

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