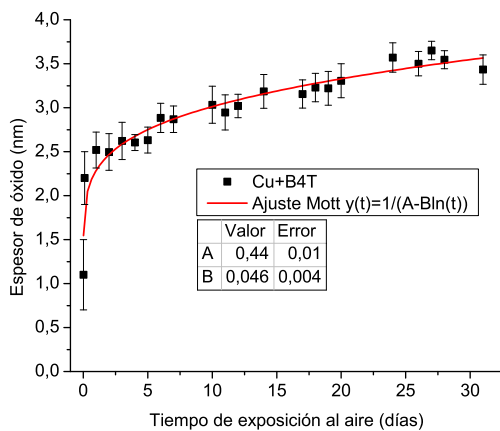
(b) Muestras sin recubrir, escala logarítmica



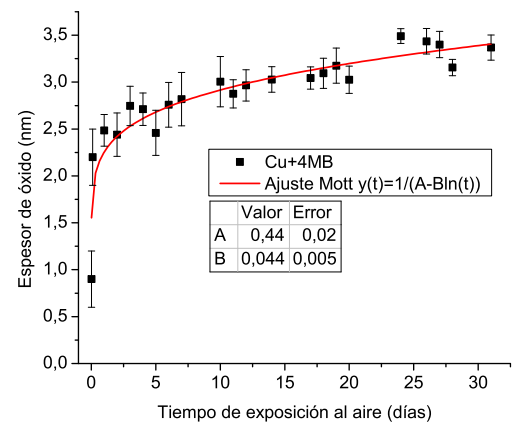
(c) Primer tramo temporal para muestras sin recubrir



(d) Tramo final para muestras sin recubrir



(e) Muestras recubiertas por B4T



(f) Muestras recubiertas por 4MB

Figura 4.1: Ajustes según el crecimiento logarítmico de Mott (1947). El gráfico (b) muestra el inverso del espesor en función del tiempo, para mejor visualización de los dos tramos temporales que se distinguen para esta medición. En el gráfico (d) se incluye el dato correspondiente al día 47, que mejora la bondad del ajuste, sin cambiar significativamente el valor de los parámetros hallados.

Crecimiento logarítmico de Evans (1946)

La ley de crecimiento logarítmico propuesta por Evans tiene la forma:

$$d(t) = k_1 \ln(k_2 t + k_3). \quad (4.2)$$

Este tipo de ajuste ha sido reportado más frecuentemente en mediciones de crecimiento de óxido, y se obtiene, en contraposición al modelo de Cabrera-Mott, bajo el supuesto de que el proceso que limita el crecimiento de óxido es el de transporte electrónico en lugar del de migración iónica [12]. Como se ve en la Figura 4.2 en el caso del cobre sin recubrir se llega a excelentes resultados en cuanto a bondad del ajuste, sin necesidad de distinguir 2 regímenes, dando cuenta incluso de los datos obtenidos para los primeros minutos de exposición al ambiente con ayuda del ajuste del modelo de islas de ARXPS. Sin embargo, el error asociado a los valores hallados para los parámetros sugiere que este modelo está sobreparametrizado. Si se fija el parámetro $k_3 = 0$, es posible distinguir un régimen lineal en el logaritmo para el espesor aproximadamente desde el primer día. En el caso de las muestras recubiertas, el parámetro k_2 entrega un error muy alto, lo que muestra que el modelo no es apropiado para describir con precisión el fenómeno.

Ley de potencia

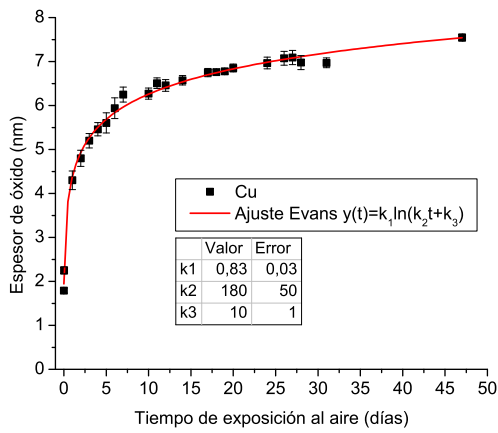
Están reportadas también varias leyes de potencia donde el crecimiento de óxido es proporcional al tiempo, a su raíz cuadrada ($d(t) = at^{1/2}$) o a su raíz cúbica ($d(t) = at^{1/3}$), en películas delgadas. Por esta razón se consideró también la posibilidad de un ajuste del tipo $d(t) = at^b$, lo que llevó a encontrar que el mejor ajuste es aproximadamente una ley con $b \approx 0,12$ y $b \approx 0,11$ para las muestras recubiertas por B4T y 4MB, respectivamente, y $b \approx 0,14$ en el caso de la muestra sin recubrir (ver Figura 4.2). Estos valores para el parámetro b implican una ley distinta a cualquier otra reportada, pues la raíz resulta de orden superior al cúbico, aproximadamente de orden séptimo para películas sin recubrir, octavo para películas recubiertas por B4T y noveno para 4MB. Esto sugiere que el crecimiento de óxido es más lento para 4MB que para B4T. En el cobre sin recubrir se encuentra la ley de crecimiento más rápido.

Modelo de Cabrera-Mott

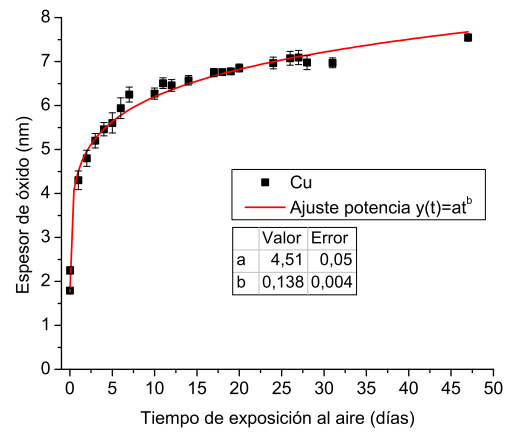
El modelo de Cabrera-Mott propone describir el crecimiento de capas de óxido muy delgadas (menores a 10 nm) con una ecuación diferencial de la forma:

$$X'(t) = u \cdot \exp(X_1/X(t)) \quad (4.3)$$

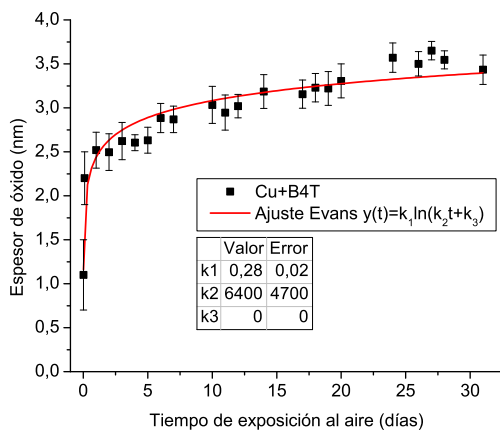
donde $X(t)$ es el espesor en tiempo t y por lo tanto $X'(t)$ es la tasa de crecimiento de ese espesor. X_1 es un espesor característico que debe ser mucho mayor a $X(t) \forall t$ y u es una tasa de crecimiento de óxido generalmente del orden de 10^{-4} nm/día. Los valores obtenidos para estos parámetros se muestran junto con los ajustes en la Figura 4.3.



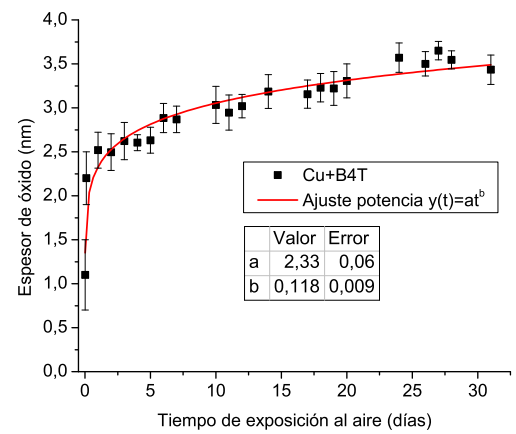
(a) Ajuste Evans para muestras sin recubrir



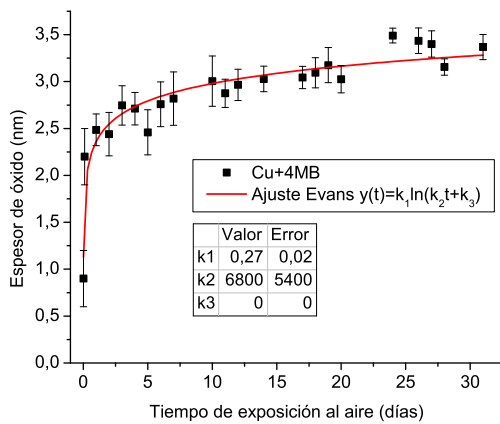
(b) Ajuste potencia para muestras sin recubrir



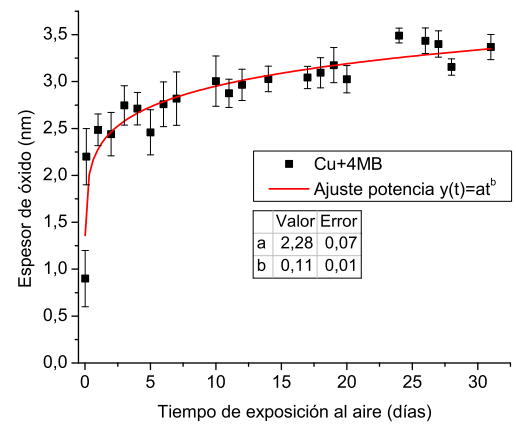
(c) Ajuste Evans para muestras recubiertas por B4T



(d) Ajuste potencia para muestras recubiertas por B4T



(e) Ajuste Evans para muestras recubiertas por 4MB



(f) Ajuste potencia para muestras recubiertas por 4MB

Figura 4.2: Ajustes según el crecimiento logarítmico de Evans (izquierda) y según una ley de potencia (derecha).

El modelo resulta autoconsistente, ya que X_1 es mayor a $X(t)$ en todo tiempo, sin embargo la suposición de que $X_1 \gg X(t)$ no se cumple, por lo que el ajuste de Mott, que es una solución aproximada de la ecuación en ese límite, no da una buena estimación de los parámetros X_1 y u . Para el primer tramo del historial del cobre sin recubrir (definido en el análisis de los datos por medio del modelo de Mott) se obtienen excelentes resultados. Lamentablemente el ajuste que considera la curva completa sigue siendo impreciso, lo que nuevamente apunta a la existencia de al menos 2 regímenes distinguibles para muestras sin recubrir. Se consideró la posibilidad de que esto tuviera relación con el hecho de que se utilizaron dos conjuntos de mediciones eléctricas distintos que se conectan en el tercer día, pero el cambio de régimen se identifica al final de la primera semana, no al tercer día.

En el caso de las muestras recubiertas, el ajuste de Cabrera-Mott da resultados considerablemente superiores a los demás modelos aquí descritos, como se verifica en la siguiente sección. Finalmente es importante notar que la tasa de crecimiento de óxido característica del modelo u entrega información valiosa y consistente con las observaciones realizadas por XPS, pues es más baja para la muestra recubierta por 4MB, seguida por la de B4T, y la sin recubrir, donde u es ya 2 órdenes de magnitud mayor.

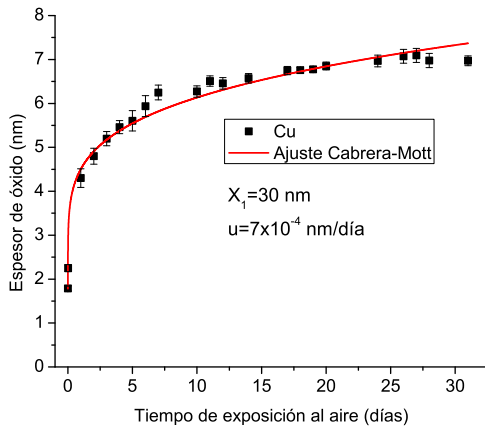
4.1.2. Comparación de los ajustes

En esta sección se discute acerca de cuál es el ajuste más apropiado para cada muestra, de entre las posibilidades consideradas en la sección anterior. Para ello se considera la Tabla 4.1 que presenta el valor del parámetro R^2 ajustado para todas las curvas que fueron analizadas, como indicador de bondad del ajuste.

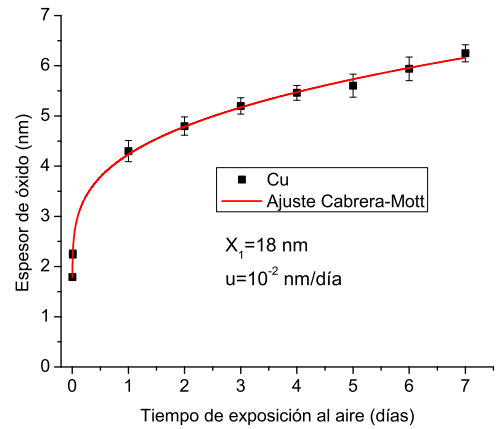
Los datos aquí ajustados son aquellos obtenidos mediante las mediciones de resistencia eléctrica. Sin embargo, el valor inicial de óxido es desconocido desde el punto de esta técnica, que entrega datos desde $t = 1$ día. Esta dificultad se salva aquí tomando en cuenta los valores obtenidos para el espesor de óxido mediante ARXPS. Se considera que estos resultados, al corresponder a las primeras etapas de oxidación (en donde la presencia de óxidos destruyibles mediante rayos X es minoritaria) son suficientemente fiables (como se vio en el capítulo anterior), en el sentido de que el error asociado a esta medición es similar al del espesor obtenido por caracterización eléctrica.

Con estas consideraciones, se halla que para el cobre los mejores candidatos son el ajuste logarítmico de Evans y la ley de potencia. Para las muestras recubiertas el ajuste de Cabrera-Mott resulta muy superior a los demás. Para confirmar esto, se realizó también el ajuste excluyendo las estimaciones realizadas mediante ARXPS/XPS pues para muestras recubiertas son menos fiables. Se encontró que el ajuste de Cabrera-Mott continúa siendo el más adecuado, aunque para la muestra de B4T el ajuste de Evans y una ley de potencia entregan resultados bastante semejantes en cuanto a bondad del ajuste. Para 4MB, en cambio, se destaca aún el modelo de Cabrera-Mott entre los demás, lo que induce a concluir que el proceso de oxidación aquí es, efectivamente, distinguible del de las otras 2 muestras.

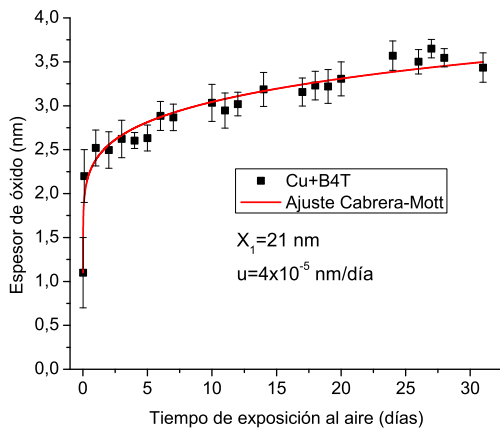
Para ambas muestras recubiertas se encuentra que el ajuste tipo potencia falla por órdenes de magnitud cuando se incluye un parámetro libre que debería dar cuenta de un espesor



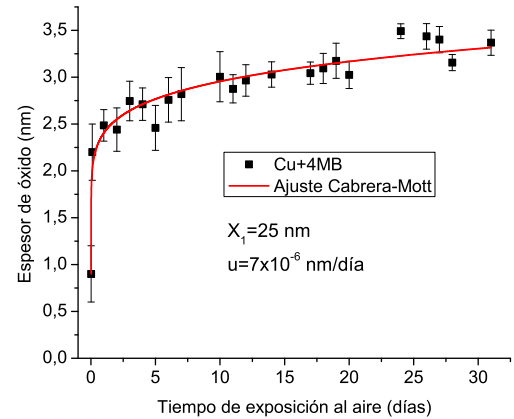
(a) Muestras sin recubrir



(b) Primera semana para muestras sin recubrir



(c) Muestras recubiertas por B4T



(d) Muestras recubiertas por 4MB

Figura 4.3: Ajuste según modelo de Cabrera-Mott.

inicial coherente con lo sugerido por ARXPS. En cambio, el ajuste Mott lleva a cabo esta tarea exitosamente, entregando $0,6 \pm 0,2 \text{ nm}$ para B4T y $0,3 \pm 0,2 \text{ nm}$ para 4MB. Como el ajuste de Mott es un caso particular del ajuste de Cabrera-Mott (válido para $X_1 \gg X(t)$), se deduce que este último debiese ser el más cercano al comportamiento observado. Sin embargo, es relevante notar que por el error inherente a las condiciones de las mediciones realizadas, y además por las transformaciones morfológicas que sufren las muestras recubiertas, esta observación no es concluyente.

En la Tabla 4.2 se presentan los valores obtenidos para los parámetros X_1 y u en los modelos de Mott (aquí X_1 y u pueden ser escritos en función de A y B) y de Cabrera-Mott. Es importante recalcar que el comportamiento de la muestra B4T es distinguible del de la 4MB desde el punto de vista del valor de los parámetros del modelo de Cabrera-Mott, sobre todo la tasa de crecimiento de óxido característica, u . Para la muestra 4MB esta tasa es un orden de magnitud inferior que para la B4T. Esto sugiere que si bien en el gráfico de espesor obtenido a partir de la resistencia B4T y 4MB son apenas distinguibles, probablemente

Ajuste	R^2 Mott	R^2 Evans	R^2 potencia	R^2 Cabrera-Mott
Cu	0,96	0,99	0,99	0,98
Cu tramo 1	1,0	—	—	1,0
Cu tramo 2	0,95	—	—	0,96
$Cu + B4T$	0,92	0,91	0,93	0,96
$Cu + 4MB$	0,86	0,90	0,88	0,95

Tabla 4.1: El parámetro R^2 ajustado para todos los ajustes aquí presentados.

el valor inicial del espesor (luego de 3 horas de exposición al ambiente, en el caso de las mediciones eléctricas) sea distinto. El ajuste Mott con el espesor inicial como parámetro libre también es consistente con este supuesto.

En resumen, los días iniciales del proceso para cobre sin recubrir están bien descritos por el modelo de Cabrera-Mott y por su aproximación para $X_1 \gg X(t)$, el modelo de Mott. A partir de 1 semana de exposición al aire, sin embargo, se observa un comportamiento distinto, más fácil de ajustar con una ley logarítmica directa como la de Evans. De hecho, un ajuste del tipo Cabrera-Mott para el segundo tramo arroja resultados muy inferiores a los del primer tramo (ver Tabla 4.1). El modelo de Evans entrega los mejores resultados para la totalidad del periodo observado, pero con un amplio margen de error en el valor de sus parámetros, alcanzando un 30 %. Esto se verificó comparándolo con los modelos de 2 parámetros mediante el criterio de información de Akaike (AIC), que penaliza la complejidad del modelo.

La dificultad para ajustar los datos encontrados para la curva Cu+4MB, es una expresión de que el proceso por el que pasa esta película es considerablemente distinto al de oxidación de cobre sin recubrir. Esto es consistente con lo hallado mediante la evolución de la composición elemental de las muestras y con la caracterización topográfica. La curva de espesor de óxido Cu+B4T tiene un mejor ajuste con los modelos vistos, lo que implica que su comportamiento es más cercano al del cobre sin recubrir que en el caso de Cu+4MB. Nuevamente, esto confirma los resultados obtenidos.

Ajuste	u_M (nm/día)	u_{CM} (nm/día)	X_1^M (nm)	X_1^{CM} (nm)
Cu	2×10^{-3}	7×10^{-4}	26	30
Cu tramo 1	4×10^{-3}	10^{-2}	25	18
Cu tramo 2	10^{-5}	6×10^{-5}	67	44
$Cu + B4T$	10^{-4}	4×10^{-5}	20	21
$Cu + 4MB$	8×10^{-5}	6×10^{-6}	22	25

Tabla 4.2: Parámetros u y X_1 para los ajustes de Mott y de Cabrera-Mott.

Con la información recolectada y resumida en la Tabla 4.2, se puede afirmar que la conducta de la muestra recubierta por 4MB a lo largo de 1 mes es distinta de la del cobre en etapas avanzadas de su oxidación, y por supuesto, también en etapas tempranas. Esto se verifica tanto en el valor del parámetro X_1 como en la tasa característica u , que distingue fuertemente a las muestras recubiertas de las sin recubrir, entregando el valor más bajo para Cu+4MB, seguido por Cu+B4T (casi un orden de magnitud mayor) y finalmente Cu (dos órdenes de magnitud mayor si consideramos el mes completo, y cuatro si consideramos la

primera semana, en la cual el ajuste es más confiable). Los valores hallados para los parámetros en el modelo de Mott subestiman la diferencia en el valor de la tasa entre las muestras y con el cobre en el segundo tramo del período observado. Además, si se ordenan de menor a mayor los valores X_1 hallados según el modelo de Mott la lista no coincide con la que entrega Cabrera-Mott.

4.2. Influencia del grupo terminal de la molécula

Dado que las proporciones de las moléculas son muy similares (su longitud es de aproximadamente 8-9 Å) los resultados reportados en esta tesis deben estar relacionados con otras características físicas de las moléculas utilizadas para el recubrimiento, por ejemplo, con su momento dipolar. La estructura electrónica estable para estas moléculas y a partir de ello el momento dipolar se calculó con ayuda del programa *Gaussian*. En la Figura 4.4 se muestran algunos resultados de este cálculo. Las flechas azules indican la dirección del momento dipolar, cuya magnitud es 1,37 D en el caso 4MB y 1,19 D para B4T, donde 1 *Debye* (D) es equivalente a $2,54a_0e$ con a_0 el radio de Bohr y e la carga elemental. Se encontró, entonces, que el momento dipolar tiene un módulo mayor en el caso de la molécula de 4MB (1,37 D) y además apunta hacia el grupo tiol, por lo que la carga negativa de la molécula está parcialmente desplazada hacia el tiol. Dado que el cobre forma iones positivos para enlazarse al oxígeno en el proceso normal de oxidación, hay más posibilidades de que la molécula se enlace establemente a la superficie de cobre, en el ángulo deseado (perpendicular a la superficie).

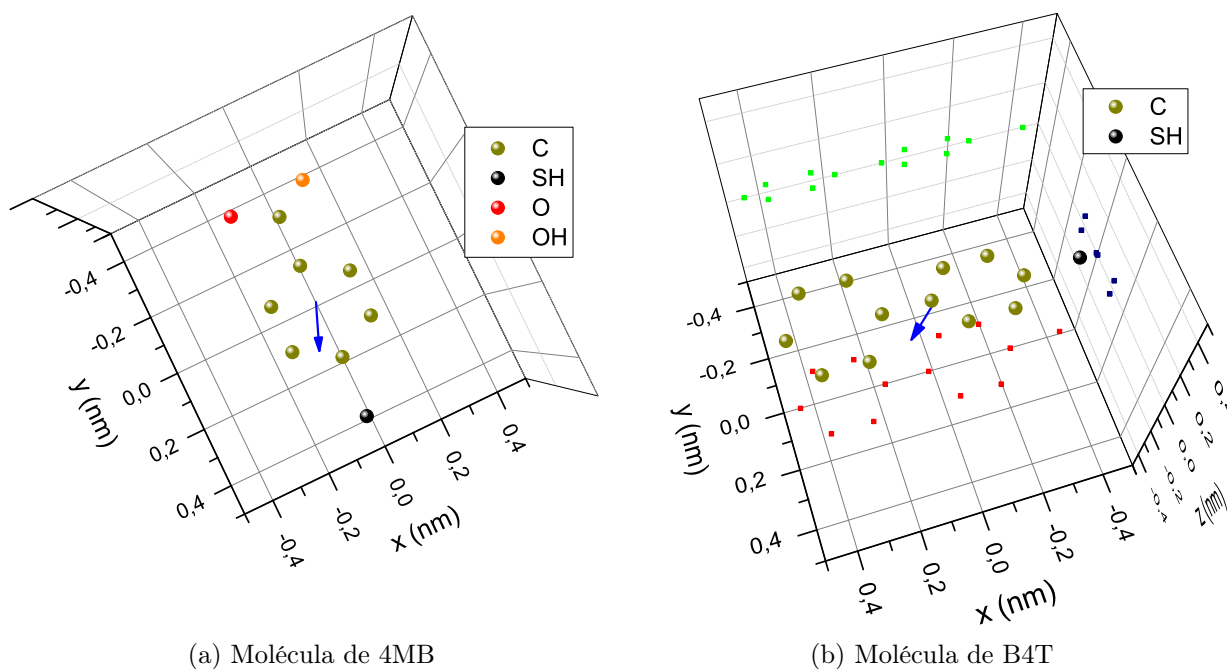


Figura 4.4: Representación gráfica tridimensional de las moléculas utilizadas. Las componentes del momento dipolar son (1.2706, -0.5056, 0) y (0.8013, 0.8377, 0.2522), respectivamente. En el caso de la molécula de B4T se muestra la proyección de las posiciones de los átomos en los 3 planos, para mejor visualización.

Finalmente, el grupo terminal de la molécula cambia también el índice de refracción de la superficie de la muestra. Esto es distinguible a simple vista, como se muestra en la Figura 4.5. La película de 4MB resulta ser la de color más particular, lo que es consecuencia de que el recubrimiento en esta es más compacto. Las muestras de la fotografía tienen 1 mes de exposición al ambiente.

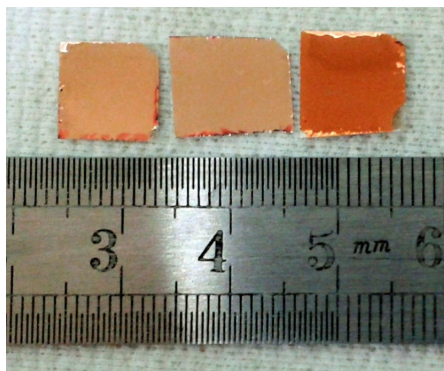


Figura 4.5: Variación del color en muestras. De izquierda a derecha: Cu+B4T, Cu sin recubrir y Cu+4MB.

Conclusión

Se ha estudiado la evolución temporal de la resistencia eléctrica del sistema tiol aromático-Cu, para las moléculas bifenil-4-tiol y ácido 4-mercaptobenzoico. Estas fueron escogidas por tener un tamaño similar pero distinto momento dipolar. Durante este trabajo de tesis, se preparó monocapas autoensambladas en superficie de cobre por inmersión en solución para cada molécula. En los sistemas estudiados se midió la evolución temporal de: la resistencia eléctrica mediante la técnica de 4-contactos, las características topográficas de la superficie por medio de STM y AFM y los estados de oxidación del sistema mediante XPS/ARXPS para obtener información sobre el tipo de óxido formado, su porcentaje de recubrimiento y su espesor. Se contrastó lo obtenido con modelos de formación de óxido conocidos, entre ellos el de Cabrera-Mott.

En base a estos experimentos y análisis, se comparó la efectividad de la monocapa formada en inhibir la oxidación. Con este fin el conjunto de mediciones se ha realizado también para muestras sin recubrir. No fue posible obtener la influencia inicial del recubrimiento en la resistencia de la película, por razones de diversa índole, entre ellas, la variación de la temperatura ambiente, la humedad ambiental, el tiempo de exposición al ambiente previo a la inmersión en solución (en el caso de muestras recubiertas), el tiempo de exposición al aire previo a la primera medición eléctrica y por supuesto, la inevitable manipulación inicial en el montaje experimental disponible, que por muy prolija que sea, no permite garantizar que fuese exactamente la misma en cada ocasión desde el punto de vista de la sensibilidad de la medición. Esta limitación se comprobó de dos maneras:

1. Repitiendo el experimento para las 3 muestras distintas, los valores de resistencia inicial se intercambian de orden, aún cuando la evolución en el tiempo sea la misma.
2. Efectuando la medición para 3 muestras iguales (sin recubrir, y evaporadas simultáneamente) se hallan valores que difieren entre sí hasta en un 20% en el valor inicial de la resistencia, pese a que su comportamiento en el tiempo sea el mismo.

La efectividad de las moléculas en recubrir la superficie fue evaluada y comparada, dando como resultado que la molécula de 4MB es preferible desde todos los puntos de vista, salvo en cuanto a estabilidad de la topografía. Esto puede estar relacionado con procesos de *recocido* o recristalización del cobre a temperatura ambiente [23], que persisten por más tiempo debido a que el proceso de oxidación se ha retardado. Sin embargo, se requiere más evidencia para sostener esta afirmación.

El grupo terminal de un tiol influye dramáticamente en su comportamiento como recu-

brimiento y por supuesto, en su capacidad para inhibir la oxidación. Se ha hallado evidencia que sugiere que la dirección y el sentido del momento dipolar de la molécula está relacionado con las cualidades que se buscan para formar una monocapa compacta y estable en cobre. Se especifica que las conclusiones aquí presentadas son válidas para el cobre, puesto que es el proceso de oxidación del cobre (en el cual los iones del metal difunden hacia la superficie) el que lleva a la conclusión de que un momento dipolar que indica que la nube electrónica está desplazada hacia el azufre será beneficioso para la formación de la monocapa.

El espesor de óxido encontrado para películas de cobre sin recubrir concuerda con lo reportado por Pinnel *et al.* [24] para tiempos de exposición al ambiente similares a 1 mes. En el trabajo de Platzman *et al.* [1] el valor hallado es inferior en un 30 % aproximadamente. Por otro lado, los espesores encontrados mediante ARXPS son semejantes a lo observado por Young *et al.* [25] a lo largo de 1 día de exposición al ambiente para un monocristal de cobre con orientación (100).

Con estas consideraciones, las mediciones de resistencia eléctrica se validan como método para comparar la evolución del espesor de la película debido a la oxidación para muestras con espesor del orden de los 50 *nm*, puesto que aquí las curvas obtenidas han resultado claramente distinguibles. La recomendación general para que esta clase de experimento sea exitoso es minimizar la manipulación de las muestras, manteniendo los mismos contactos eléctricos durante todo el período de observación (en este caso 1 mes).

El modelo de islas a partir de perfiles de profundidad ARXPS ha demostrado ser una herramienta útil y eficaz para la caracterización de especies químicas que recubren un sustrato, siempre que estas sean estables frente a la irradiación con rayos X (esta condición lamentablemente excluye al óxido e hidróxido de cobre (II)).

La evolución temporal del espesor de óxido aquí estimado sugiere que el modelo que mejor representa el comportamiento de las muestras recubiertas y de la muestra sin recubrir hasta una semana de exposición al ambiente, es el de Cabrera-Mott. Los valores hallados para los parámetros difieren de aquellos entregados por el modelo de Mott, incluso cualitativamente. La curva completa correspondiente al cobre sin recubrir está mejor representada por un modelo logarítmico directo como el de Evans. Esto quiere decir que en los experimentos realizados se verifica que para películas de óxido delgadas (con espesor del orden de 1 *nm*) el mecanismo limitante en el proceso de oxidación es el de intercambio de sitios iónico, mientras que para películas más gruesas (espesor del orden de 10 *nm*) pasa a ser el de transporte electrónico a través del óxido.

Todos los experimentos realizados son evidencia fehaciente de que el comportamiento de las películas recubiertas por 4MB tiene un patrón reproducible (ya que acá se utilizaron diferentes muestras para cada experimento) y profundamente distinto a las otras dos muestras evaluadas aquí. Se ha comprobado que estas diferencias señalan que el proceso de oxidación está efectivamente ralentizado en la muestra recubierta por el tiol aromático cuyo momento dipolar apunta hacia el grupo tiol.

Este trabajo abre la posibilidad de encontrar una correlación y/o causalidad entre las características del grupo terminal y la efectividad en inhibir la oxidación, lo que facilita la aplicación del cobre en escala nanométrica e incluso la oportunidad de funcionalizar su

superficie con moléculas adecuadas para formar monocapas estables y compactas, que son en general propiedades muy deseables.

Como trabajo futuro, se propone, por un lado, investigar la posible correlación entre momento dipolar y efectividad en inhibir la oxidación, de varias formas, a saber:

1. Realizar los experimentos aquí expuestos para moléculas de igual separador, con distinto momento dipolar.
2. Realizar estos experimentos para moléculas con momento dipolar similar, con distinto separador.
3. Explorar posibles modelos de la dinámica de formación de monocapa.

Por otro lado, es de interés discernir si el fenómeno de transformación topográfica observado en las muestras recubiertas por 4MB es intrínseco del cobre cuya oxidación ha sido retardada u obedece a propiedades específicas del sistema Cu+4MB. Con este fin se propone:

1. Observar la evolución topográfica de cobre sin recubrir envejecido en alto vacío.
2. Observar la evolución topográfica de otros sistemas tiol-Cu, que presenten porcentaje de recubrimiento inicial y estabilidad en el tiempo similar al de 4MB.

Bibliografía

- [1] I. Platzman, R. Brenner, H. Haick and R. Tannenbaum. Oxidation of Polycrystalline Copper Thin Films at Ambient Conditions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(4):1101–1108, 2008.
- [2] W. Zhang, S.H. Brongersma, Z. Li, D. Li, O. Richard and K. Maex. Analysis of the size effect in electroplated fine copper wires and a realistic assessment to model copper resistivity. *Journal of Applied Physics*, 101(6):063703, (2007).
- [3] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical reviews*, 105(4):1103–1170, 2005.
- [4] P. E. Laibinis and G. M. Whitesides. Self-assembled monolayers of n-alkanethiolates on copper are barrier films that protect the metal against oxidation by air. *Journal of the American Chemical Society*, 114(23):9022–9028, 1992.
- [5] F. Caprioli, M. Beccari, A. Martinelli, V. Di Castro and F. Decker. A multi-technique approach to the analysis of SAMs of aromatic thiols on copper. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(48):11624–11630, 2009.
- [6] Y. S. Tan, M. P. Srinivasan, S. O. Pehkonen, and S. Y. M. Chooi. Effects of ring substituents on the protective properties of self-assembled benzenethiols on copper. *Corrosion science*, 48(4):840–862, 2006.
- [7] C. Herrera. *Síntesis y caracterización de ac. 4-mercaptobenzoico y bifenil-4tiol SAMs en superficie de cobre*. Tesis de Ingeniería. Universidad Tecnológica Metropolitana, (2015).
- [8] S. Donoso. *Oxidación de películas delgadas de cobre recubiertas con dodecanotiol*. Tesis de Magíster. Universidad de Chile, (2015).
- [9] H.D. Liu, Y.P. Zhao, G. Ramanath, S.P. Murarka and G.C. Wang. Thickness dependent electrical resistivity of ultrathin (<40 nm) Cu films. *Thin Solid Films*, 384(1):151 – 156, 2001.
- [10] N. Alarcón. *Resistividad eléctrica de películas delgadas de cobre recubiertas con TiO*. Tesis de Magíster. Universidad de Chile, (2014).
- [11] N. Cabrera and N. F. Mott. Theory of the oxidation of metals. *Reports on progress in*

- physics*, 12(1):163, 1949.
- [12] K. R. Lawless. The oxidation of metals. *Reports on Progress in Physics*, 37(2):231, 1974.
- [13] G. Acosta. *Formación de capas moleculares en superficies*. Tesis de Ingeniería. Universidad Tecnológica Metropolitana, (2015).
- [14] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc., (1992).
- [15] Y. Iijima, N. Niimura and K. Hiraoka. Prevention of the Reduction of CuO during X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis. *Surface and interface analysis*, 24(3):193–197, 1996.
- [16] B. R. Strohmeier. An ESCA method for determining the oxide thickness on aluminium alloys. *Surface and Interface Analysis*, 15(1):51–56, 1990.
- [17] C. Palacio, P. Ocón, P. Herrasti, D. Díaz and A. Arranz. XPS and ARXPS study of silver underpotential deposition on platinum in acid solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 545:53–58, 2003.
- [18] A. Bid, A. Bora and A. K. Raychaudhuri. Temperature dependence of the resistance of metallic nanowires of diameter 15 nm: Applicability of Bloch-Grüneisen theorem. *Physical Review B*, 74(3):035426, 2006.
- [19] A. Vallée, V. Humblot, R. Al Housseiny, S. Boujday, and C. Pradier. BSA adsorption on aliphatic and aromatic acid SAMs: Investigating the effect of residual surface charge and sublayer nature. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 109:136–142, 2013.
- [20] J. Jia, A. Giglia, M. Flores, O. Grizzi, L. Pasquali and V. A. Esaulov. 1, 4-Benzenedimethanethiol Interaction with Au (110), Ag (111), Cu (100), and Cu (111) Surfaces: Self-Assembly and Dissociation Processes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(46):26866–26876, 2014.
- [21] S. Kim, P. A. Thiessen, E. E. Bolton, J. Chen, G. Fu, A. Gindulyte, L. Han, J. He, S. He, B. A. Shoemaker, et al. Pubchem substance and compound databases. *Nucleic acids research*, page gkv951, 2015.
- [22] C. J. Powell and A. Jablonski. NIST electron inelastic-mean-free-path database. *NIST Standard Reference Database*, 71, 2000.
- [23] M. Stangl, M. Liptak, A. Fletcher, J. Acker, J. Thomas, H. Wendrock, S. Oswald and K. Wetzig. Influence of initial microstructure and impurities on Cu room-temperature recrystallization (self-annealing). *Microelectronic Engineering*, 85(3):534–541, 2008.
- [24] M. R. Pinnel, H. G. Tompkins, and D. E. Heath. Oxidation of copper in controlled clean air and standard laboratory air at 50 °C to 150 °C. *Applications of Surface Science*, 2(4):558–577, 1979.

- [25] F. W. Young, J. V. Cathcart, and A. T. Gwathmey. The rates of oxidation of several faces of a single crystal of copper as determined with elliptically polarized light. *Acta Metallurgica*, 4(2):145–152, 1956.