

XH-FC
MAG-F
= 363
: 1



Estudio de la morfología y microestructura de películas policristalinas de cobre depositadas sobre sustratos de silicio y mica.

Tesis
entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al grado de
Magíster en Ciencias Físicas
Facultad de Ciencias



por

Henry Alexánder Fernández Pizarro

Junio, 2014

Director de Tesis : **Dr. Marcos Flores Carrasco**
Co-director de Tesis: **Dr. Rodrigo Espinoza González.**

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE MAGÍSTER

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magíster presentada por el candidato

Henry Alexander Fernández Pizarro

ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Ciencias Físicas, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 12 de Junio de 2014.

Director de Tesis

Dr. Marcos Flores Carrasco

Dr. Rodrigo Espinoza González

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Gonzalo Gutiérrez

Dr. Alejandro Cabrera



The image shows four handwritten signatures in blue ink, each written over a horizontal line. From top to bottom, the signatures are: a large, stylized signature; a signature that appears to be 'R. Espinoza'; a signature that appears to be 'Gonzalo Gutierrez'; and a signature that appears to be 'A. L. Cabrera'. To the right of the signatures is a circular stamp with the text 'FACULTAD DE CIENCIAS', 'BIBLIOTECA CENTRAL', and 'U. DE CHILE'.

BIOGRAFÍA



De algunas de las poblaciones más marginales de Santiago a una de las mejores universidades de Latinoamérica. Este texto resume un largo viaje que le quiebra la mano al destino. Esta es mi biografía.

Llegué al mundo dentro de una familia de muy escasos recursos, pero no faltó de esperanzas y de ideas que requerían siempre grandes esfuerzos. Vi siempre a mis padres esforzándose lo mejor posible para cubrir las mínimas necesidades que mis hermanos y yo teníamos para desarrollarnos como buenas personas. Todos fuimos buenos estudiantes en nuestra formación básica, teníamos casi todos los años los primeros lugares en rendimiento y también en compañerismo. Tuvimos una marcada formación familiar con un completo entorno de religión, lo cual nos inculcó la preocupación por las personas que nos rodeaban, nos incentivó a ayudar sin discriminar a quien lo requería. Sin embargo, como es sabido, la religión teme desentrañar los secretos más profundos de la naturaleza, por lo cual además se nos inculcó no escudriñar ni tener ambiciones. Claro está que esto último no me quedó como aprendizaje.

Antes de ser mayor de edad mis ideas sobre la naturaleza y sobre las personas dejaron de ir a favor de la corriente en el entorno en el que me desarrollaba, lo que me condujo por un camino distinto, en cual poco a poco me fui llenando de asombro. Me sumergí en libros de novelas, cuentos e historia, también de ficción, y descubrí que necesitaba responder las infinitas dudas sobre la naturaleza de todo

dio de tesis. Inevitablemente tuve que identificar en detalle cuáles siguen siendo mis falencias, pues aun dedicando largas jornadas al estudio, no alcanzaba la eficiencia que hubiera podido alcanzar. Creo que esa lucha contra mis defectos será eterna.

Esta tesis significa para mi una evidencia de lo que he enfrentado en mi vida, desde el desconocimiento total sobre las intrigas de la naturaleza, hasta la constante búsqueda de respuestas sobre cosas tan interesantes para mí, pasando de no tener herramientas por el contexto social donde crecí hasta llegar a tener una formación crítica e informada a través de la física, que obtuve en una de las mejores universidades de Latinoamérica. Y aunque estoy a la mitad del camino que quiero recorrer hasta ser un científico, por primera vez siento que cumplí con algo que me planteé desde el principio de una forma sistemática, atenuando mis deficiencias y potenciando mis virtudes. Se siente una gran satisfacción. Estoy seguro que tendré muchas más en este camino.

“Ayudar a las personas”, fue algo que desde niño se me inculcó, algo que nunca he olvidado. La razón por la cual seré científico es porque creo que de esta manera podré hacer algo que le servirá a alguien en alguna parte del mundo, tal vez a las personas más importantes del mundo.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi director de tesis, el Dr. Marcos Flores, por haberme aceptado como estudiante de tesis. En el tiempo del desarrollo del estudio logré madurar como investigador, y en esto una importante influencia fue el Dr. Marcos; desde el momento en que me enseñó a usar algunos equipos de laboratorio hasta que comencé a mostrar resultados, Marcos fue siempre una persona atenta a discutir sobre los problemas que se planteaban en el camino y también estuvo dispuesto a ayudarme a resolverlos. Agradezco también a mi co- director de tesis, el Dr. Rodrigo Espinoza, por haberme dado un fuerte empuje a mejorar y a trabajar de forma más eficiente, aprovechando cada hora del día, sin lo cual no habría terminado el estudio de tesis en un tiempo tan corto. Además Rodrigo fue una persona con muy buenas intenciones, dedicó mucho tiempo a enseñarme a usar equipamientos de laboratorio, y también me condujo a muy buenas oportunidades de trabajo, las que hoy me permiten sustentar mi vida como una persona independiente.

Muchas personas estuvieron muy cerca, de los cuales recibí un importante apoyo: agradezco a los “Sebastianes” por su eterna simpatía y buena onda. Sebastián Bahamondes fue al principio un excelente ejemplo de estudiante de magíster (al final no tanto), y una muy buena compañía (sobre todo donde El Sr. Monkey). Sebastián Donoso es una persona tan dispersa, que cualquier tema de conversación era interesante si él estaba presente. Su ausencia nunca dejó de ser notable, deja un importante vacío en el laboratorio de superficies. Además de ser muy buenos amigos en cualquier contexto, siempre los recordaré como mis amigos, con los que compartí más allá de lo académico durante el magíster.

Dentro de lo académico, mi mejor amigo Erick Burgos, apareció al final, pero de la manera más heroica. De no ser por su ayuda en mi última semana antes de la

motivaron a intentar llegar al final de la licenciatura y luego al magíster. Esas personas son mis hermanos y mis padres, cada uno de ellos superó sus propias expectativas, cada uno de ellos sufrió en el proceso y también logró llegar a cumplir sus metas. Pero el mayor ejemplo de superación para mi es el de mi madre, siendo una persona tan humilde y temerosa, ha llegado a ser mejor amiga, mejor trabajadora, mejor madre, mejor abuela, y mejor esposa. Ella a mi me ha demostrado que el conocer y el aprender no son los mayores objetivos de la vida de una persona, sino alcanzar la felicidad, y ayudar a otros a lograrlo. En mi vida me dedico a conocer y a aprender, pero su ejemplo está arraigado profundo en mi corazón, lo cual me hace pensar que podría llegar a aprender mucho, ser el experto en algún tema dentro del mundo de la ciencia, pero no debo olvidar mi propia felicidad y la de las personas más cercanas.

*Dedicado a mis sobrinos,
lo más importante en el mundo...*

Índice

Lista de figuras	x
Lista de tablas	xvi
1. Introducción	1
1.1. Material de Estudio y Objetivos	1
1.1.1. Películas Delgadas de Cobre	1
1.1.2. Estructura Cristalina del Cobre	3
1.2. Modelos Teóricos	9
1.2.1. Principios de la Difracción de Rayos X	9
1.2.2. Ensanchamiento del Perfil de Rayos X	10
1.2.3. Textura Cristalina	16
1.3. Resistencia Eléctrica de Superficie	17
2. Procedimiento Experimental	21
2.1. Fabricación de Películas Delgadas de Cobre	21
2.2. Técnicas de Caracterización	24
2.2.1. Difracción de Rayos X	24
2.2.2. Microscopía de Fuerza Atómica	29
2.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido	30

	x
2.2.4. Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X	31
2.2.5. Resistencia Eléctrica de Superficie	33
3. Resultados	35
3.1. Microestructura	35
3.2. Morfología	48
3.2.1. Topografía y Sección Transversal	48
3.3. Evaluación de la Oxidación	57
3.4. Resistencia Eléctrica	60
4. Discusión y Análisis de Resultados	63
4.1. Discusión de los Resultados	63
5. Conclusiones	69
A. Apendice	72
A.1. Dispersión clásica por un electrón libre	72
A.2. Dispersión debida a varias cargas	75
A.3. Dispersión por un átomo: desarrollo complejo	76
A.4. Intensidad de la Difracción por un Cristal Pequeño	78
B. Apendice	82
B.1. Intensidad de Reflexiones de Rayos X en función de ω y ϕ	82
B.1.1. Grupo 1	82
B.1.2. Grupo 2	83
B.1.3. Grupo 3	84
C. Apendice	85

Índice de figuras

1.1. Planos de reflexión de rayos X en cobre policristalino:	4
1.2. Difractograma rayos X sobre polvo de cobre.	6
1.3. Difractograma de Película delgada de Cobre: a) Intensidad Relativa al pico de Si(400), b) Intensidad Relativa al pico de Cobre (111).	8
1.4. Esquema geométrico de la condición de difracción.	10
1.5. Efecto de tamaño finito en perfil de rayos X.	11
1.6. Distintas curvas de ajuste en un mismo perfil de rayos X.	15
1.7. Esquema de los tamaños del material conductor para la definición de resistencia eléctrica de bulto y de superficie.	18
1.8. Esquema del método de cuatro puntas para la medición de resistencia eléctrica de superficie.	19
2.1. Esquema del sistema de evaporación de cobre en alto vacío.	22
2.2. Portamuestras de cuatro caras en un brazo móvil.	23
2.3. Grados de libertad en el sistema de la muestra y del difractómetro.	25
2.4. Sistema de referencia del modo de medición θ - θ	27
2.5. Sistema de referencia del modo de medición ω - θ en las posiciones: a) inicial y b) final.	28
2.6. Esquema de medición de Microscopía de Fuerza Atómica (MFA).	29

2.7. a) Imagen de microscopía electrónica de barrido de una punta de MFA,	
b) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de la misma punta en a) [22].	30
2.8. Esquema del microscopio electrónico de barrido (MEB).	31
2.9. Esquema del Espectrómetro de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (EFRX).	32
2.10. Esquema de medición de Resistencia de Superficie mediante el método de cuatro puntas.	33
3.1. Difractograma de rayos X en modo θ - θ de los grupos: a) Cu/SiO ₂ /Si(1), b) Cu/SiO ₂ /Si(6) y c) Cu/SiO ₂ /Si(10a).	36
3.2. Difractograma de rayos X en modo θ - θ de los grupos: a) Cu/SiO ₂ /Si(10b), b) Cu/Mica(1) y c) Cu/Mica(1-30).	37
3.3. Tamaño de cristalito con orientación (111), estimado a partir del ancho a media altura de los picos (111) de los difractogramas de los grupos Cu/SiO ₂ /Si(1), Cu/SiO ₂ /Si(6), Cu/SiO ₂ /Si(10a) y Cu/Mica(1). . . .	38
3.4. Tamaño de cristalito con orientación (111), estimado a partir del ancho a media altura de los picos (111) de los difractogramas de los grupos Cu/SiO ₂ /Si(10a) y Cu/SiO ₂ /Si(10b).	39
3.5. Tamaño de cristalito con orientación (111), estimado a partir del ancho a media altura de los picos (111) de los difractogramas del grupo Cu/Mica(1-30).	40
3.6. Gráficos obtenidos de la medición en modo ω - θ de los grupos: a) Cu/SiO ₂ /Si(1), b) Cu/SiO ₂ /Si(6) y c) Cu/SiO ₂ /Si(10a).	42

3.7. Ancho integral de los ajustes aplicados en los difractogramas en modo ω - θ del grupo Cu/SiO ₂ /Si(1).	43
3.8. Intensidad de las reflexiones de Bragg del grupo de muestras 1 en función de ω y ϕ en torno de $2\theta_{111}$	44
3.9. Intensidad de las reflexiones de Bragg del grupo de muestras 2 en función de ω y ϕ en torno de $2\theta_{111}$	45
3.10. Intensidad de las reflexiones de Bragg del grupo de muestras 3 en función de ω y ϕ en torno de $2\theta_{111}$	45
3.11. Intensidad de las reflexiones de Bragg del pico (111) del grupo Cu/SiO ₂ /Si(1) en función de ω y ϕ proyectadas en el plano (ω, ϕ)	46
3.12. Intensidad de las reflexiones de Bragg del pico (111) del grupo Cu/SiO ₂ /Si(6) en función de ω y ϕ proyectadas en el plano (ω, ϕ)	47
3.13. Intensidad de las reflexiones de Bragg del pico (111) del grupo Cu/SiO ₂ /Si(10a) en función de ω y ϕ proyectadas en el plano (ω, ϕ)	47
3.14. Imágenes de la topografía de las muestras del grupo Cu/SiO ₂ /Si(1), obtenidas mediante MFA.	48
3.15. Rugosidad RMS en función del espesor de las películas del grupo Cu/SiO ₂ /Si(1) obtenida a partir de las imágenes de MFA de la figura 3.14.	49
3.16. Diámetro de grano promedio en función del espesor de las películas del grupo Cu/SiO ₂ /Si(1) obtenido a partir de las imágenes de MFA de la figura 3.14.	50
3.17. Imágenes de MFA de la topografía de películas de cobre de 10, 30, 50 y 80 nm de espesor depositadas sobre mica con tasas de crecimiento de 1 y 10 nm/min.	51

3.18. Rugosidad RMS en función del espesor de las películas de Cu/Mica obtenida a partir de las imágenes de MFA mostradas en la figura 3.17	52
3.19. Micrografías MEB de películas de cobre de 80 nm de espesor nominal depositada sobre SiO ₂ /Si con tasas de crecimiento de a) y c) 1 nm/min, b) y d) 10 nm/min.	53
3.20. Micrografías MEB de alta resolución de la sección transversal de películas de cobre de 80 nm de espesor nominal depositadas sobre SiO ₂ /Si con tasas de crecimiento de a) 1 nm/min y b) 10 nm/min.	54
3.21. Micrografías MEB de la figura 3.20 donde se identifican espesores observados, además de la estimación del espesor de la capa de óxido en b) de la película depositada con una tasa de crecimiento de 10 nm/min.	55
3.22. Micrografías MEB de alta resolución de la sección transversal de películas de Cu depositadas sobre Mica y recubiertas con dodecanetiol (DDT) para inhibir la oxidación de la superficie.	56
3.23. Espectro de fotoelectrones de: a) Cu/Mica inmediatamente luego de ser depositado y en condiciones de alto vacío, b) Cu/Mica luego de ser expuesto al ambiente.	58
3.24. Espectro de fotoelectrones de Cu/SiO ₂ /Si después la exposición al ambiente.	59
3.25. Espectro de fotoelectrones de Cu/Mica de las señales Cu 2p _{1/2} y Cu 2p _{3/2} , inmediatamente después de la deposición (línea segmentada) y después de ser expuesto al ambiente (línea continua).	59
3.26. Voltaje en función de la corriente aplicada en los grupos: a) Cu/SiO ₂ /Si(1), b) Cu/SiO ₂ /Si(6) y c) Cu/SiO ₂ /Si(10a).	61

3.27. Resistencia de superficie en función del espesor de las películas de los grupos Cu/SiO ₂ /Si(1), Cu/SiO ₂ /Si(6) y Cu/SiO ₂ /Si(10a).	62
4.1. Factor de Lotgering en función del espesor de las películas de los grupos Cu/SiO ₂ /Si(1), Cu/SiO ₂ /Si(6) y Cu/SiO ₂ /Si(10a).	64
4.2. Resistencia de Superficie y ancho a media altura de los difractogramas en modo ω - θ del grupo Cu/SiO ₂ /Si(1) en función del espesor de las películas.	67
4.3. Resistencia de Superficie y Tamaño de Grano Promedio del grupo Cu/SiO ₂ /Si(1) en función del espesor de las películas.	67
4.4. Resistencia de Superficie y factor de Lotgering del grupo Cu/SiO ₂ /Si(1) en función del espesor de las películas.	68
A.1. Campo eléctrico del haz dispersado en el punto P.	73
A.2. Campo eléctrico de una carga acelerada en el punto P.	74
A.3. Frente de rayos X paralelos incidiendo sobre cargas dispersivas.	75
A.4. Dispersión debida a un cúmulo de electrones.	77
A.5. Dispersión debida a un cúmulo de electrones.	78
A.6. Dispersión debida a un cúmulo de electrones.	79
A.7. Gráfico esquemático de la ecuación A.33 en una dimensión: para $N = 5$ átomos por unidad cristalina y $N = 50$ átomos por unidad cristalina.	81
B.1. Intensidad de las reflexiones de Bragg del grupo de muestras 1 en función de ω y ϕ en torno de $2\theta_{111}$	82
B.2. Intensidad de las reflexiones de Bragg del grupo de muestras 2 en función de ω y ϕ en torno de $2\theta_{111}$	83

B.3. Intensidad de las reflexiones de Bragg del grupo de muestras 3 en función de ω y ϕ en torno de $2\theta_{111}$	84
C.1. Primera imagen de difracción de rayos X. Cristal de Cu_2SO_4 [25]. . .	86
C.2. Patrón de difracción de rayos X de un cristal de ZnS [26].	87
C.3. Interpretación de W. L. Bragg de la difracción de rayos X [11].	88
C.4. De izquierda a derecha: Wilhelm Röntgen, premio Nobel de Física en 1901; Max von Laue, premio Nobel de Física en 1914; William Henry Bragg, premio Nobel de Física en 1915; William Lawrence Bragg, premio Nobel de Física en 1915 [29]	89

Índice de tablas

1.1. Intensidades de las reflexiones de los dominios cristalinos en una muestra de polvo y en una película delgada de cobre. Se muestran valores de intensidades relativas.	8
2.1. Grupos de muestras fabricados para el estudio.	24
2.2. Parámetros de medición en los distintos modos.	26

RESUMEN

Se presenta un estudio experimental de las propiedades morfológicas y microestructurales de películas delgadas de cobre, con espesores en el rango de 20 a 80 nm principalmente, extendiendo algunas caracterizaciones hasta los 400 nm de recubrimiento. Los resultados de estas propiedades se han contrastado con mediciones de resistividad eléctrica de superficie, evidenciándose la dependencia de las propiedades conductoras del material con las características morfológicas y con el ordenamiento de los dominios cristalinos que conforman las películas. Además se ha evaluado la oxidación que adquieren las películas debido a su exposición al ambiente luego de ser fabricadas en un sistema de alto vacío. Se evidencia que las propiedades morfológicas y microestructurales dependen tanto de las condiciones de fabricación como del sustrato utilizado.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Material de Estudio y Objetivos

1.1.1. Películas Delgadas de Cobre

Las interconexiones en un circuito integrado y su optimización son un factor determinante en el rendimiento de estos dispositivos electrónicos, donde se requieren líneas de conducción eléctrica en la escala de decenas de nanómetros, con baja resistividad, alta disipación de calor y alta estabilidad de los materiales para proveer un tiempo de vida de los dispositivos del orden de los años. El aluminio es el material que históricamente ha provisto a los fabricantes de interconexiones las características requeridas para su uso [1], sin embargo la demanda de menores tamaños de los dispositivos electrónicos y la fabricación de interconexiones de escalas nanométricas, ha desplazado el uso de este material debido a la carencia de estabilidad por el aumento de la tasa de reacciones con el ambiente a menor escala [2]. Es entonces el cobre el material idóneo y el más utilizado en los últimos años que responde a las demandas de la industria de la microelectrónica, pues presenta mejor conductividad eléctrica que el aluminio y mejor disipación de calor [3], además de su bajo costo en comparación a otros materiales de similares propiedades. Sin embargo permanece la

dificultad de la estabilidad, debido a que es un material altamente reactivo en presencia de oxígeno, formando óxidos que en el caso de películas delgadas, aumentan la resistividad de la superficie, llegando en algunos casos a perder del todo las propiedades conductoras del material cuando se tiene muy bajo espesor. Las propiedades conductoras de las películas de cobre dependen fuertemente de la oxidación por su exposición al ambiente, se ha reportado que una capa de óxido de 2 nm de espesor en la superficie demora aproximadamente 9 segundos en formarse a una temperatura de 100°C [1] y esta formación de óxido de cobre aumenta la resistividad de las películas. También es importante el tipo de óxido que se forma, pues el óxido cuproso presenta una resistividad tres ordenes de magnitud superior al óxido cúprico [1]. Sin embargo esta capa de óxido es muy estable en el tiempo a temperatura ambiente, por lo cual se estima que no evoluciona de manera considerable en el tiempo de años. A pesar del problema que significa la formación de óxidos, el cobre exhibe un mayor tiempo de vida que el aluminio en interconexiones de tamaños nanométricos [4]. Pero aún resta por optimizar su uso, para lo cual se requiere un mejor entendimiento de las relaciones entre las propiedades físicas, químicas, mecánicas y microestructurales, y cómo estas propiedades pueden ser afectadas por los métodos de fabricación.

Las propiedades físicas y mecánicas en películas delgadas, mantienen directa relación con las propiedades microestructurales y morfológicas, como el diámetro de grano promedio, la rugosidad superficial, la densidad de defectos y la textura cristalina u ordenamiento y distribución de dominios cristalinos y la resistencia eléctrica de superficie [4]. Por ejemplo, el valor del módulo elástico del cobre en la orientación (111) es 2,9 veces mayor que en la orientación (100) [5], y la tasa de reacción para la formación de óxidos es mayor sobre los planos con orientación (100) que sobre aquellos con orientación (111) [6]. Estas relaciones son las que motivan el estudio

que se presenta en este trabajo de tesis.

Objetivos

En este estudio de tesis se presenta un estudio morfológico y microestructural de películas delgadas de cobre crecidas sobre sustratos de silicio y mica, el primero con una formación de una capa amorfa de SiO_2 , y el segundo, cristalino. Ambos sustratos tienen una rugosidad superficial del orden de los angstrom.

Se fabricaron películas de cobre sobre estos sustratos utilizando distintas tasas de deposición y en condiciones de alto vacío. Se evaluó la oxidación de las películas expuestas al ambiente mediante Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X. Se caracterizó la morfología de las películas mediante Microscopía de Fuerza Atómica, mediante lo cual se obtuvo el tamaño promedio de las estructuras que conforman la muestra y se cuantificó la rugosidad superficial. Se caracterizó la microestructura mediante Difracción de Rayos X, mediante lo cual se cuantificó la textura cristalina, el tamaño de los dominios coherentes y además se determinó cualitativamente la distribución de las orientaciones de estos dominios. Se realizaron mediciones de Resistencia Eléctrica de Superficie, a partir de lo cual se estableció una directa relación entre estos resultados y la textura cristalina de las películas.

1.1.2. Estructura Cristalina del Cobre

Dominios en Cobre Policristalino

Los dominios cristalinos son volúmenes que componen a la muestra, cada uno de ellos contiene unidades cristalinas muy ordenadas en alguna de las orientaciones que se muestran en la figura 1.1. Comúnmente en películas delgadas, un dominio está formado por nanoestructuras granulares, y a su vez los granos están formados

por cristalitos. Además de la importancia de la caracterización de dominios cristalinos para la industria de la microelectrónica, se tiene importancia en estudios donde las películas de cobre se utilizan como sustrato. Esto se ejemplifica con el estudio de J. D. Wood *et al.* [7] donde se determinó que monocapas de grafeno, fabricadas sobre sustratos de cobre mediante deposición química en fase vapor, crecen con mayor optimización en dominios (111) que en dominios (100). También es de gran importancia el control del tamaño y la morfología de dominios de cobre para la formación de películas autoensambladas en su superficie, lo cual está directamente relacionado con el índice de empaquetamiento de las películas autoensambladas y con la corrosión que ellas experimentan al interactuar con el aire [8].

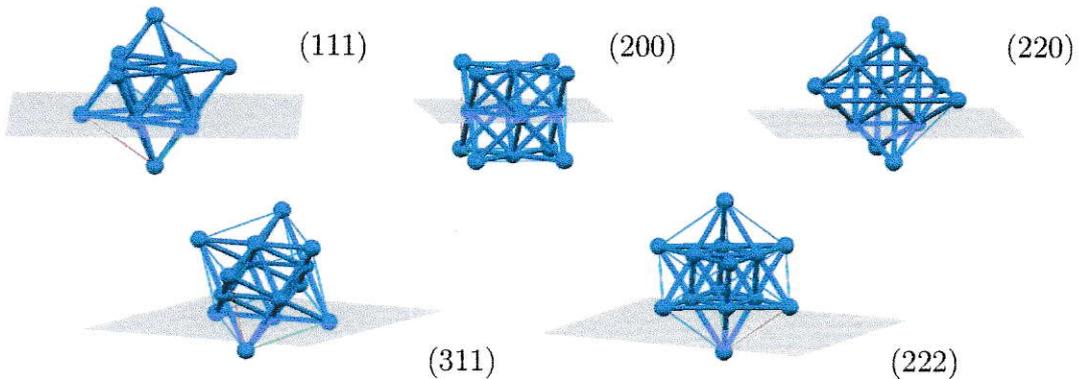


Figura 1.1: Planos de reflexión de rayos X en cobre policristalino.

Grupo de Simetrías

Las películas delgadas de cobre, al ser depositadas en un sustrato de silicio o mica mediante deposición física en fase vapor, crecen en la fase cúbica con átomos centrados en las caras (*fcc*). Esta fase se clasifica en el grupo de simetrías octaédrico O_h^5 [9], con 48 elementos de simetría,

$$O_h^5 = \{E, 8C_3, 6C_2, 6C_4, 3C_2, i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d\},$$

donde los elementos C_n corresponden a rotaciones en $2\pi/n$, los elementos S_n son rotaciones impropias en $2\pi/n$ y σ son planos espejo horizontales, σ_h , y diagonales, σ_d , E corresponde a la identidad e i a un centro de inversión. El gran número de elementos de simetría implica la poca cantidad de reflexiones observadas en el difractograma de rayos X de la figura 1.2, pues los planos (200), por ejemplo, son equivalentes, o cumplen la misma condición de Bragg, que los planos (020), (002), (-200), (0-20) y (00-2), por lo cual se define la familia de planos $\{200\}$ (con uso de llaves) que identifica a todos aquellos con la misma distancia interplanar, o con la misma condición de Bragg. Lo mismo ocurre en los planos $\{111\}$, $\{220\}$ y $\{311\}$. A partir de esto se afirma que cualquier material que crezca en la fase cúbica con átomos centrados en las caras tiene el mismo número de elementos de simetría y por lo tanto la misma cantidad de reflexiones en el difractograma de rayos X, (aunque no en las mismas posiciones, lo cual depende del tamaño de la celda unidad que a su vez depende del radio atómico y del tipo de enlace), como por ejemplo los materiales de oro, plata o aluminio, entre otros.

Polvo de Cobre

El polvo de cobre se define como una muestra cuyos dominios cristalinos presentes tienen igual probabilidad de formación, es decir, no hay un dominio preferencial. En la figura 1.2 se muestra un difractograma de rayos X de una muestra de polvo de cobre, donde se identifican los planos que contribuyen en cada reflexión que cumple la condición de Bragg. Las diferencias de intensidad de las reflexiones se deben a diferencias de densidad superficial de cada dominio, lo cual afecta a la absorción de los rayos X incidentes que además depende de 2θ , y también existen factores

geométricos de la geometría Bragg-Brentano del sistema de medición [10].

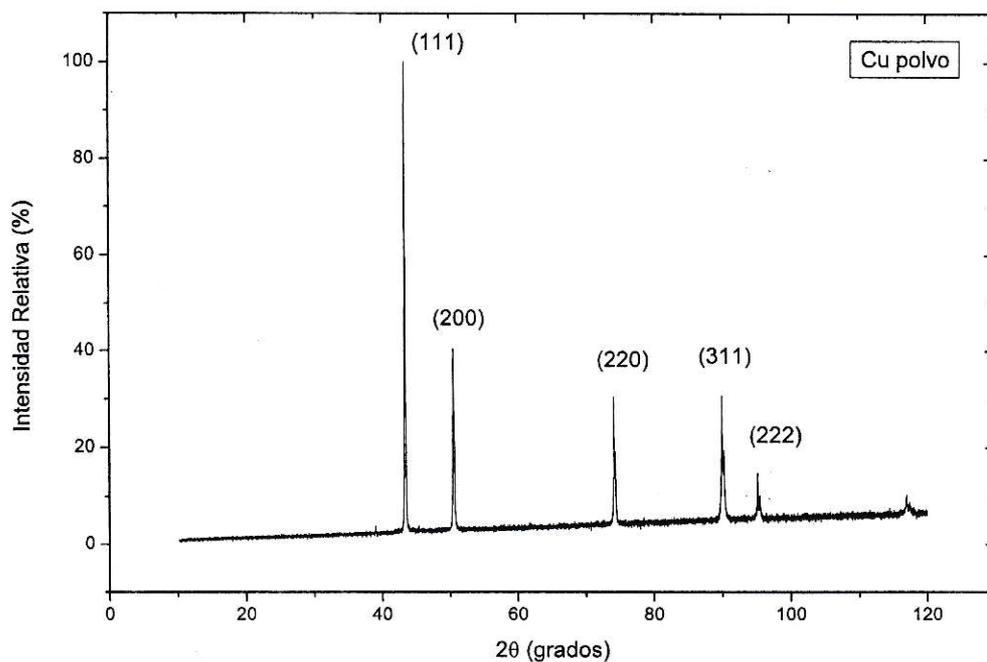


Figura 1.2: Difractograma rayos X sobre polvo de cobre.

Películas Delgadas de Cobre

En la figura 1.3 se muestra un difractograma de una película de cobre de 80 nm de espesor, depositada sobre un sustrato de silicio: b) es un acercamiento de lo mostrado en a). En este difractograma se puede dar cuenta de las dificultades experimentales en las mediciones de Difracción de Rayos X (DRX) en películas delgadas, las cuales se listan a continuación:

- En b) se observa un bajo número de cuentas por segundo de los picos de difracción de cobre, en comparación al número de cuentas por segundo del

sustrato, lo cual se observa en a).

- En b) se observa un “escalón” en la base a la izquierda del pico Si(400), lo cual se debe a la atenuación de la radiación con longitud de onda $k\beta$ mediante el uso de un filtro de Ni.
- En b) se observa una base asimétrica de los picos Cu(311) y Cu(222) debido a que éstos se superponen a la base del pico Si(400).

Como solución a estos problemas se plantea lo siguiente:

- El bajo número de cuentas se resuelve aumentando el tiempo de medición, lo cual depende del detector utilizado. Con el uso de un detector de centelleo es necesario medir varias horas una película delgada, lo cual puede reducirse en un orden de magnitud con el uso de un detector de estado sólido.
- Se puede evitar la aparición de escalones con el uso de un monocromador de monocristal en la fuente de rayos X, que ofrece un filtro simétrico de la longitud de onda $k\beta$. Si no se cuenta con esto, es necesario excluir del análisis la región donde se encuentra el escalón.
- La asimetría de los picos de difracción se elimina extrayendo una base asimétrica de ellos, tal que este quede horizontal antes de realizar el ajuste.

Las películas delgadas de cobre crecen preferencialmente en la dirección (111) normales al sustrato, es decir, los dominios cristalinos en esta dirección abarcan un mayor volumen de la muestra en comparación a los otros dominios, lo cual se muestra comparativamente en la tabla 1.1 a partir de las intensidades de la figura 1.3, donde además se muestran las intensidades del difractograma de la figura 1.2 correspondiente a una muestra de polvo de cobre.

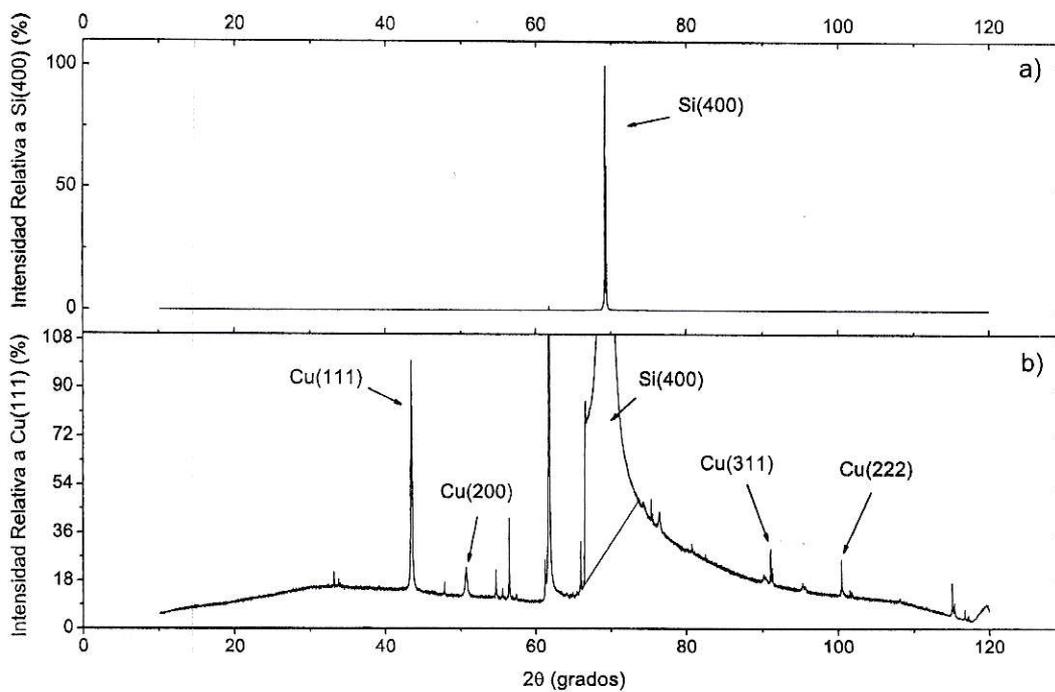


Figura 1.3: Difractograma de Película delgada de Cobre: a) Intensidad Relativa al pico de Si(400), b) Intensidad Relativa al pico de Cobre (111).

Tabla 1.1: Intensidades de las reflexiones de los dominios cristalinos en una muestra de polvo y en una película delgada de cobre. Se muestran valores de intensidades relativas.

Dominio	Intensidad (polvo Cu) (%)	Intensidad (película Cu) (%)
(111)	100	100
(200)	37	11
(220)	26	0
(311)	25	2
(222)	9	3

1.2. Modelos Teóricos

1.2.1. Principios de la Difracción de Rayos X

Ley de Bragg

W. L. Bragg establece en 1913, solo seis meses después de la publicación de Laue evidenciando la difracción de rayos X por un cristal, las condiciones para las cuales se produce la difracción [11]. En esta publicación, el autor describe el procedimiento que siguió Laue en detalle, y luego continúa con su propia descripción del fenómeno, donde da cuenta de las condiciones de difracción, mostrando una lista de los sistemas cristalinos con cuyos planos de reflexión cumplen estas condiciones, y cuales no las cumplen. Por ejemplo, en un sistema cúbico centrado en las caras (como lo es el cobre) se cumple la condición de Bragg sólo para aquellos planos identificados con los índices de Miller hkl , si todos ellos son números pares, o impares. En esta publicación, además, se establecen las bases para el estudio de Ewald, donde a partir de las condiciones de Bragg, se definen formalmente las relaciones entre el espacio real y el espacio recíproco.

Geoméricamente la condición de difracción por un arreglo simétrico de átomos en un cristal se expresa mediante la ecuación 1.1

$$2d \sin(\theta) = n\lambda, \quad (1.1)$$

donde d es la distancia entre los planos atómicos (figura 1.4), θ es el ángulo en el cual se cumple la condición de difracción, n es el orden de la difracción (Cullity establece que sólo es observable el orden $n=1$ [10]), y λ es la longitud de onda de los rayos X.

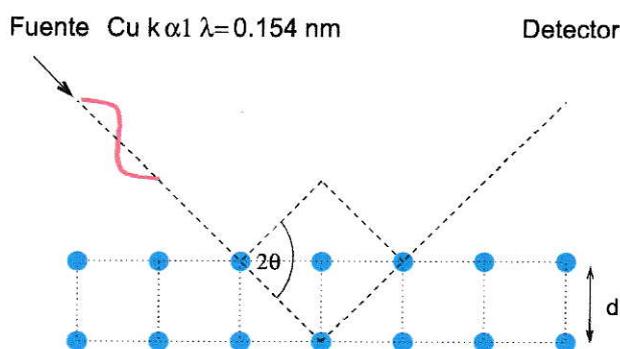


Figura 1.4: Esquema geométrico de la condición de difracción.

1.2.2. Ensanchamiento del Perfil de Rayos X

Distancia de Penetración y Microestructura

Típicamente en metales, los rayos X pueden penetrar distancias del orden de las decenas de micrómetros. En otros materiales, como los de berilio, la distancia de penetración es del orden de los milímetros, por lo cual este material se utiliza como ventana de los dispositivos que producen rayos X, debido a su baja atenuación. En contraposición está el plomo, con una distancia de penetración del orden de los micrómetros, por lo cual este material se utiliza para recubrir los equipos de rayos X, y así asegurar una baja dosis de radiación para el usuario, del orden de 10^{-3} mSv/h. Sin embargo, al estudiar el ensanchamiento de los picos en un difractograma de rayos X, se ha determinado que existen microestructuras de tamaño menores a estas distancias de penetración, y que en el caso de los metales, no dependen de su número atómico, sino que dependen fuertemente de las condiciones bajo las cuales el material ha sido fabricado. Estas microestructuras se denominan cristalitos.

Las ecuaciones de Laue establecen que en un único valor de $2\theta_B$ se produce interferencia constructiva de los haces dispersados, por lo cual en un gráfico de intensidad en función de $2\theta_B$ se tendría una función tipo delta de Dirac, sin embargo se ob-

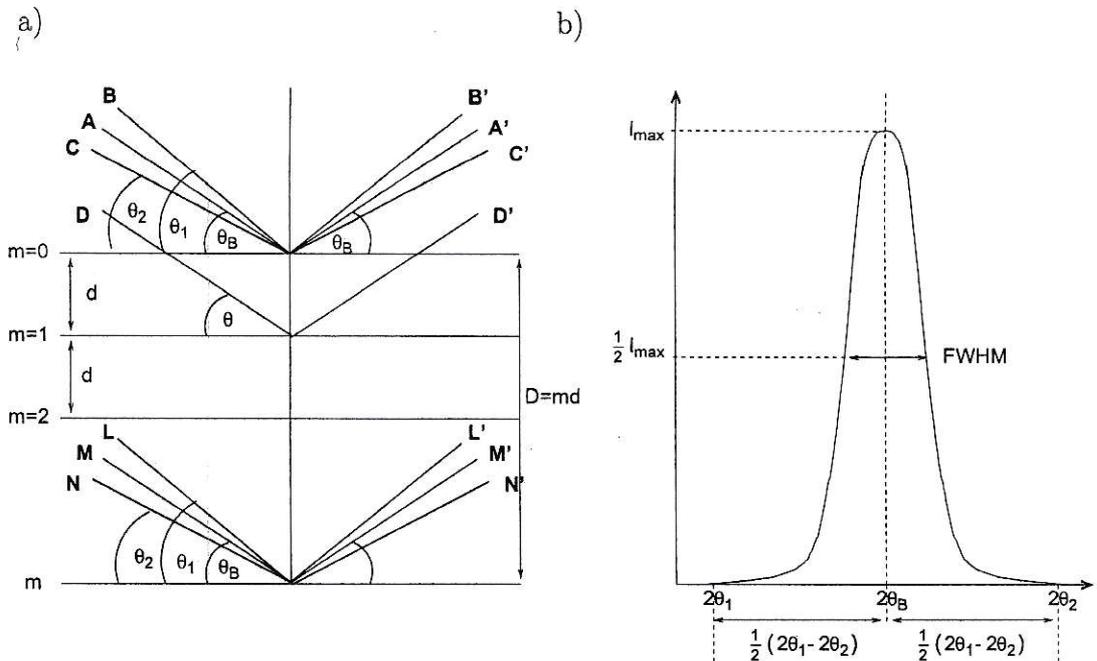


Figura 1.5: Efecto de tamaño finito en perfil de rayos X.

serva un ensanchamiento como en la figura 1.5b), donde la curva toma una forma tipo gaussiana (puede tomar otras formas, como la de una curva lorentziana). Este ensanchamiento se debe a varios factores, entre los cuales mencionaremos tres: contribución instrumental, efectos de tamaño y efectos de forma. La explicación en detalle del ensanchamiento debido al tamaño finito de los dominios coherentes se desarrolla en el apéndice A.

Ensanchamiento por Tamaño y Forma

El efecto de tamaño se explica a partir de la figura 1.5; los haces de rayos X incidentes al material cristalino se consideran paralelos en la aproximación de Fraunhofer, cuyos vectores de onda son A, D y M , y los difractados son A', D' y M' . Los haces B y C son los no paralelos al vector A , lo cual produce un ensanchamiento

de los picos de difracción que se debe al instrumento utilizado, sin embargo esta contribución es baja en comparación al ensanchamiento debido a la distancia que hay entre los vectores \mathbf{A}' y \mathbf{M}' , el cual se denomina ensanchamiento por tamaño finito [10]. La contribución al ensanchamiento debido al instrumento utilizado es del orden de $\beta_I \approx 10^{-3}$ grados (en instrumentos de alta resolución) y la contribución al ensanchamiento por tamaño finito es del orden de $\beta_T \approx 10^{-1}$ grados.

Observando la figura 1.5 es posible aproximar el valor del ancho del pico a media altura (FWHM, siglas en inglés) por

$$\beta_T = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2),$$

donde $2\theta_1$ es el borde de la base del pico debido a la difracción ocurrida en el primer plano identificado con $m = 0$ en la figura (1.5), y $2\theta_2$ es debido al último plano en la misma figura. Luego, a partir de la Ley de Bragg definimos

$$2D \sin(\theta_1) = (m + 1)\lambda,$$

$$2D \sin(\theta_2) = (m - 1)\lambda,$$

donde D es el tamaño medio de la microestructura que hemos denominado cristalito.

Desarrollando tenemos

$$\begin{aligned} D(\sin(\theta_1) - \sin(\theta_2)) &= \lambda, \\ 2D \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) &= \lambda. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Considerando la aproximación $(\theta_1 + \theta_2)/2 \approx \theta_B$ y como $(\theta_1 - \theta_2)$ es pequeño, con una aproximación a primer orden nos queda

$$2D \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cos(\theta_B) = \lambda, \quad (1.3)$$



despejando D nos queda la ecuación de Scherrer para el tamaño de cristalito [12],

$$D = \frac{\lambda}{\beta_T \cos(\theta_B)}. \quad (1.4)$$

Esta ecuación es una buena aproximación para el cálculo del tamaño de cristalito D , al realizar una aproximación de segundo orden en el seno de la ecuación 1.2 nos queda

$$\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \approx \frac{1}{2}(\theta_1 - \theta_2) - \frac{1}{48}(\theta_1 - \theta_2)^3,$$

donde el primer término a la derecha alcanza valores del orden de 10^{-2} grados en θ , y el segundo, del orden de 10^{-6} , lo cual es despreciable para el valor de D . Si se tienen valores de D en el orden de las decenas de nanómetros, el error debido a la aproximación es un error sistemático. En un cálculo experimental del tamaño de cristalito, la incerteza global se debe principalmente a la calidad del ajuste, y alcanza valores de ± 5 nm.

Por otra parte, los perfiles de rayos X muestran un ensanchamiento debido a deformaciones en la red cristalina, por ejemplo, la elongación anisotrópica de la red. Si consideramos una elongación Δd de la distancia interplanar de una familia de planos determinada, esto produce un cambio $\Delta 2\theta$, a partir de la Ley de Bragg, este cambio es

$$\frac{\Delta d}{\Delta 2\theta} = \frac{n\lambda \cos(2\theta/2)}{2 \sin(2\theta/2)^2} = \frac{d}{2 \operatorname{tg}(\theta)}.$$

Denominamos $\epsilon = \Delta d/d$ como el factor de deformación debido a tensiones, e identificamos $\Delta 2\theta = \beta_F$ (contribución al ensanchamiento debido a forma), entonces la ecuación anterior queda

$$\beta_F = 2\epsilon \operatorname{tg}(\theta). \quad (1.5)$$

Ajuste de Curvas en el Perfil de Rayos X

Hay múltiples factores que determinan el perfil de rayos X y han de tenerse en cuenta antes de realizar el ajuste. Se debe observar la simetría del perfil, la posible convolución de diferentes reflexiones, si la base del perfil es horizontal y si se presenta alguna anomalía, como una discontinuidad vertical por ejemplo. Si no se cuenta con una fuente de rayos X monocromática se observa la convolución de las reflexiones debidas a las distintas longitudes de onda, $k_{\alpha 1}$, $k_{\alpha 2}$ y k_{β} . Con una buena resolución instrumental se puede observar las distintas reflexiones convolucionadas. Si al contrario, no se cuenta con buena resolución, se observa únicamente una asimetría del perfil, lo cual conduce a cometer un error común, que es ajustar una curva asimétrica, lo correcto es ajustar varias curvas simétricas convolucionadas, como se muestra en la figura 1.6. Para un mismo perfil de rayos X de una película delgada de cobre se realizaron cuatro ajustes de curvas, las más comunes. Se observa la convolución de las reflexiones debidas a las longitudes de onda $k_{\alpha 1}$ y $k_{\alpha 2}$, la contribución de la longitud de onda k_{β} se ha eliminado en el difractómetro utilizando un filtro de níquel. A partir de la figura 1.6, observando el valor de R^2 que da cuenta de la calidad del ajuste. se determina que el mejor ajuste no es la curva gaussiana, y además se observa que la base del perfil no muestra una buena correspondencia entre los datos experimentales y esta curva. Comúnmente, para ajustar el perfil de rayos X, se utilizan las curvas Pearson VII y Pseudo Voigt, la primera se utiliza cuando se tiene un alto número de cuentas, como en caso de muestras de gran volumen ($\approx 10^3 \text{mm}^3$), y la segunda se utiliza cuando se supone la presencia de una alta densidad de defectos microestructurales, como en el caso de películas delgadas y otros materiales nanoestructurados. La ventaja de la curva Pseudo Voigt es que esta curva consiste en una combinación lineal de las curvas Gauss y Lorentz, la primera se presenta mayormente

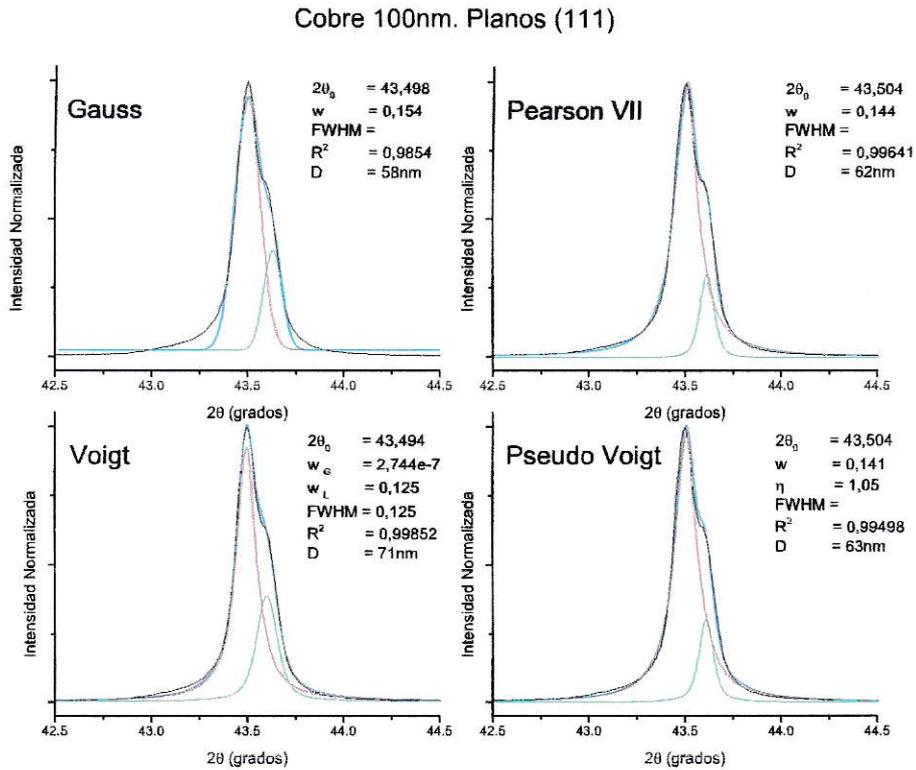


Figura 1.6: Distintas curvas de ajuste en un mismo perfil de rayos X.

cuando el ensanchamiento del perfil es debido a efectos de forma, y la curva tipo Lorentz presenta un buen ajuste cuando el ensanchamiento es debido principalmente a efectos de tamaño. La curva Voigt es una convolución de las curvas Gauss y Lorentz, lo cual en comparación a la combinación lineal de ellas en la curva Pseudo Voigt, presenta algunas desventajas, como por ejemplo que la calidad del ajuste disminuye muy apreciablemente cuando se tiene un bajo número de cuentas, como en el caso de muestras de bajo volumen ($\approx 1\text{mm}^3$) y más aún cuando se trata de materiales nanoestructurados, y otra desventaja es la alta exigencia de recursos computacionales para realizar el ajuste.

Para llevar a cabo un ajuste debe utilizarse un programa computacional que lo haga de forma numérica, como por ejemplo XFit, WinFit, XPowder y OriginLab, este último es el que se ha utilizado en todos los ajustes en este estudio. Los programas que realizan cuantificación de fases utilizan en general el ajuste Pseudo Voigt, como por ejemplo FullProf, Maud y Topas.

1.2.3. Textura Cristalina

Concepto de Textura Cristalina

Comúnmente el concepto de textura de los materiales se asocia a rugosidad superficial, sin embargo su significado es variado dependiendo del campo de aplicación. En general, la palabra “textura” hace referencia al ordenamiento y estructura de los elementos que componen al material, en un análisis topográfico de películas delgadas, la textura da cuenta del ordenamiento de las estructuras granulares que determinan la rugosidad superficial de la muestra. En un estudio microestructural realizado mediante Difracción de Rayos X, la textura da cuenta de la orientación y ordenamiento de los dominios cristalinos presentes en la muestra. La notación utilizada para estas dos características es $(hkl)[uvw]$, donde (hkl) identifica la orientación del dominio con los índices de Miller, y $[uvw]$ identifica el sistema de referencia solidario con la muestra, el cual es un sistema ortogonal que cumple con la regla de la mano izquierda.

Factor de Lotgering

En 1959 F. K. Lotgering estableció un método para la estimación del grado de orientación preferencial de un dominio cristalino, en comparación a los otros dominios presentes en las muestras, mediante la determinación de un factor con valores entre 0 y 1 [13], donde 0 significa orientación aleatoria (no textura) y 1, orientación

preferencial (máxima textura), lo cual implica solo una dirección de crecimiento en toda la muestra. El grado de orientación preferencial, o factor de textura f , se obtiene para un dominio de crecimiento hkl mediante la ecuación 1.6

$$f = \frac{p - p_o}{1 - p_o}, \quad (1.6)$$

donde $p = \sum I / \sum I_{hkl}$ y $p_o = \sum I^o / \sum I_{hkl}^o$, siendo I_{hkl} la intensidad de las reflexiones hkl de la muestra con orientación preferencial obtenidas a partir de un difractograma de rayos X, e I_{hkl}^o la intensidad de las reflexiones hkl de una muestra patrón con orientación aleatoria o polvo [14].

El factor de textura (o factor de Lotgering) da cuenta de la fracción de volumen orientado en una cierta dirección hkl sobre el volumen total, sin embargo no da cuenta de la distribución de las orientaciones en torno de la dirección preferencial. Esto último es posible observarlo mediante mediciones de DRX en modo ω - θ o mediante figuras polares de difracción de rayos X [15].

1.3. Resistencia Eléctrica de Superficie

Relación entre Resistividad, Resistencia de Bulto y Resistencia de Superficie

La resistividad eléctrica ρ es una propiedad intrínseca de los materiales, mientras que la resistencia de bulto R y la resistencia de superficie R_s dependen del tamaño del material. En la figura 1.7 se esquematiza los tamaños de un bulto, a), y una película delgada, b).

La resistividad, resistencia de bulto y resistencia de superficie se relacionan mediante la ecuación 1.7,

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{Dt} = R_s \frac{L}{D}, \quad (1.7)$$

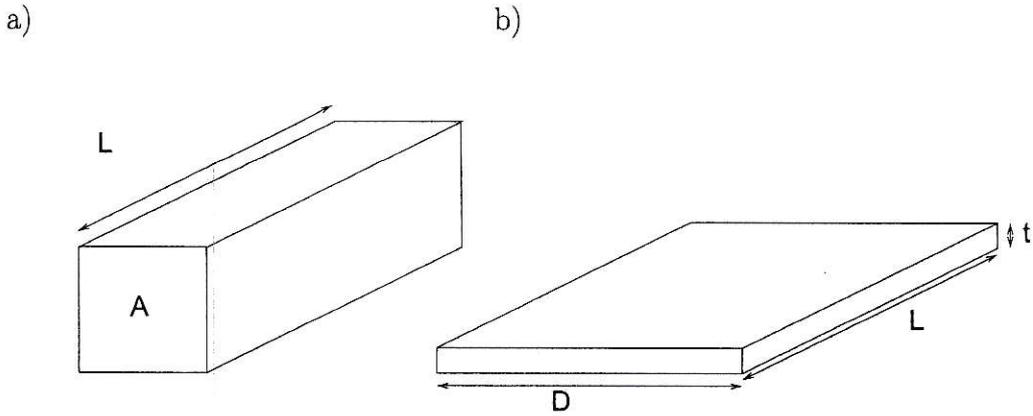


Figura 1.7: Esquema de los tamaños del material conductor para la definición de resistencia eléctrica de bulto y de superficie.

donde L y A son la longitud y el área de la sección transversal, respectivamente, de un bulto de material conductor con resistividad ρ , y L , D y t son respectivamente el largo, ancho y el espesor de una película delgada del material con resistividad ρ . A partir de esta ecuación, considerando R que se expresa en Ω , se definen las dimensiones de ρ , en $\Omega \cdot m$ y R_s en Ω/\square . Al despejar la dimensión de R_s de la ecuación 1.7 se obtiene Ω , sin embargo de esta ecuación es posible obtener la relación

$$R_s = \frac{\rho}{t},$$

luego reemplazando las dimensiones de ρ y t se obtiene $\Omega \cdot m/m$ (resistividad por espesor), lo cual describe de mejor manera el fenómeno de resistencia en películas delgadas [16], que comprende mecanismos de interacción por defectos en escalas nanométricas despreciables en un bulto, o cobran menor importancia en comparación a otros mecanismos que en ellos ocurren [17]. Por esta razón se mantiene la idea de que la resistividad de superficie ocurre en películas delgadas y que depende de la escala de tamaño, o espesor, utilizando la unidad Ω/\square , donde \square reemplaza a m/m en la deducción a partir de la relación antes descrita.

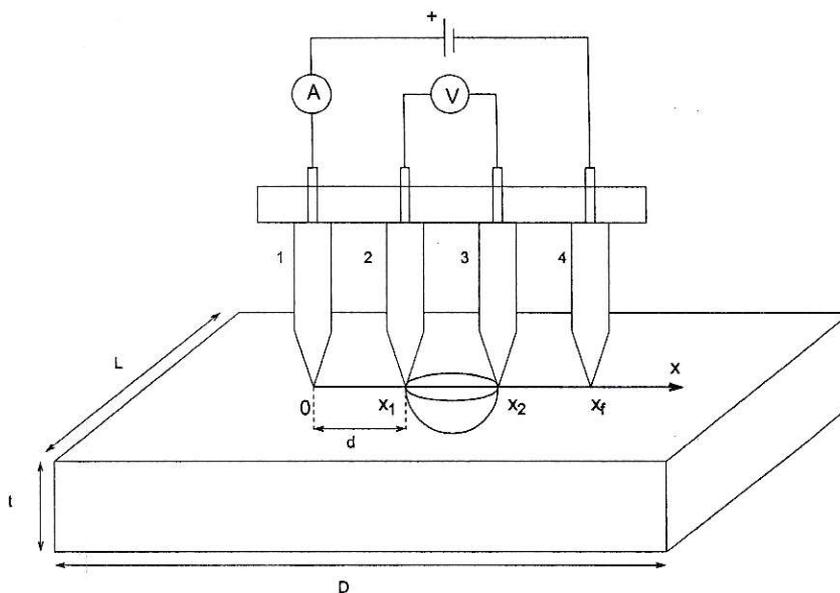


Figura 1.8: Esquema del método de cuatro puntas para la medición de resistencia eléctrica de superficie.

En la figura 1.8 se muestra un esquema del método de cuatro puntas. A partir de este esquema mencionamos dos casos:

- Caso $t \gg d$ (bulto)
- Caso $t \ll d$ (película delgada)

donde t es el espesor de la muestra y d el espaciado entre las puntas [18].

En el caso $t \gg d$ la muestra es un bulto, por lo que se considera que el flujo de corriente entre las puntas 1 y 4 describe una semiesfera dentro del material, entonces el cambio de resistencia que puede medirse entre las puntas 2 y 3 depende de la superficie de la semiesfera que la corriente penetra, y de la distancia x entre estas puntas, como se describe con la ecuación 1.8

$$\Delta R = \rho \frac{\Delta x}{2\pi(x/2)^2}. \quad (1.8)$$

La resistencia entre las puntas 2 y 3 es entonces

$$R = \int_{x_1+d/2}^{x_2} \frac{\rho}{2\pi(x/2)^2} dx \quad (1.9)$$

$$R = \frac{\rho}{\pi d}, \quad (1.10)$$

donde d es la distancia de x_1 a x_2 .

En el caso $t \ll d$ la muestra es una película delgada, entonces la superficie penetrada por el flujo de corriente es un anillo circular de altura t , luego el cambio de resistencia que se mide entre las puntas 2 y 3 es

$$\Delta R = \rho \frac{\Delta x}{2\pi t x}, \quad (1.11)$$

la resistencia entre estas puntas es entonces

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \frac{\rho}{2\pi t x/2} dx \quad (1.12)$$

$$R = \frac{\rho}{\pi t} \ln(2) \quad (1.13)$$

$$R = \frac{\rho}{t} \frac{1}{4,53}. \quad (1.14)$$

Reemplazando esta última ecuación en 1.7, y considerando un régimen donde se cumple la Ley de Ohm, tenemos que

$$R_s = R \cdot 4,53 \quad (1.15)$$

$$R_s = \frac{V}{I} \cdot 4,53, \quad (1.16)$$

donde V es el voltaje medido entre las puntas 2 y 3 e I es la corriente aplicada entre las puntas 1 y 4.

Capítulo 2

Procedimiento Experimental

2.1. Fabricación de Películas Delgadas de Cobre

Deposición Física en Fase Vapor

Las películas de cobre se fabricaron en una cámara de alto vacío marca Huntington, mediante deposición física en fase vapor utilizando un cañón de electrones como fuente de agitación térmica. Un esquema de este sistema se muestra en la figura 2.1.

Este método consiste en aumentar la temperatura de un bulto de cobre de alta pureza, 99,9999%, hasta alcanzar el punto de evaporación [19]. Esto se realiza en una cámara cuya presión interna es del orden de 10^{-7} torr la cual se obtiene mediante el uso de una bomba turbomolecular conectada a una bomba rotatoria para el control del pre-vacío. El vapor expelido desde el bulto se condensa en un sustrato con temperaturas entre 300 y 360 K dependiendo del tiempo de deposición, esto es debido a que no se cuenta con un sistema de control de la temperatura del sustrato, por lo que el cambio de temperatura es debido al depósito. Sobre el área del sustrato, que puede tener entre $5 \times 5 \text{ mm}^2$ y $20 \times 20 \text{ mm}^2$, crece una película cuyas características morfológicas son homogéneas.

La temperatura del bulto se elevó impactándolo con un haz de electrones emitido

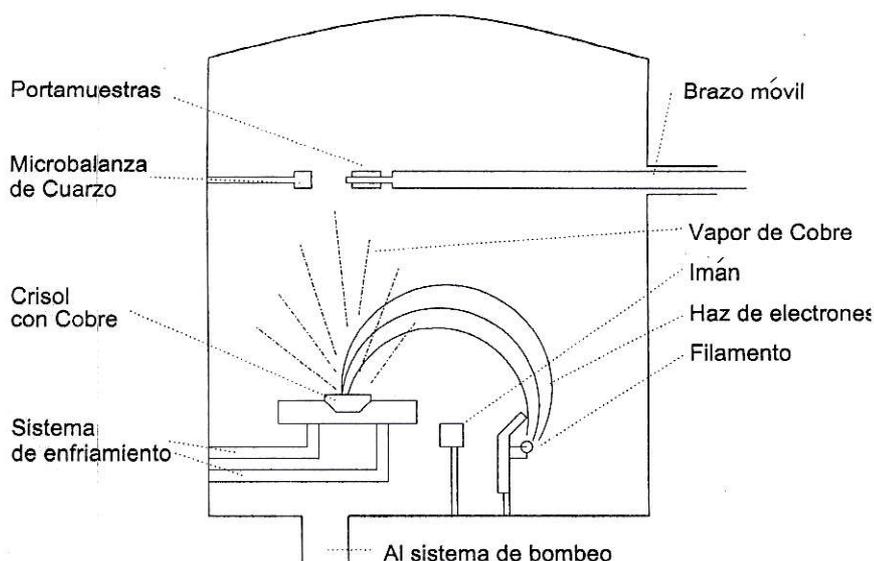


Figura 2.1: Esquema del sistema de evaporación de cobre en alto vacío.

desde un filamento de tungsteno, a través del cual se aplicó una tensión de 5,4 kV y una corriente del orden de decenas de mA, ajustable para la tasa de evaporación deseada. La lectura de la deposición se observó mediante el uso de una microbalanza de cuarzo [20]. El cambio en la frecuencia de vibración del cristal de cuarzo de la microbalanza depende del espesor del material depositado en su superficie, de su densidad de masa y de su impedancia acústica. Mediante la lectura de esta frecuencia, y fijando los valores de la densidad y la impedancia según referencias, se obtiene el espesor del material evaporado, con una sensibilidad del orden de 10^{-1} nm.

El sistema de deposición cuenta con un portamuestras de cuatro caras, el cual se muestra en la figura 2.2. Con este sistema fue posible dejar una cara expuesta al vapor de cobre mientras se calibraba la tasa de deposición y las otras tres caras se utilizaron para soportar sustratos de silicio o mica. Esto permitió la fabricación de muestras en grupos de tres, sin perder control de la tasa de deposición ni de presión durante el depósito.

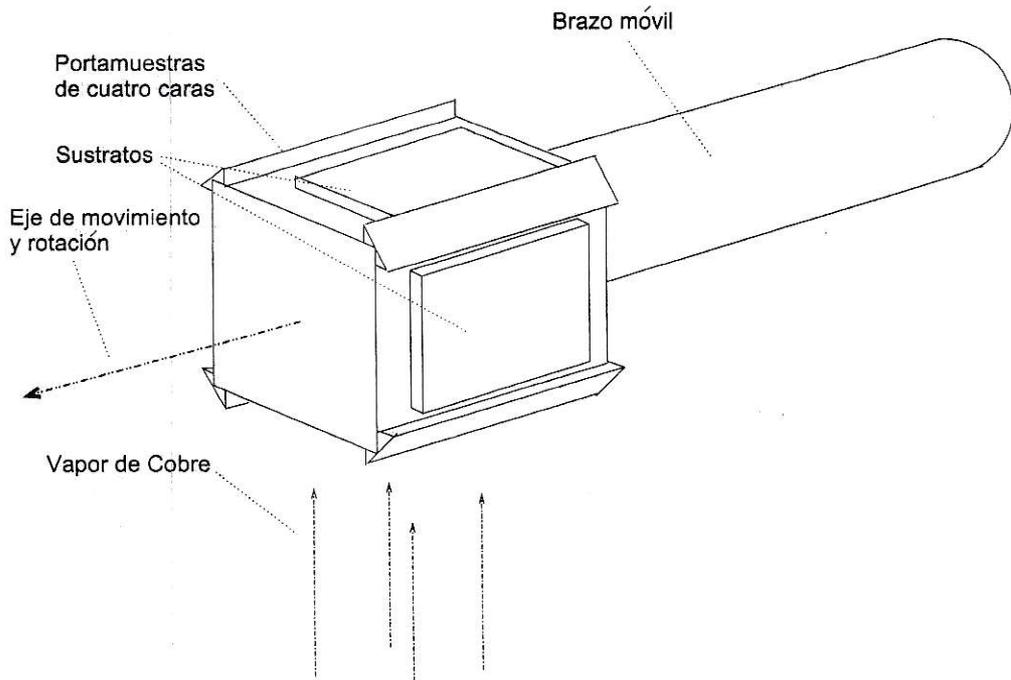


Figura 2.2: Portamuestras de cuatro caras en un brazo móvil.

Se midió la temperatura del sustrato antes de ser insertado en la cámara de deposición y una hora después de finalizada la deposición, el rango de temperatura más amplio medido fue de 300 a 360 K.

Grupos de Muestras

Se fabricaron seis grupos de muestras, utilizando sustratos de silicio monocristalino y mica moscovita, los cuales proveen una superficie con rugosidad del orden de 10^{-1} nm.

Se utilizaron obleas de silicio monocristalino orientado en (111) cubierto por dióxido de silicio termal de 100 nm de espesor, provisto por Sigma Aldrich ($\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$). Se procedió a cortar la oblea en cuadrados de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ aproximadamente, luego

Tabla 2.1: Grupos de muestras fabricados para el estudio.

Grupo	Tasa de deposición (nm/min)	Espesores depositados (nm)
Cu/SiO ₂ /Si(1)	1	20, 30, 40, 50, 60, 80
Cu/SiO ₂ /Si(6)	6	20, 30, 40, 50, 60, 80
Cu/SiO ₂ /Si(10a)	10	20, 30, 40, 50, 60, 80
Cu/SiO ₂ /Si(10b)	10	100, 200, 300, 400
Cu/Mica(1)	1	10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80
Cu/Mica(1-30)	1, 3, 6, 10, 15, 20, 30	50

cada uno fue limpiado con acetona y fue soplado con nitrógeno gaseoso antes de ser insertado en la cámara de deposición.

La mica moscovita utilizada fue provista por Sigma Aldrich. Se procedió a cortar este sustrato en cuadrados de $10 \times 10 \text{ mm}^2$, luego se dividió por un plano de clivaje paralelo a la superficie, sobre el cual se depositó el vapor de cobre.

Los grupos de muestras fabricados se muestran en la tabla 2.1, donde el nombre de cada grupo incluye el material depositado, el sustrato y al final, en paréntesis, el valor de la tasa de deposición, en nm/min, utilizada para la fabricación.

2.2. Técnicas de Caracterización

2.2.1. Difracción de Rayos X

Las mediciones de difracción de rayos X (DRX) fueron realizadas en un equipo Bruker D8 Advance, el cual cuenta con una fuente de Cu y un detector de estado sólido, en la geometría Bragg-Brentano. En la figura 2.3 se muestran los grados de libertad disponibles en el difractómetro, además del movimiento en θ . En la figura 2.3 a) la muestra permanece en el sistema no inercial (x',y',z') y el difractómetro en el inercial (x,y,z). En la figura 2.3 b) la muestra permanece en el sistema inercial (x,y,z)

y el difractómetro en el no inercial (x',y',z') , lo cual en la práctica corresponde al movimiento de fuente y detector del equipo.

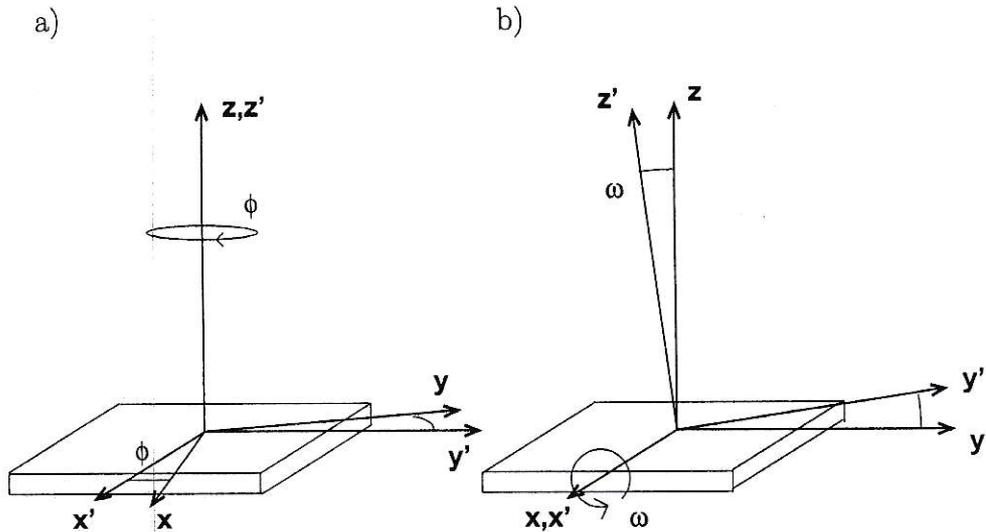


Figura 2.3: Grados de libertad en el sistema de la muestra y del difractómetro.

En la tabla 2.2 se muestran los parámetros de medición nombrados como aparecen en el programa controlador del difractómetro, XRDCCommander de Bruker [21]. Mediante el uso de una rendija con apertura variable a la salida de la fuente de rayos X, fue posible mantener constante el área radiada. Éste parámetro de medición aparece en la tabla 2.2 como Div. Slit (apertura de rendija divergente). El valor V6 ajusta un área radiada cuadrada de lado 6mm. También se utilizó una rendija de apertura variable en la entrada del detector, denominada Antis. Slit (apertura de rendija antivergencia), donde el valor V6 corresponde a la selección de los haces que provienen de los $6 \times 6 \text{ mm}^2$ radiados, que llegan al detector.

Tabla 2.2: Parámetros de medición en los distintos modos.

Parámetro	Modo θ - θ	Modo ω - θ	Modo ω - ϕ
Tube			
2Theta		$2\theta_{hkl}$ ^a	$2\theta_{hkl}$
Start	10°	$\theta_{hkl}- \omega_0 $ ^b	$\theta_{hkl}- \omega_0 $
Stop	110°	$\theta_{hkl}+ \omega_0 $	$\theta_{hkl}+ \omega_0 $
Step	0,005°	0,05°	0,05°
Time/Step	1 s	1 s	1 s
Div. Slit	V6	V6	V6
Antis. Slit	V6	V6	V6
Absorber	10	10	10
Rotation	60 rpm	60 rpm	Off ^c
Tension	40 kV	40 kV	40 kV
Current	40 mA	40 mA	40 mA
Discr. Lower Level	0,12	0,12	0,12
Discr. Window	0,09	0,09	0,09
Detector	Lynx Eye 1D	Lynx Eye 0D	Lynx Eye 0D
Opening 0D		0,4	0,4
Lynx Iris	0,14	0,14	0,14

^aEste valor se determina a partir de una medición en modo θ - θ para un plano hkl.

^bEl valor de $|\omega_0|$ es fijo, recomendable que sea menor a 20°.

^cEsta medición se realiza para un valor fijo de ϕ .

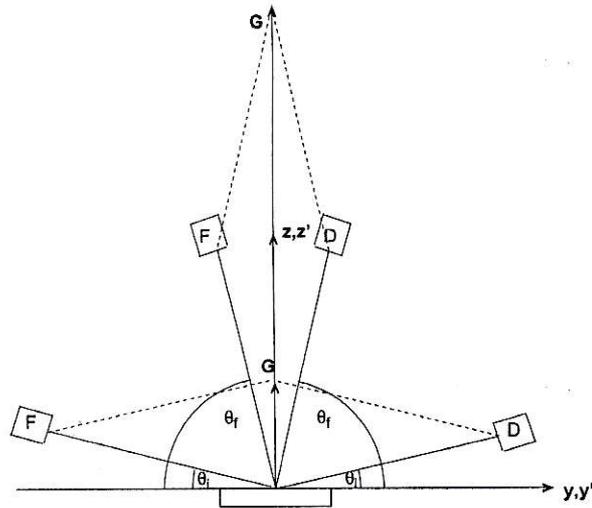


Figura 2.4: Sistema de referencia del modo de medición θ - θ .

Modo θ - θ

Las mediciones en modo θ - θ , esquematizadas en la figura 2.4, se realizaron en un amplio rango de 2θ para los 5 primeros grupos de muestras de la tabla 2.1. El último grupo se midió sólo en el rango del pico (111). En la figura 2.4 se identifica la fuente de rayos X y el detector con las letras F y D respectivamente.

Modo ω - θ

Las mediciones en modo ω - θ se realizaron siguiendo dos etapas:

1. Se determinó el valor de $2\theta_{111}$ a partir de una medición en modo θ - θ .
2. Se realizó la medición en modo ω - θ en torno del valor $2\theta_{111}$ observado. Se fijó el valor de $|\omega_o|$ cumpliendo la relación $|\omega_o| \leq \pi/2 - \theta_{hkl}$, lo que corresponde a un límite instrumental.

En las figuras 2.5 a) y 2.5 b) se muestran las posiciones de la fuente de rayos X (F) y del detector (D) al inicio y al término de la medición respectivamente, el barrido completo es entre $-\omega_o$ y ω_o , mientras la muestra rota continuamente en torno del eje z .

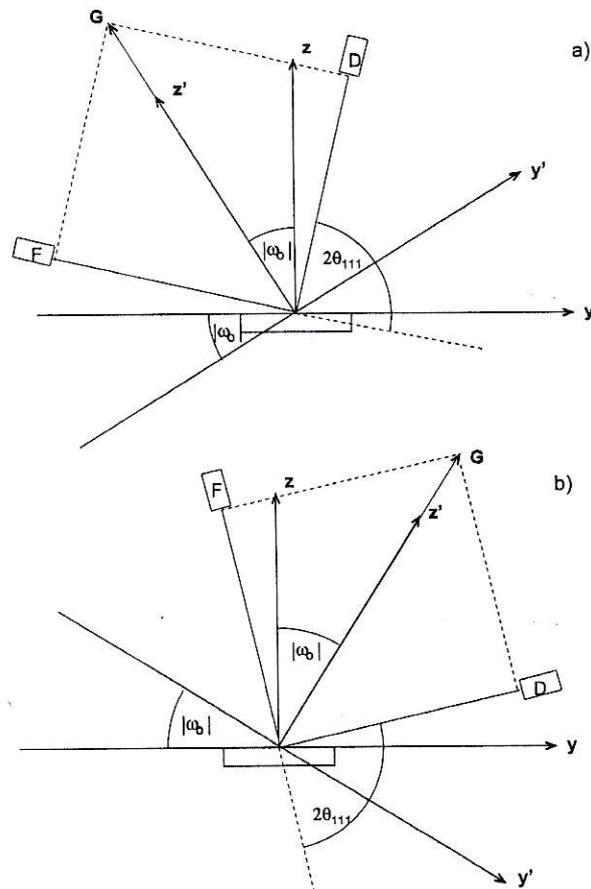


Figura 2.5: Sistema de referencia del modo de medición $\omega-\theta$ en las posiciones: a) inicial y b) final.

Modo $\omega-\phi$

Este modo de medición se realizó siguiendo los mismos pasos que el modo $\omega-\theta$, con la excepción que la muestra no rota continuamente en torno del eje z , sino que

se realizó una medición ω - θ para valores de ϕ entre 0° y 330° en pasos de 30° , y el rango de ω fue entre 0° y 10° . A partir de esta medición se obtiene la intensidad de las reflexiones de Bragg en función de (ω, ϕ) , para un valor de $2\theta_{111}$ fijo.

2.2.2. Microscopía de Fuerza Atómica

Las mediciones de la topografía de las películas fueron realizadas en un equipo de Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) marca Omicron Nanotechnology en modo contacto. En la figura 2.6 se muestra el esquema de esta medición. La interacción mediante atracción por fuerzas de Van der Waals entre la punta y la superficie de la muestra produce una deflexión de la viga. Un láser ilumina la parte de la viga como se puede observar, el reflejo del láser es dirigido al fotodetector. El movimiento de la punta debido a la rugosidad de la superficie de la muestra produce un movimiento del láser impactando el fotodetector. Mediante la electrónica necesaria y el soporte computacional se reconstruye digitalmente la superficie de la muestra a partir del registro del fotodetector. En la figura 2.7 [22] se muestran imágenes de microscopía

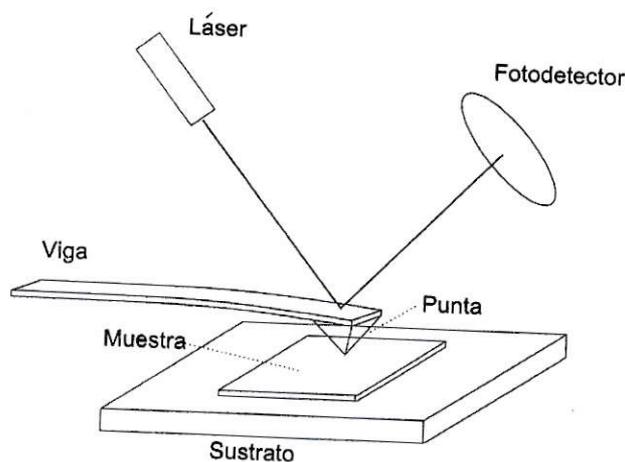


Figura 2.6: Esquema de medición de Microscopía de Fuerza Atómica (MFA).

electrónica de barrido (MEB) y de microscopía electrónica de transmisión (MET) de una punta de MFA, la cual puede alcanzar resolución del orden de los angstrom.

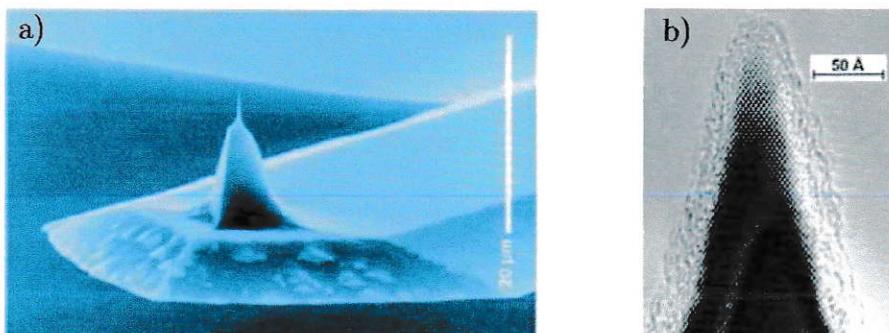


Figura 2.7: a) Imagen de microscopía electrónica de barrido de una punta de MFA, b) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de la misma punta en a) [22].

2.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) se obtuvieron en un equipo Phillips XL30 FEG-SEM, en el Laboratorio de Investigación Avanzada en Microelectrónica (IMEC) en Lovaina, Bélgica. La técnica consiste en iluminar la muestra con un haz de electrones con energía < 40 keV generados por un filamento o un emisor de campo, como se esquematiza en la figura 2.8. Este haz es colimado y dirigido mediante aperturas y lentes condensadores magnéticos, con el objetivo de obtener un punto focal que define la resolución del instrumento, la cual en alta resolución alcanza el orden de los nanómetros. La interacción inelástica del haz de electrones con la muestra produce la ionización en su superficie liberando electrones secundarios, los cuales son colectados mediante un detector de centelleo, luego la señal es amplificada mediante un fotomultiplicador y la imagen es reconstruida mediante un programa computacional. Habitualmente las superficies no conductoras

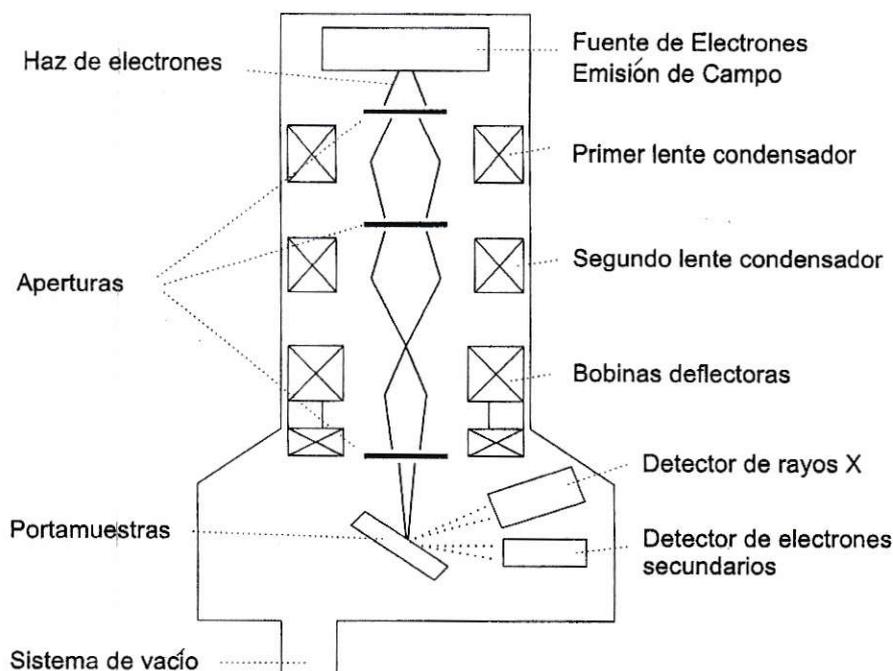


Figura 2.8: Esquema del microscopio electrónico de barrido (MEB).

son recubiertas por una capa de oro, con el objetivo de permitir la producción de electrones secundarios y obtener una imagen. En el caso de películas de cobre, debido a sus propiedades conductoras, muy rápidamente aumentó la densidad de carga en la superficie, por lo cual se tuvo que impactar con una baja densidad de corriente, controlada por el diámetro y por el voltaje de extracción, el cual se fijó en 7 kV.

2.2.4. Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X

La caracterización por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (EFRX) se realizó en un equipo Perkin-Elmer modelo PHY 1257, en condiciones de alto vacío. Las muestras fueron medidas minutos después de finalizada la deposición del material en el sustrato, manteniendo las condiciones de presión del depósito,

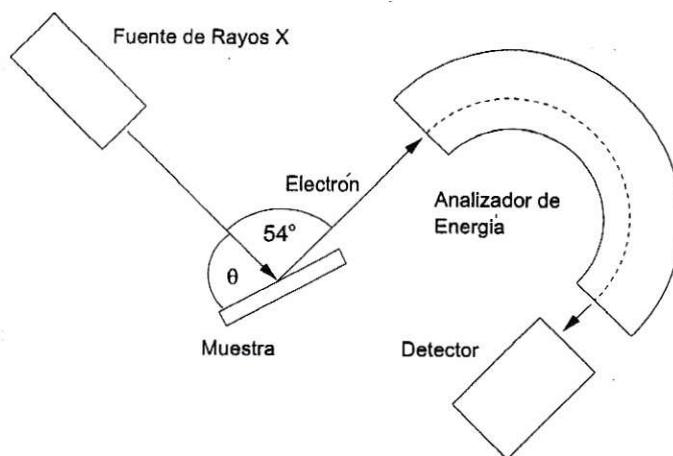


Figura 2.9: Esquema del Espectrómetro de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (EPRX).

y además se midieron después de ser expuestas al ambiente de laboratorio. Esta técnica de caracterización superficial permite la determinación de los elementos presentes en la superficie de la muestra mediante la emisión de electrones desde sus capas internas hasta unos 10 nm de profundidad en el caso del cobre, los cuales son excitados impactándolos con rayos X monocromáticos [23]. La emisión ocurre por efecto fotoeléctrico, y también puede detectarse la emisión de electrones Auger. El esquema de este sistema se muestra en la figura 2.9. La muestra se sitúa de manera que el haz de fotoelectrones emitidos lo haga de manera rasante, con el objetivo de seleccionar aquellos que emerjan desde la capas atómicas más externas de la muestra. El espectro de energías que los fotoelectrones emitidos pueden alcanzar es característico de cada elemento, por lo cual el registro del número de electrones emitidos por unidad de tiempo en función de su energía cinética permite deducir de forma directa el, o los átomos emisores, y además es posible deducir su estado de oxidación.

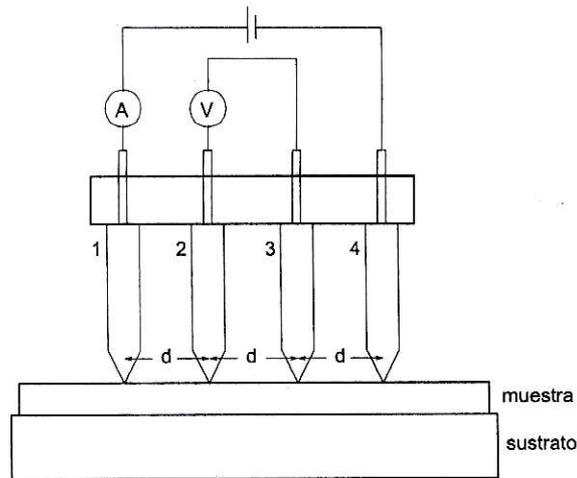


Figura 2.10: Esquema de medición de Resistencia de Superficie mediante el método de cuatro puntas.

2.2.5. Resistencia Eléctrica de Superficie

Las mediciones de Resistencia de Eléctrica de Superficie (R_s) se realizaron en un equipo marca Jandel, modelo RM3000, el cual cuenta con un sistema de medición de cuatro puntas esquematizado en la figura 2.10. El método consiste en poner en contacto cuatro puntas conductoras con la superficie de la muestra, se aplica una corriente I a través de las puntas 1 y 4 y se mide el voltaje V entre las puntas 2 y 3, luego la resistencia de superficie se obtiene mediante la relación

$$R_s = 4,53 \cdot \frac{V}{I} (\Omega/\square). \quad (2.1)$$

Las cuatro puntas están separadas una distancia fija $d = 1$ mm. Para este método se considera un flujo de corriente directa que describe un anillo paralelo a la superficie del material.

Las mediciones se realizaron en los grupos de muestras Cu/SiO₂/Si(1), Cu/SiO₂/Si(6) y Cu/SiO₂/Si(10a), en un rango de corriente entre 10 y 90 mA con intervalos de 10 mA, se midieron cuatro valores de voltaje y se registró un promedio aritmético de

ellos por cada valor de corriente. La medición del voltaje se realizó en un espacio de tiempo de 10 minutos, con el fin de obtener una baja fluctuación de los valores producto del cambio de temperatura en las películas inducido por la corriente aplicada. Se graficó el voltaje en función de la corriente, obteniéndose un comportamiento lineal, correspondiente a lo descrito con la ecuación 2.1, a partir de lo cual, mediante un ajuste lineal, se obtuvo R_s para cada muestra.



Capítulo 3

Resultados

3.1. Microestructura

Resultados de DRX en modo θ - θ

A partir de las mediciones de DRX en modo θ - θ se obtuvieron los difractogramas que se muestran en las figuras 3.1 y 3.2. En estos difractogramas se observa que en todos los grupos de muestras hay un crecimiento del cobre en la dirección preferencial (111), esto implica que proporcionalmente los dominios con esta orientación componen el mayor volumen de muestra. Además se observa que las intensidades correspondientes a los planos (220) son muy débiles, y en el análisis se determinó que estas señales son inconmensurables, debido a que su intensidad es comparable al cambio de intensidad del ruido, el cual contribuye de forma sistemática a todas las mediciones. Además se determinó que las señales de los planos (200), (311) y (222) del cobre son conmensurables, y fueron consideradas en el análisis del factor de textura.

Las películas de cobre de 50 nm de espesor crecidas sobre mica con distintas tasas de deposición, entre 1 y 30 nm/min, fueron medidas sólo en el rango en 2θ del pico (111) del cobre, con el objetivo de estimar el tamaño de cristalito.

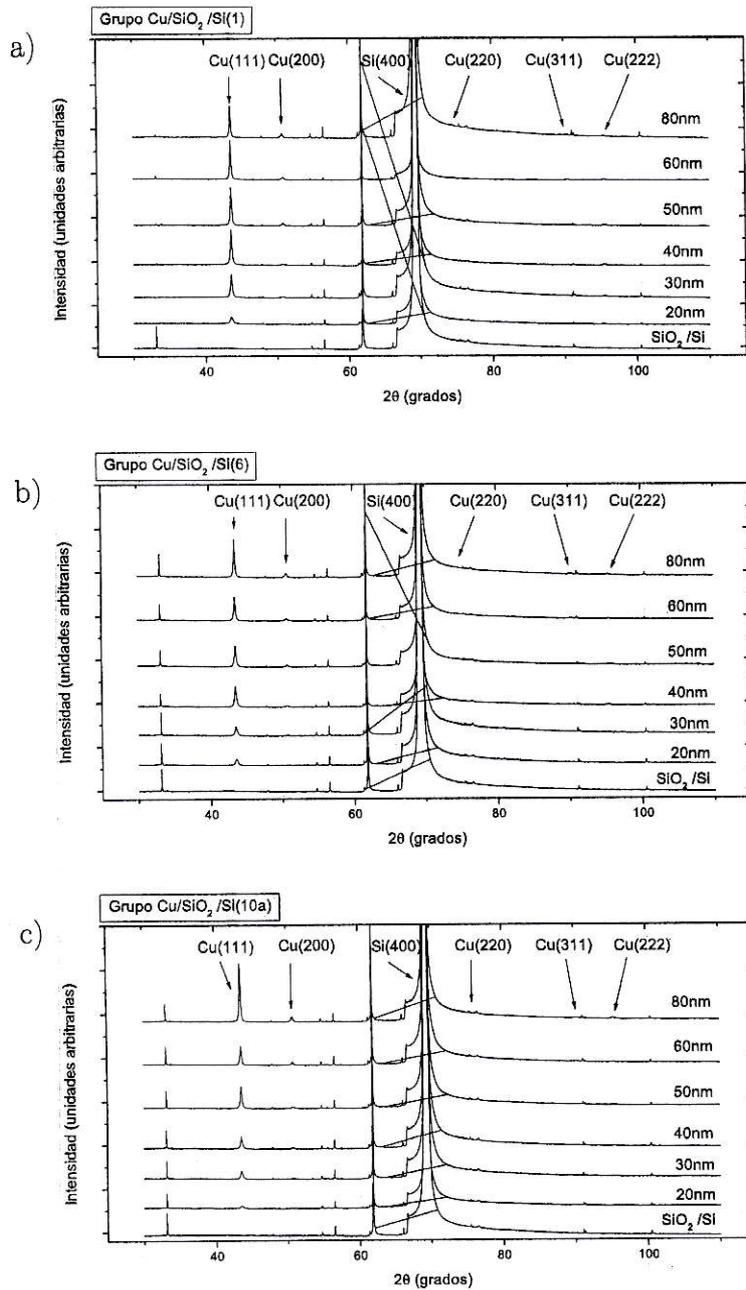


Figura 3.1: Difractograma de rayos X en modo θ - θ de los grupos: a) Cu/SiO₂/Si(1), b) Cu/SiO₂/Si(6) y c) Cu/SiO₂/Si(10a).

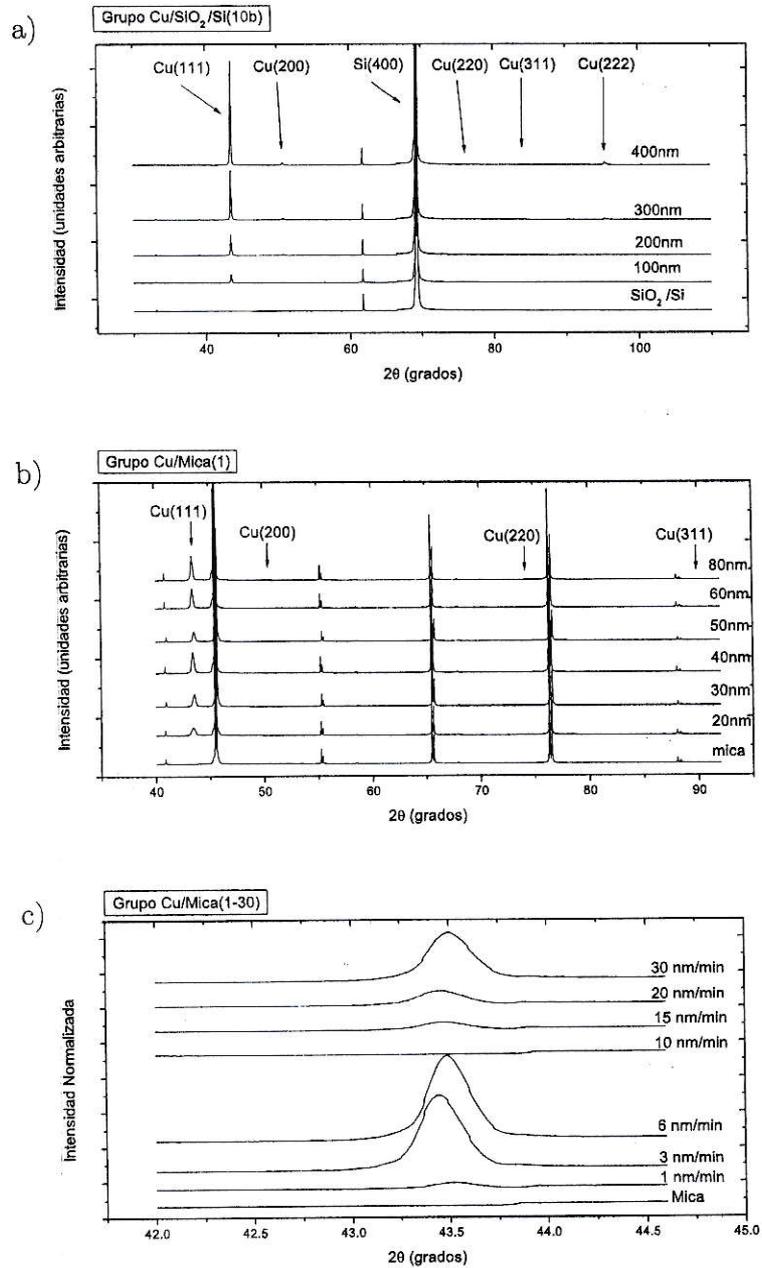


Figura 3.2: Difractograma de rayos X en modo θ - θ de los grupos: a) Cu/SiO₂/Si(10b), b) Cu/Mica(1) y c) Cu/Mica(1-30).

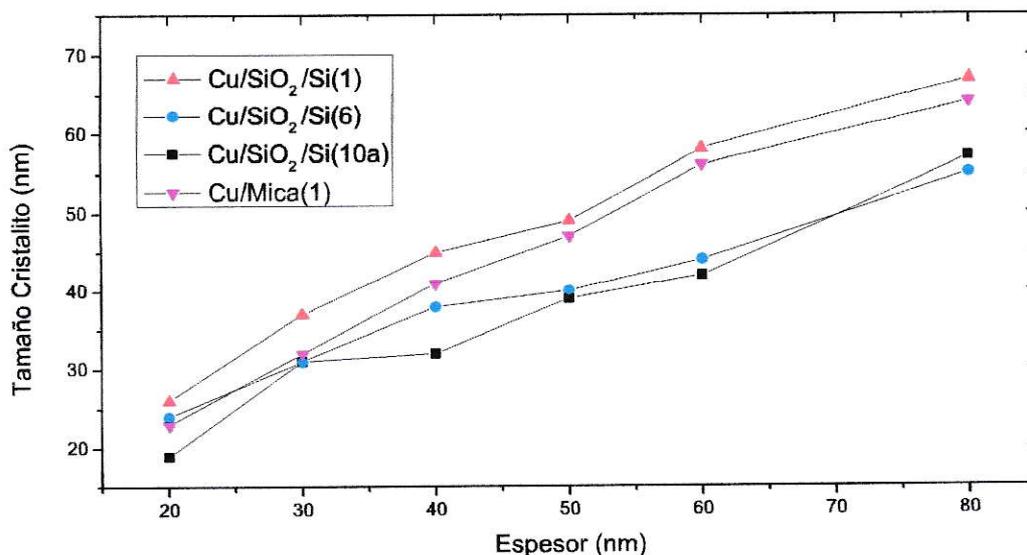


Figura 3.3: Tamaño de cristalito con orientación (111), estimado a partir del ancho a media altura de los picos (111) de los difractogramas de los grupos Cu/SiO₂/Si(1), Cu/SiO₂/Si(6), Cu/SiO₂/Si(10a) y Cu/Mica(1).

Sobre los picos (111) de los difractogramas de las figuras 3.1a, 3.1b, 3.1c y 3.2b, se ajustaron curvas Pseudo Voigt y se extrajo el valor del ancho integral de cada una de ellos, y se estimó el tamaño de cristalito con orientación (111) utilizando la ecuación 1.4, donde los centroides de los picos se extrajeron de este mismo ajuste. El tamaño de cristalito en función del espesor de las películas de estos grupos se muestra en la figura 3.3, donde se observa una relación lineal entre esta magnitud y el espesor de las películas. Como el tamaño de cristalito obtenido con este análisis es una estimación, no es posible determinar diferencias de estos valores relacionados con los sustratos ni con la tasa de deposición de las películas, pero sí se observa que todos exhiben la misma tendencia.

El mismo análisis se realizó en los difractogramas de las figuras 3.1c y 3.2a, se estimó el tamaño de cristalito con orientación (111), lo cual se muestra en la

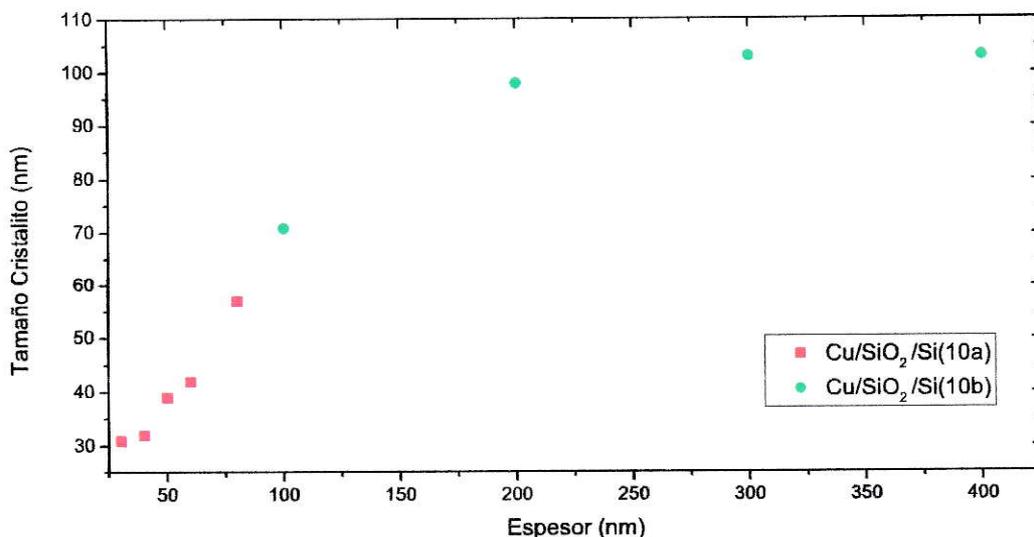


Figura 3.4: Tamaño de cristalito con orientación (111), estimado a partir del ancho a media altura de los picos (111) de los difractogramas de los grupos Cu/SiO₂/Si(10a) y Cu/SiO₂/Si(10b).

figura 3.4. En este gráfico se observa una tendencia lineal del tamaño de cristalito en función del espesor hasta los 100 nm de espesor, sobre este valor la tendencia cambia, alcanzando un valor de saturación aproximadamente de 100 nm.

También se estimó el tamaño de cristalito con orientación (111) de las películas crecidas sobre mica a partir de los difractogramas de la figura 3.2c, con distintas tasas de deposición, tales resultados se muestran en la figura 3.5. En este gráfico se observa una tendencia no monótona de la relación entre el tamaño de cristalito y la tasa de deposición. Se observa un máximo del tamaño de cristalito para éstas películas de 50 nm de espesor, el cual se alcanza con una tasa de deposición de 6 nm/min, luego se observa un mínimo cuando la tasa es de 10 nm/min, y en valores superiores el valor del tamaño de cristalito recupera la tendencia de menores tasas de deposición. Experimentalmente resultó muy difícil controlar la tasa de deposición

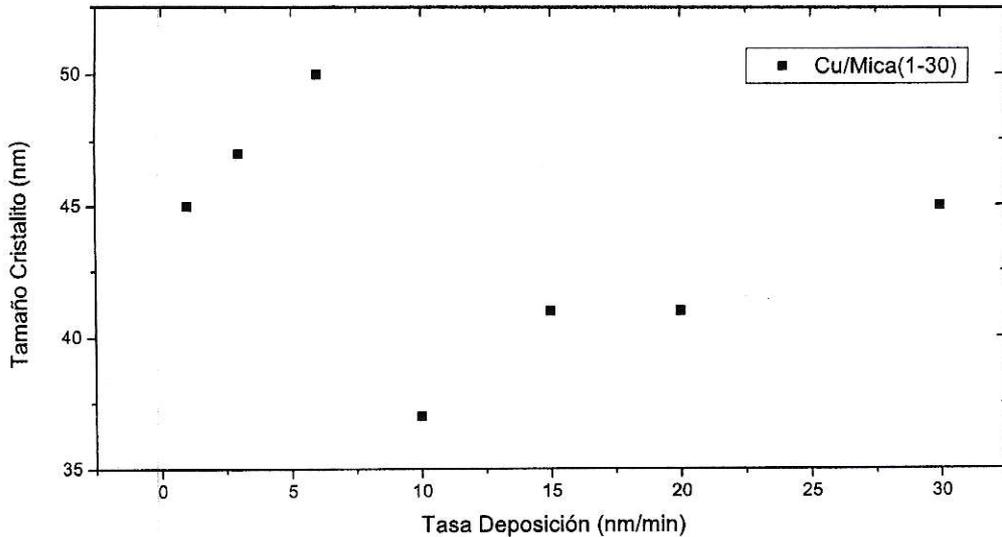


Figura 3.5: Tamaño de cristalito con orientación (111), estimado a partir del ancho a media altura de los picos (111) de los difractogramas del grupo Cu/Mica(1-30).

sobre 15 nm/min, y muy sencillo entre 1 y 10 nm/min, por lo cual se determinó que el método utilizado para crecer las películas permite un buen control del tamaño de las microestructuras cuando la tasa de deposición es menor a 10 nm/min.

Resultados de DRX en mono ω - θ

A partir de las mediciones de DRX en modo ω - θ sobre las muestras de los grupos Cu/SiO₂/Si(1), Cu/SiO₂/Si(6) y Cu/SiO₂/Si(10a) se obtuvieron los difractogramas de las figuras 3.6a, 3.6b y 3.6c respectivamente para cada grupo. Sobre estos difractogramas se intentó realizar ajustes con una curva gaussiana y lorentziana, no lográndose obtener resultados aceptables. Luego, observando las curvas de las películas de bajo recubrimiento, se planteó la hipótesis de que cada curva de los difractogramas es una superposición de dos curvas cuyo centroide se encuentra en el mismo valor de ω . A

partir de esta hipótesis se ajustaron dos curvas Pseudo Voigt superpuestas sobre cada curva de los difractogramas, obteniéndose el centroide y el ancho a media altura. Este tipo de ajuste no se encontró en la literatura, por lo cual no se tienen referencias para comparar los resultados obtenidos. Con este análisis se determinó que las películas exhiben una doble población de dominios, unos altamente orientados en la dirección (111) (alta textura), y otros con una distribución más amplia, o con un ancho a media altura mayor (baja textura), en comparación a aquellos altamente orientados.

En la figuras 3.7 se muestra el ancho a media altura de los difractogramas en modo ω - θ respectivos. Se observa la misma tendencia de los valores de ancho a media altura en función de las películas, relacionados con los dominios (111) con alta textura y baja textura en las muestras de los grupos Cu/SiO₂/Si(1) y Cu/SiO₂/Si(6), sin embargo los resultados del grupo Cu/SiO₂/Si(10a) muestran un cambio en la tendencia hacia mayores recubrimientos.

Resultados de DRX en modo ω - ϕ

A partir de las mediciones de DRX en modo ω - ϕ de los grupos Cu/SiO₂/Si(1), Cu/SiO₂/Si(6) y Cu/SiO₂/Si(10a) se obtuvieron los difractogramas que se muestran en las figuras B.1, B.1 y B.3, respectivamente para cada grupo. En estas figuras es posible observar la doble población de dominios con orientación (111), los de alta textura corresponden a las distribuciones delgadas, y éstas se encuentran sobre una distribución más ancha, correspondiente a los dominios de baja textura. Esto se observa más claramente en los difractogramas de películas de bajo recubrimiento. Además se puede determinar cualitativamente que los planos cristalinos en la orien-

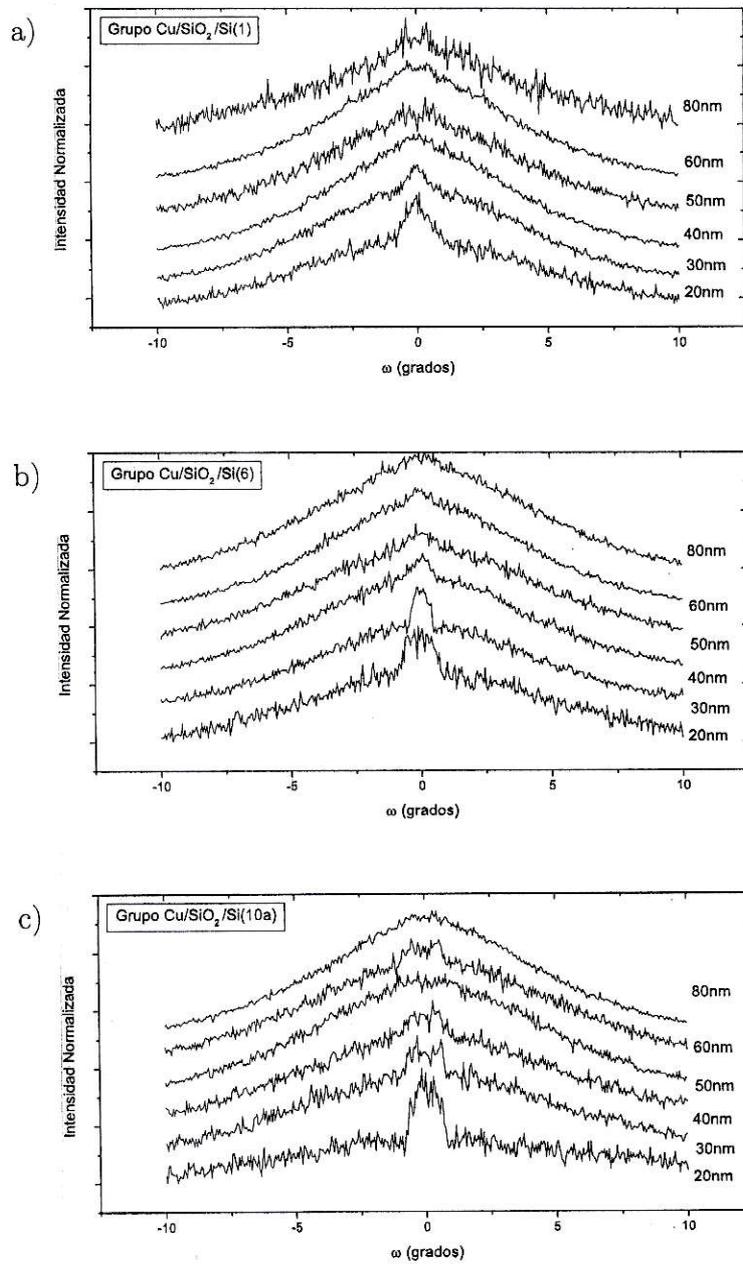


Figura 3.6: Gráficos obtenidos de la medición en modo ω - θ de los grupos: a) Cu/SiO₂/Si(1), b) Cu/SiO₂/Si(6) y c) Cu/SiO₂/Si(10a).

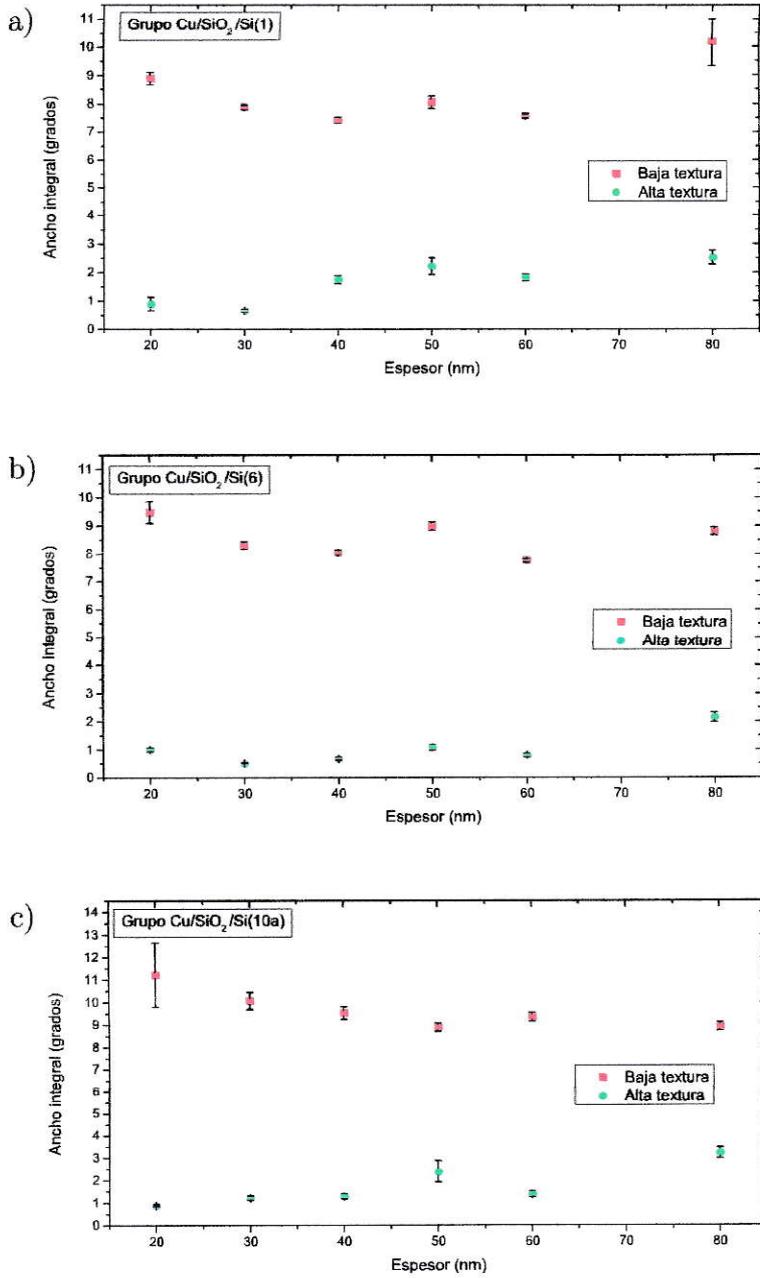


Figura 3.7: Ancho integral de los ajustes aplicados en los difractogramas en modo ω - θ del grupo Cu/SiO₂/Si(1).

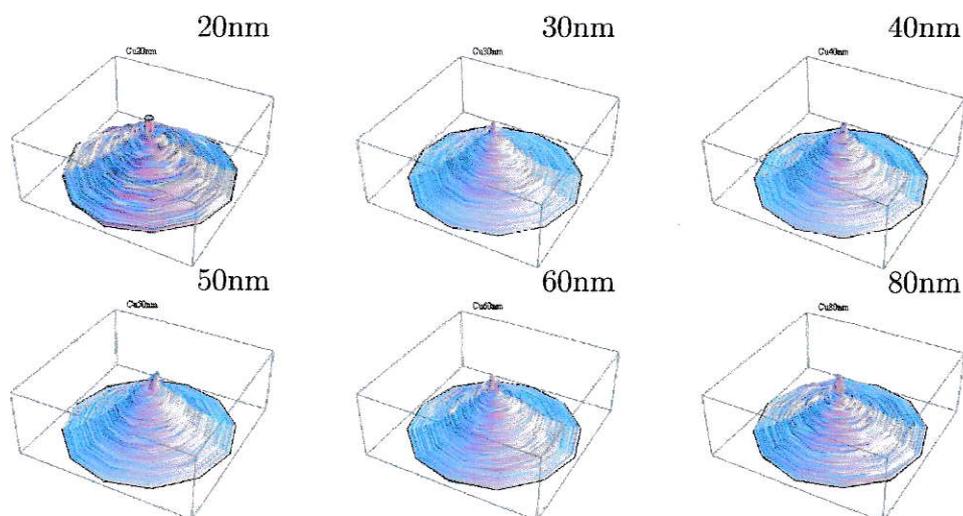


Figura 3.8: Intensidad de las reflexiones de Bragg del grupo de muestras 1 en función de ω y ϕ en torno de $2\theta_{111}$.

tación (111) se distribuyen aproximadamente de forma circular en torno del eje ϕ , lo cual implicaría una isotropía de estos planos mayormente paralelos a la superficie de la muestra. Sin embargo al proyectar estos difractogramas sobre el plano (ω, ϕ) se observa algo distinto. Esta proyección se muestra en las figuras 3.11, 3.11 y 3.13, de forma respectiva para cada grupo.

En las figuras 3.11 a 3.13 se muestra la proyección de las intensidades de la difracción de los planos (111) en función de ω y ϕ ($I(\omega, \phi; 2\theta_{111})$). Se observa una distribución aproximadamente circular de los planos (111) en torno del eje ϕ , sin embargo el centroide de esta distribución, lo cual representa el máximo de intensidad de la difracción de los planos (111), no se encuentra en el origen del plano (ω, ϕ) , el cual es paralelo al plano (x, y) definido como paralelo a la superficie de la muestra. Este hecho experimental implica que los planos (111) que mayormente contribuyen a la difracción de rayos X no son perpendiculares a la superficie de la muestra, lo cual está en contradicción a lo que se encuentra en la literatura.

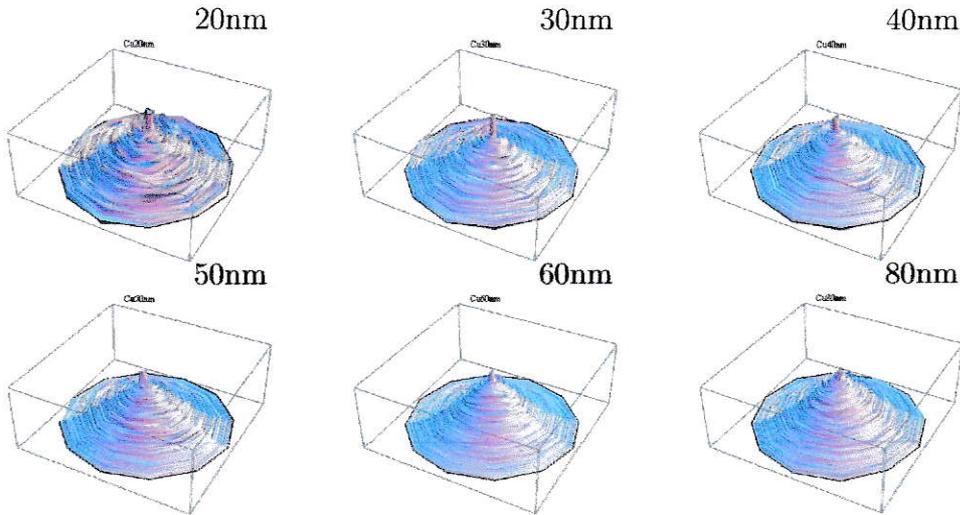


Figura 3.9: Intensidad de las reflexiones de Bragg del grupo de muestras 2 en función de ω y ϕ en torno de $2\theta_{111}$.

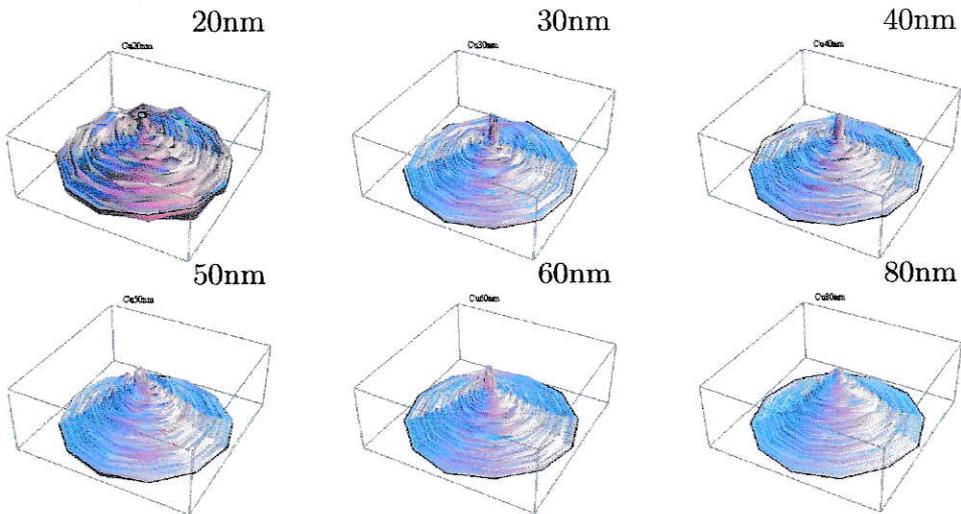


Figura 3.10: Intensidad de las reflexiones de Bragg del grupo de muestras 3 en función de ω y ϕ en torno de $2\theta_{111}$.

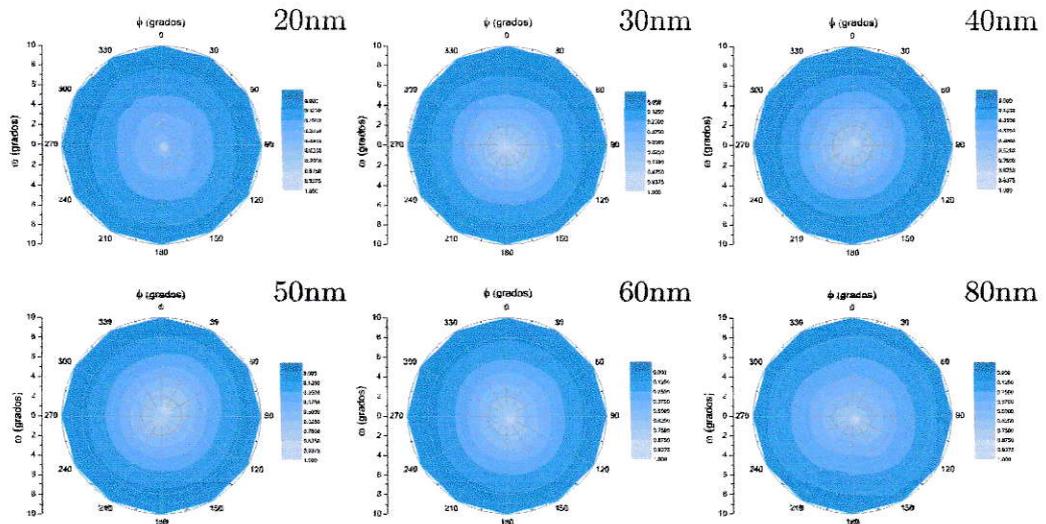


Figura 3.11: Intensidad de las reflexiones de Bragg del pico (111) del grupo Cu/SiO₂/Si(1) en función de ω y ϕ proyectadas en el plano (ω, ϕ) .

Cualitativamente, a partir de las figuras 3.11 a 3.13 se puede estimar que el ángulo que existe entre el vector en dirección (111), perpendicular a los planos (111), y el vector normal al plano de la muestra, es de aproximadamente $0,5^\circ$. Esto implica que la distribución de los planos (111) en torno del eje ϕ no es realmente circular, sino elíptica. Además es posible observar que el máximo de $I(\omega, \phi; 2\theta_{111})$ no depende de (x, y) , pues en todas las películas este máximo se posiciona de forma aleatoria sobre el plano de proyección, es decir, no existe una dirección preferente para la anisotropía en el plano (x, y) .

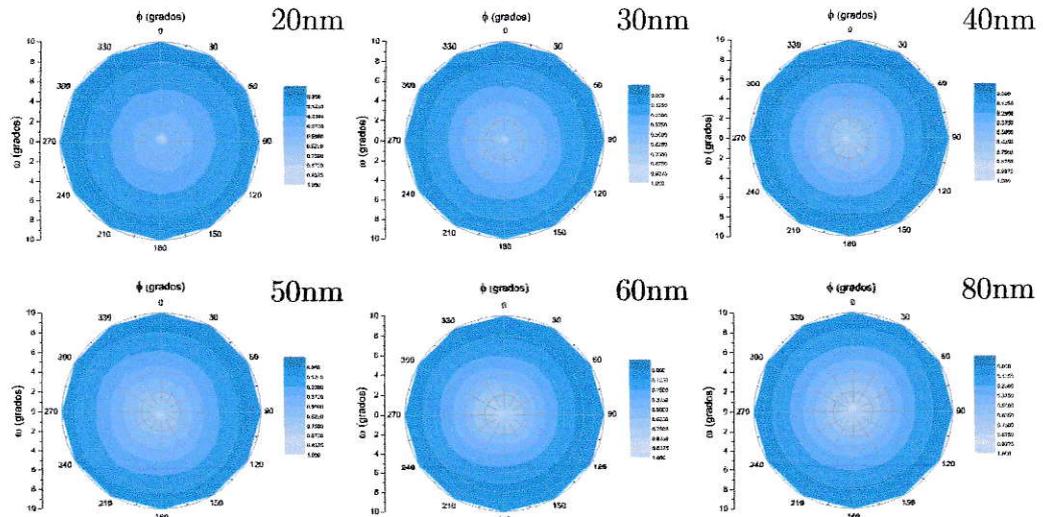


Figura 3.12: Intensidad de las reflexiones de Bragg del pico (111) del grupo Cu/SiO₂/Si(6) en función de ω y ϕ proyectadas en el plano (ω, ϕ) .

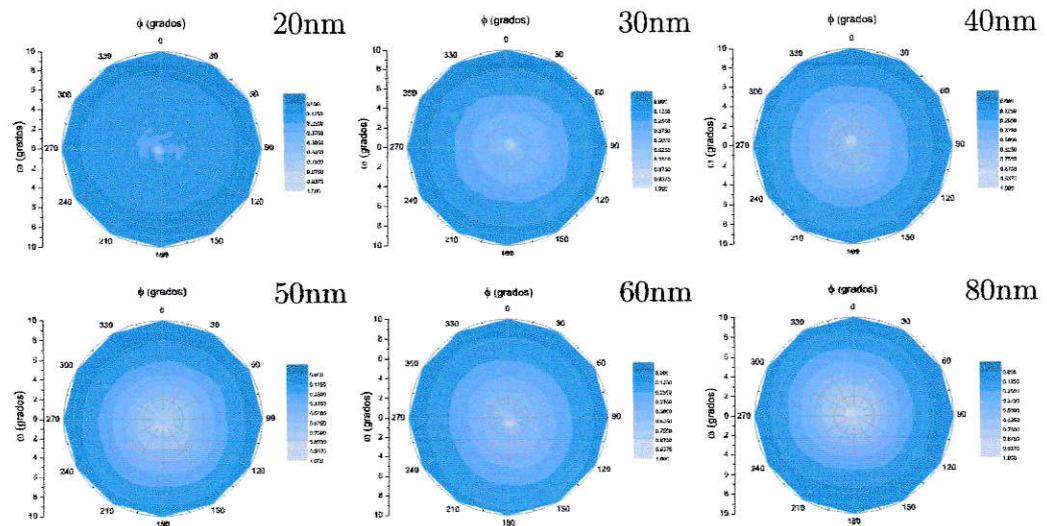


Figura 3.13: Intensidad de las reflexiones de Bragg del pico (111) del grupo Cu/SiO₂/Si(10a) en función de ω y ϕ proyectadas en el plano (ω, ϕ) .

3.2. Morfología

3.2.1. Topografía y Sección Transversal

Resultados de MFA de Cobre depositado en Silicio

De las mediciones de MFA se obtuvieron las imágenes de la figura 3.14, que corresponden a las muestras del grupo Cu/SiO₂/Si(1). En estas imágenes se observa un cambio de la topografía dependiendo del espesor de las películas, y que éstas se componen por estructuras granulares de tamaños de decenas de nanómetros. Éstas estructuras aumentan de tamaño a mayores recubrimientos.

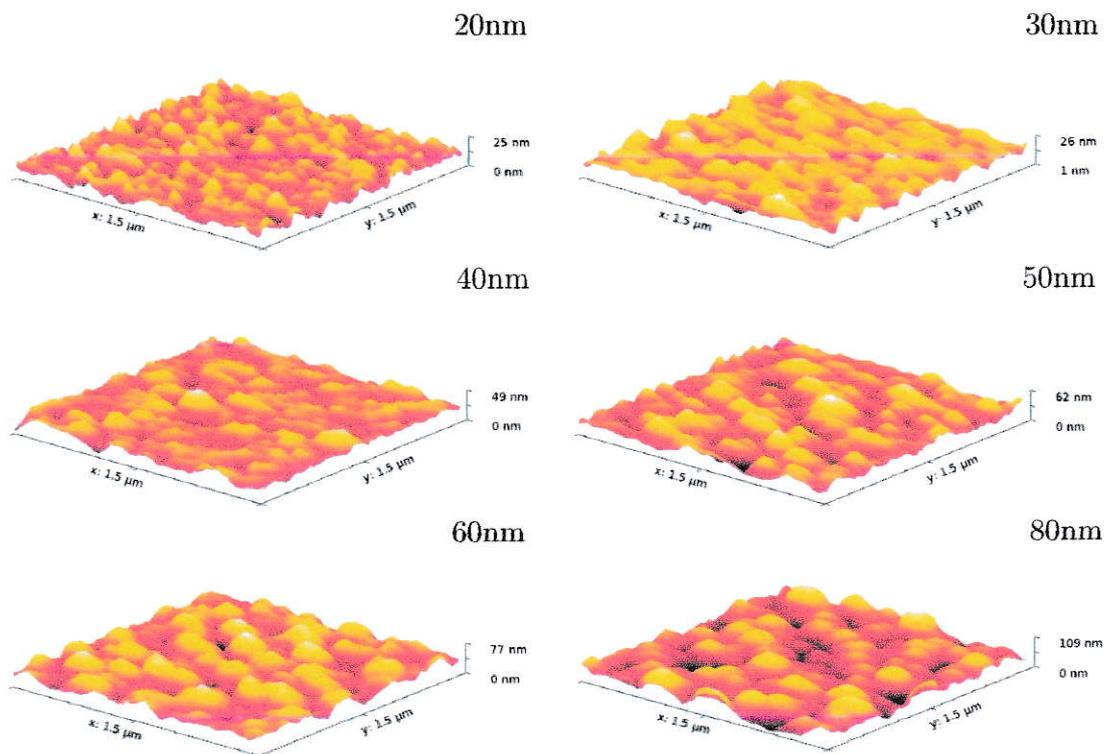


Figura 3.14: Imágenes de la topografía de las muestras del grupo Cu/SiO₂/Si(1), obtenidas mediante MFA.

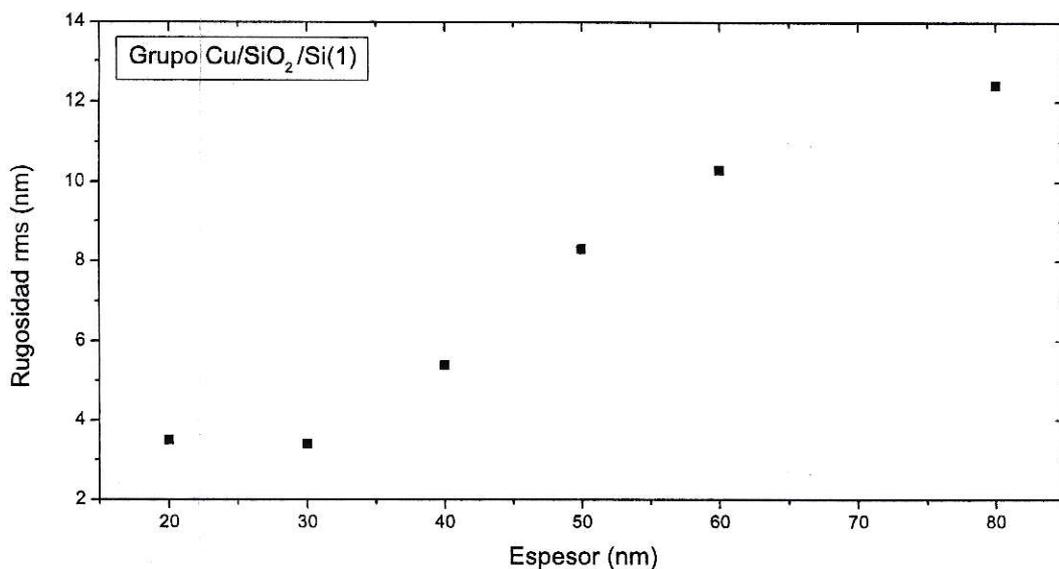


Figura 3.15: Rugosidad RMS en función del espesor de las películas del grupo Cu/SiO₂/Si(1) obtenida a partir de las imágenes de MFA de la figura 3.14.

Mediante el análisis realizado por un programa computacional [24] se obtuvo la rugosidad superficial y el diámetro de grano promedio de estas películas, resultados que se muestran en las figuras 3.15 y 3.16 respectivamente.

En la figura 3.15 se muestra la rugosidad superficial de las películas del grupo Cu/SiO₂/Si(1) en función del espesor, donde se observa una relación monótona creciente, aunque no lineal.

En la figura 3.16 se muestra el diámetro de grano promedio de las películas del grupo Cu/SiO₂/Si(1). Se observa una relación no monótona y creciente, y además el valor del diámetro de grano promedio es comparable al espesor de las películas.

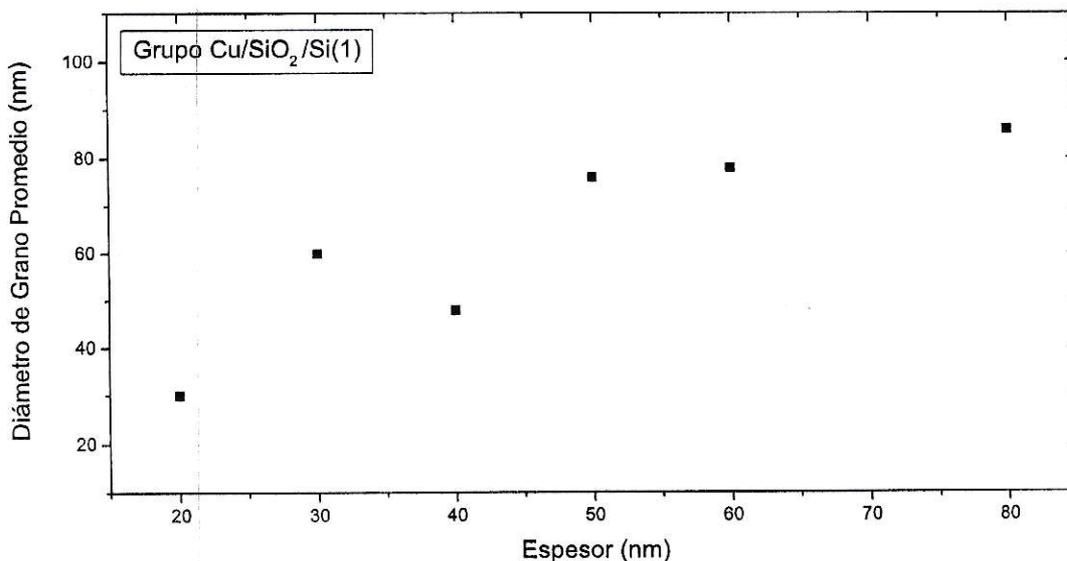


Figura 3.16: Diámetro de grano promedio en función del espesor de las películas del grupo Cu/SiO₂/Si(1) obtenido a partir de las imágenes de MFA de la figura 3.14.

Resultados de MFA de Cobre depositado en Mica

Adicionalmente se obtuvieron imágenes de MFA de las películas de cobre depositadas sobre mica, las que se muestran en la figura 3.17. Se observa un cambio de la topografía de las películas dependiente de su espesor y de la tasa de deposición con la cual ellas fueron fabricadas. También se realizó un análisis mediante un programa computacional para obtener la rugosidad superficial, lo que se muestra en la figura 3.18, donde se observa un comportamiento no monótono de esta magnitud en función del espesor para las películas depositadas con una tasa de 1 nm/min. Los resultados son comparables a los de las películas depositadas con una tasa de 10 nm/min, en sus valores y en la tendencia.

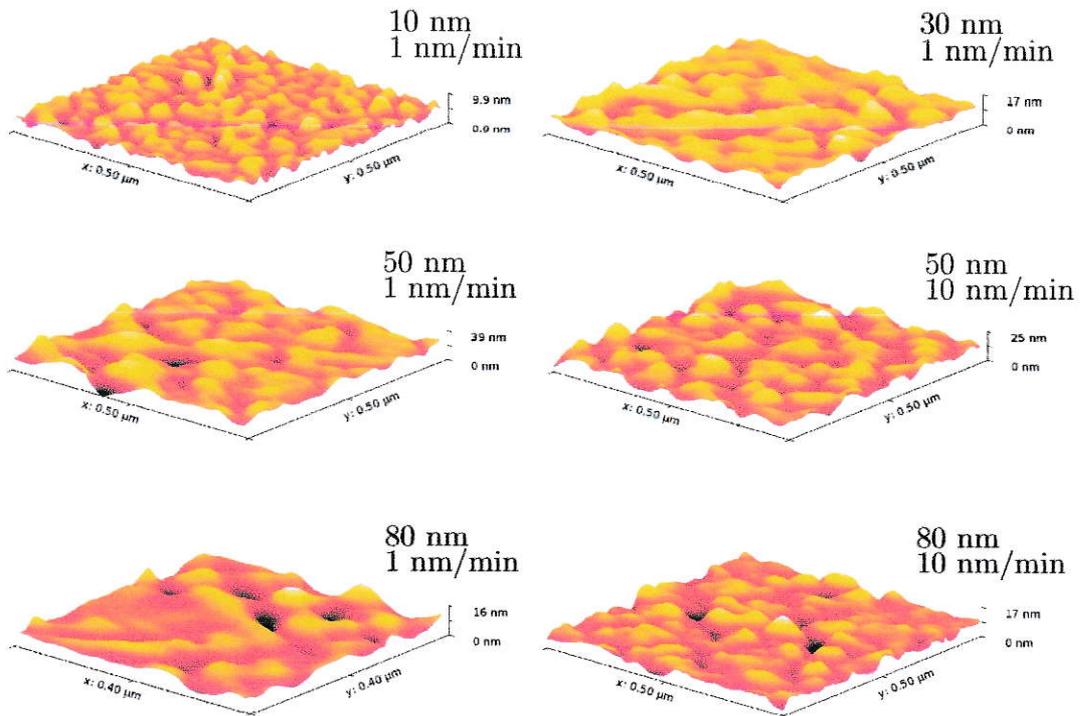


Figura 3.17: Imágenes de MFA de la topografía de películas de cobre de 10, 30, 50 y 80 nm de espesor depositadas sobre mica con tasas de crecimiento de 1 y 10 nm/min.

Resultados de MEB de Cobre depositado sobre Silicio

En la figura 3.19 se muestran imágenes obtenidas mediante MEB de las películas de cobre de 80 nm de espesor depositadas sobre SiO_2/Si con tasas de crecimiento de 1 y 10 nm/min. Se observa un fuerte cambio en la morfología de la superficie para distintas tasas de deposición, la película depositada con una tasa de 1 nm/min exhibe una superficie rugosa e irregular, con estructuras indefinidas en su geometría, en comparación a la película depositada con una tasa de 10 nm/min, la cual exhibe una superficie regular y además es posible identificar nanoestructuras que conforman la muestra.

Las mismas películas fueron manualmente seccionadas e insertadas en el microscopio

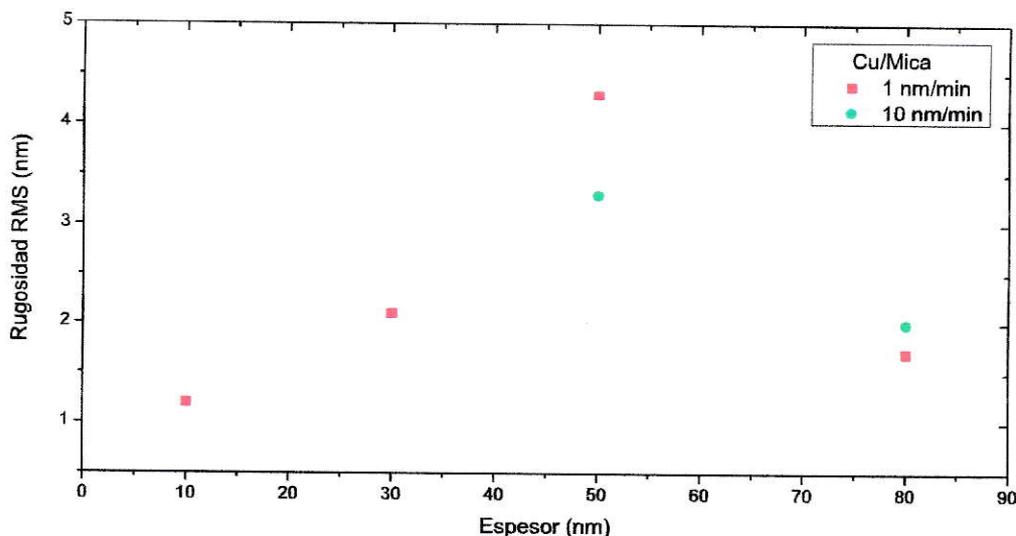


Figura 3.18: Rugosidad RMS en función del espesor de las películas de Cu/Mica obtenida a partir de las imágenes de MFA mostradas en la figura 3.17

pio para la observación con alta resolución de la sección transversal, estos resultados se muestran en la figura 3.20. En estas imágenes se observa con mejor claridad la irregularidad de la película depositada con una tasa de 1 nm/min (a), mientras que la película depositada con una tasa de 10 nm/min exhibe una superficie menos rugosa y regular.

En estas mediciones se han calculado, mediante un programa computacional, algunas distancias de las estructuras presentes, lo cual se muestra en la figura 3.21. A partir de estos resultados se determinó que el espesor nominal observado mediante el uso de un cristal de cuarzo, inserto en el sistema de deposición física en fase vapor, mantiene una buena correspondencia con lo observado mediante MEB. Además fue posible estimar el espesor de la capa de óxido formada sobre la superficie de la muestra depositada con una tasa de 10 nm/min, aproximadamente de 5,8 nm. Esto no fue posible realizarlo en la película depositada con una tasa de 1 nm/min debido

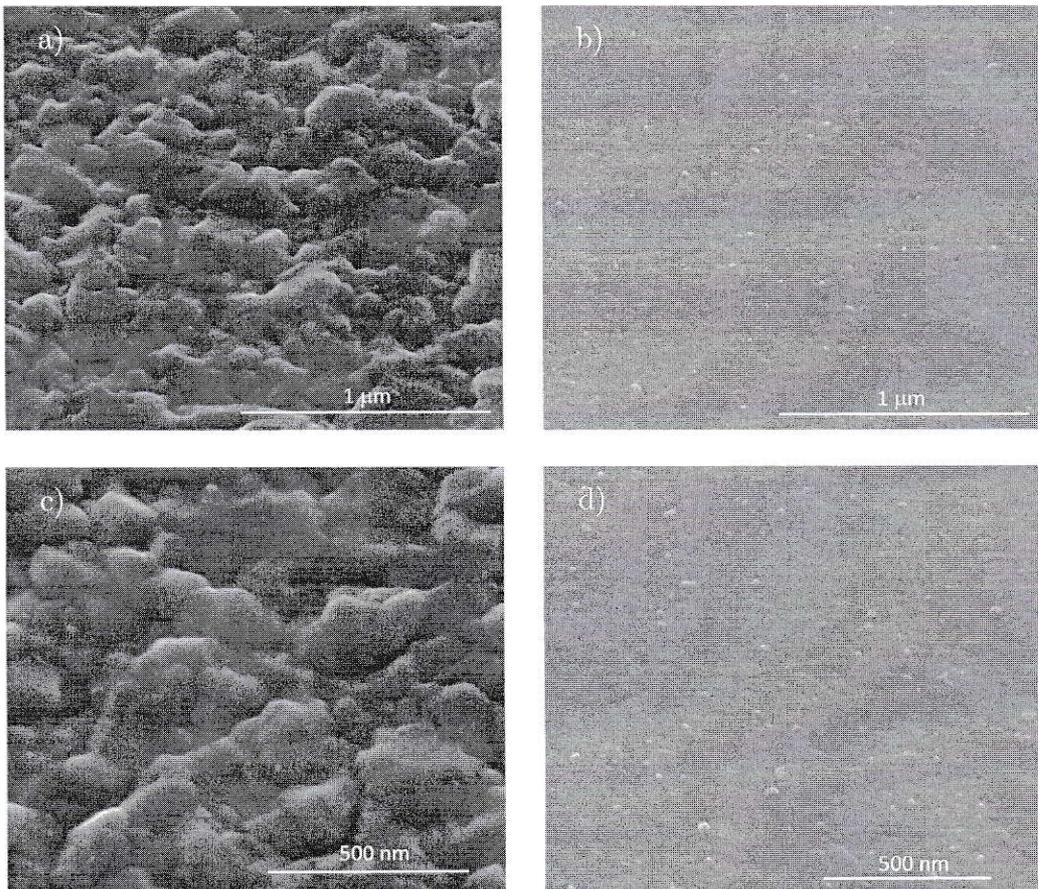


Figura 3.19: Micrografías MEB de películas de cobre de 80 nm de espesor nominal depositada sobre SiO_2/Si con tasas de crecimiento de a) y c) 1 nm/min, b) y d) 10 nm/min.

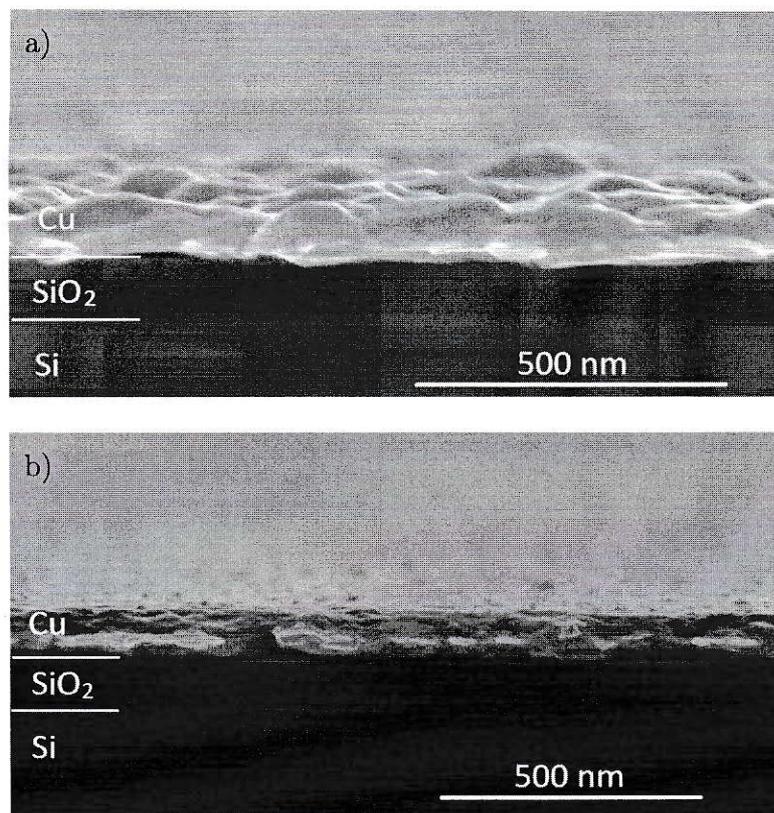


Figura 3.20: Micrografías MEB de alta resolución de la sección transversal de películas de cobre de 80 nm de espesor nominal depositadas sobre SiO₂/Si con tasas de crecimiento de a) 1 nm/min y b) 10 nm/min.

a la alta irregularidad de su superficie.

Resultados de MEB de Cobre depositado sobre Mica

También se realizaron observaciones de MEB de películas de cobre depositadas sobre mica, lo cual se muestra en la figura 3.22. Estas películas fueron recubiertas con dodecanetiol para inhibir la oxidación por la interacción con el aire. En estas imágenes se observa la sección transversal de las películas de distintos espesores,

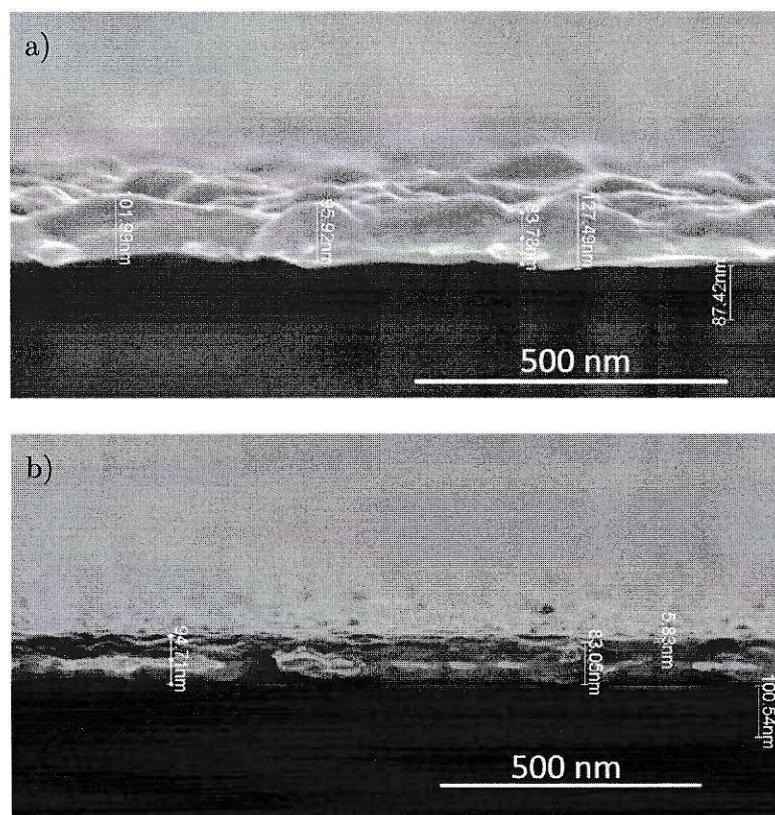


Figura 3.21: Micrografías MEB de la figura 3.20 donde se identifican espesores observados, además de la estimación del espesor de la capa de óxido en b) de la película depositada con una tasa de crecimiento de 10 nm/min.

todas exhiben una superficie muy regular y con baja rugosidad en comparación a la película depositada sobre silicio con una tasa de 1 nm/min, que se muestra en la figura 3.21 a). También se observa una buena correspondencia entre los espesores nominales y lo observado mediante MEB. Además se observa una geometría bien definida de las estructuras que conforman a la muestra, e incluso fue posible estimar el ángulo de las facetas de truncamiento de las estructuras granulares.

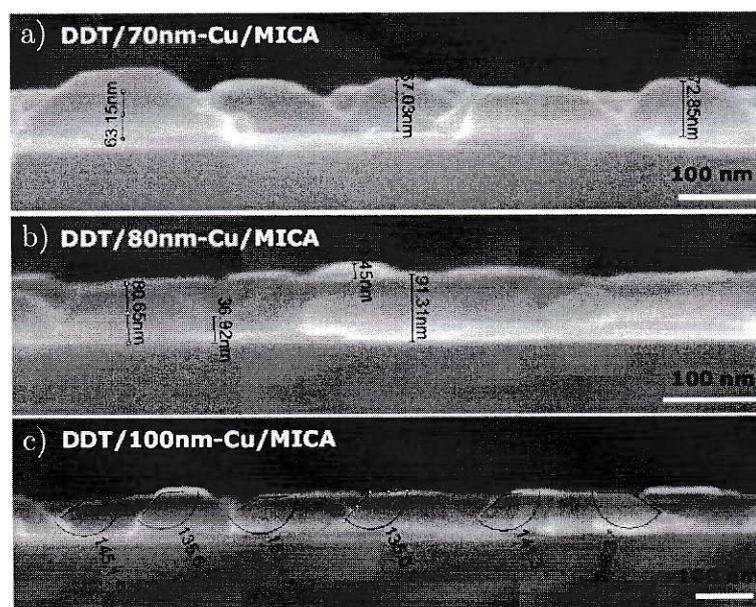


Figura 3.22: Micrografías MEB de alta resolución de la sección transversal de películas de Cu depositadas sobre Mica y recubiertas con dodecanetiol (DDT) para inhibir la oxidación de la superficie.

3.3. Evaluación de la Oxidación

En la figura 3.23a se muestra el espectro de fotoelectrones emitidos por una película de cobre depositada sobre mica. La medición se realizó manteniendo las condiciones ambientales de la evaporación. Se observan las señales correspondientes al cobre principalmente, y una baja señal de oxígeno 1s. Luego de realizada esta medición la película fue expuesta al ambiente del laboratorio, y posteriormente fue insertada y se midió el espectro de fotoelectrones, lo cual se muestra en la figura 3.23b. Se observa un fuerte aumento de la señal del oxígeno 1s, y además se observa un aumento de la señal del carbono 1s. Lo mismo ocurre en películas de cobre depositadas sobre silicio, como se muestra en la figura 3.24. Las señales detectadas con este método corresponden a los primeros 10 nm de la superficie de las películas, por lo cual los resultados son independientes del sustrato y del espesor de las películas.

En la figura 3.25 se muestra un espectro de fotoelectrones de alta resolución de las señales Cu $2p_{1/2}$ y Cu $2p_{3/2}$, manteniendo las condiciones ambientales de la evaporación, graficado con línea segmentada, y después de la exposición al aire, graficado con línea continua. Se observa un ensanchamiento hacia energías de ligadura de mayor valor de la señal Cu $2p_{3/2}$, lo cual se atribuye a señales de cobre en estados de oxidación +1 y +2, además se observa la aparición de un *Shake Up* entre los picos Cu $2p_{1/2}$ y Cu $2p_{3/2}$, lo cual es característico del espectro del cobre en estados de oxidación +1 o +2.

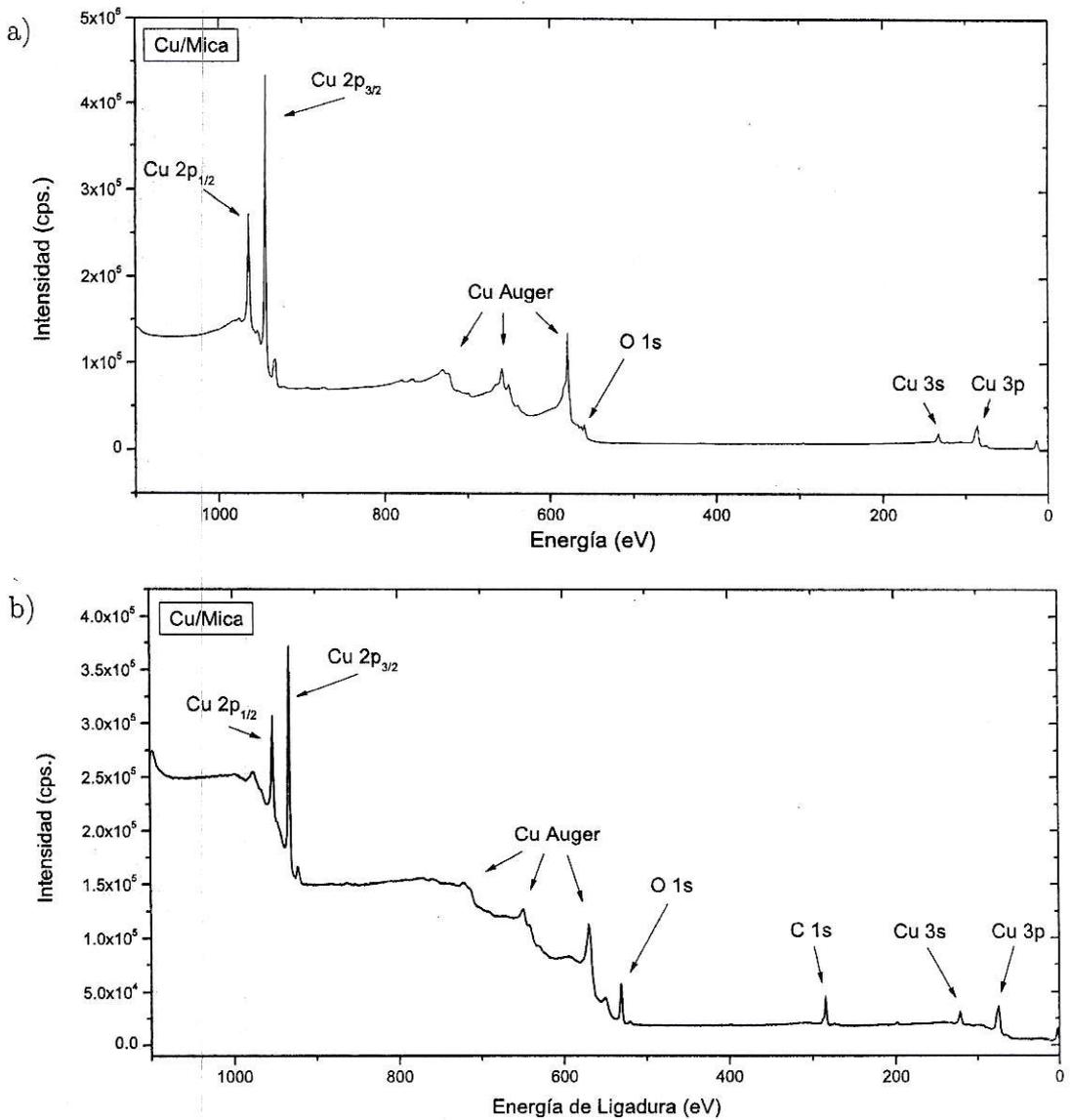


Figura 3.23: Espectro de fotoelectrones de: a) Cu/Mica inmediatamente luego de ser depositado y en condiciones de alto vacío, b) Cu/Mica luego de ser expuesto al ambiente.

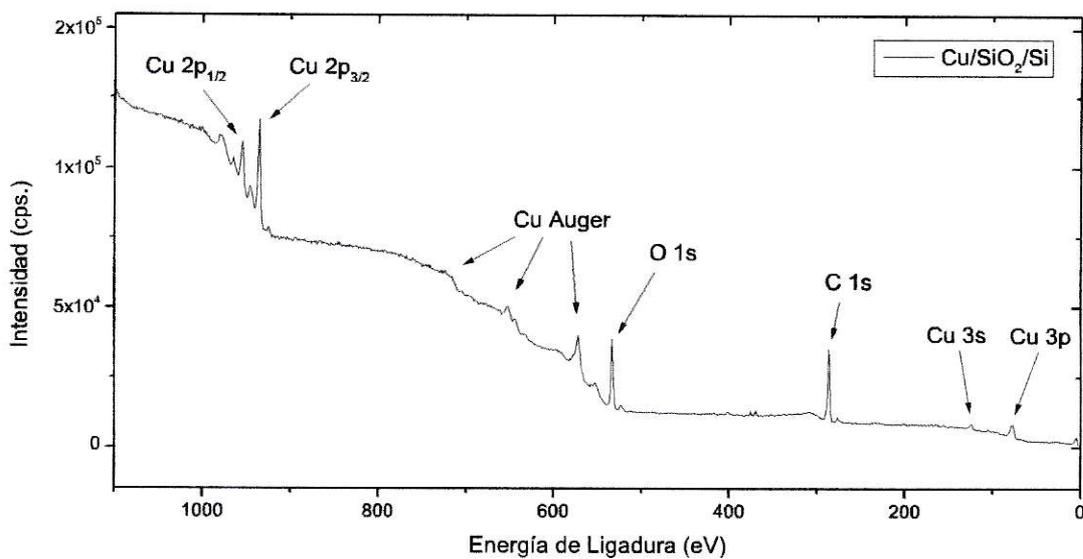


Figura 3.24: Espectro de fotoelectrones de Cu/SiO₂/Si después la exposición al ambiente.

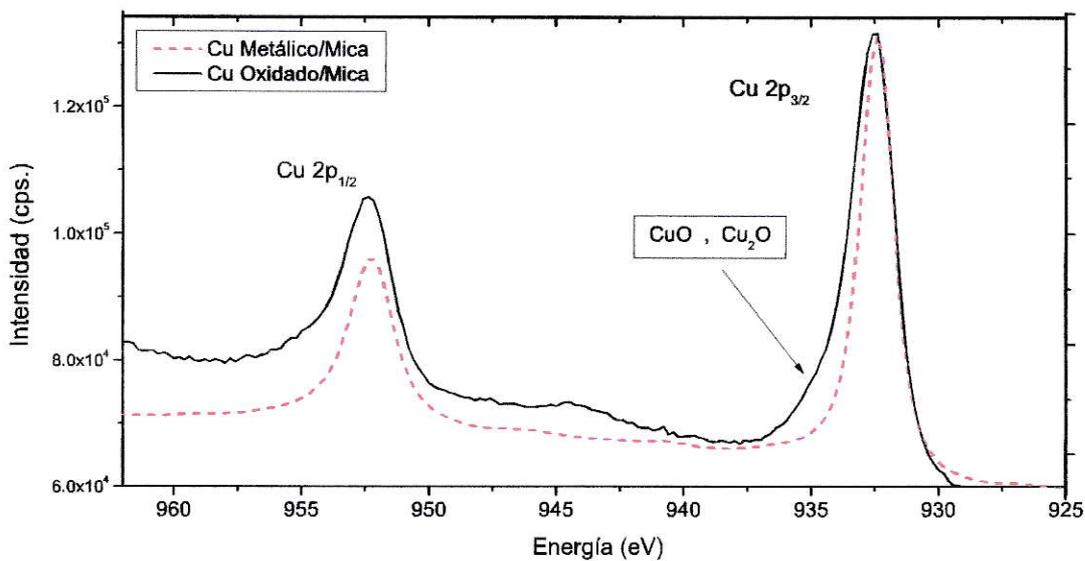


Figura 3.25: Espectro de fotoelectrones de Cu/Mica de las señales Cu 2p_{1/2} y Cu 2p_{3/2}, inmediatamente después de la deposición (línea segmentada) y después de ser expuesto al ambiente (línea continua).

3.4. Resistencia Eléctrica

Las mediciones de resistencia eléctrica de superficie fueron realizadas sobre los grupos de muestras Cu/SiO₂/Si(1), Cu/SiO₂/Si(6) y Cu/SiO₂/Si(10a), lo cual se muestra en la figura 3.26. Se observa un comportamiento lineal del voltaje medido en función de la corriente aplicada, por lo cual las películas exhiben características óhmicas en el rango de corriente utilizado. Sobre cada gráfico de voltaje en función de la corriente se realizó un ajuste lineal y se extrajo el valor de la resistencia de superficie a partir de la ecuación 2.1, lo cual se muestra en la figura 3.27.

En la figura 3.27 se muestra la resistencia de superficie R_s en función del espesor de las películas. La única película no conductora fue la de espesor 20 nm, depositada sobre silicio con una tasa de crecimiento de 1 nm/min. En esta figura se observa un fuerte aumento de la resistencia para espesores de 20 nm, sobre este valor, la resistencia de superficie mantiene un valor aproximadamente constante en función del espesor de las películas.

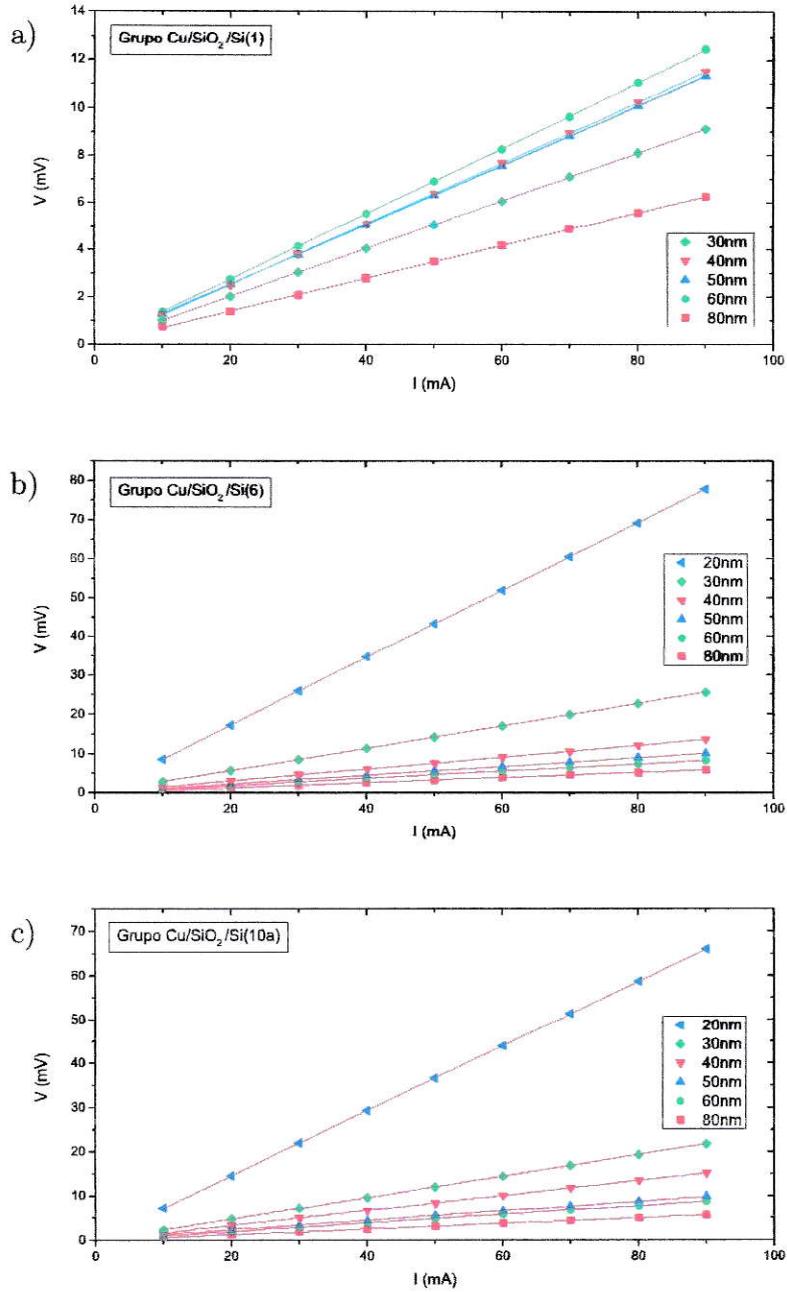


Figura 3.26: Voltaje en función de la corriente aplicada en los grupos: a) Cu/SiO₂/Si(1), b) Cu/SiO₂/Si(6) y c) Cu/SiO₂/Si(10a).

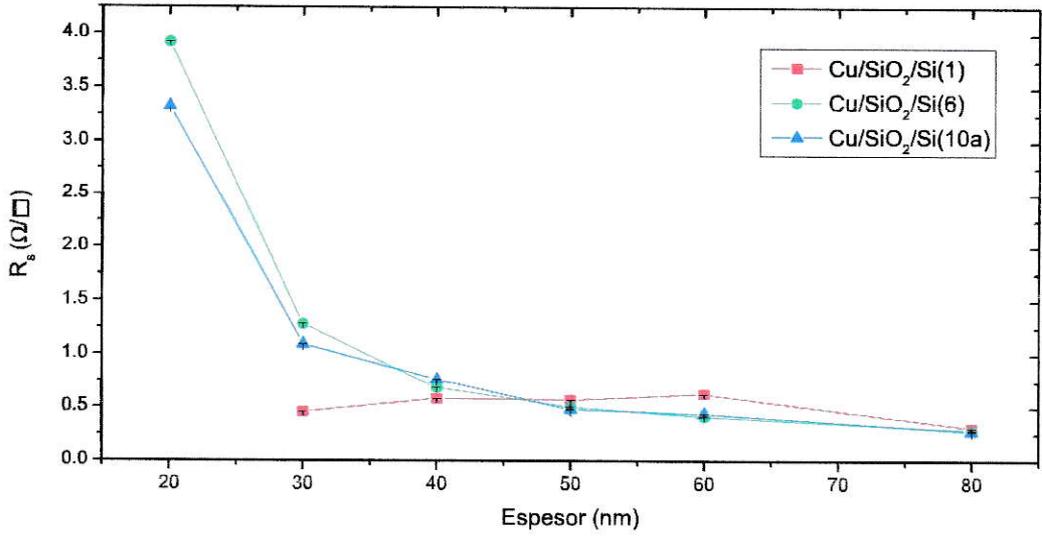


Figura 3.27: Resistencia de superficie en función del espesor de las películas de los grupos Cu/SiO₂/Si(1), Cu/SiO₂/Si(6) y Cu/SiO₂/Si(10a).

Capítulo 4

Discusión y Análisis de Resultados

4.1. Discusión de los Resultados

Microestructura y Morfología

Se evidencia que las películas de cobre crecen preferencialmente en la dirección (111), lo cual se observa en los difractogramas en modo θ - θ . A partir de estos difractogramas fue posible cuantificar la fracción de volumen orientado en la dirección preferencial (111) de cada muestra de los grupos Cu/SiO₂/Si(1), Cu/SiO₂/Si(6) y Cu/SiO₂/Si(10a) mediante el cálculo del factor de Lotgering, lo cual se muestra en la figura 4.1. En esta figura se observa una tendencia no monótona y decreciente del factor de textura (factor de Lotgering) en función del espesor de las películas, y además el comportamiento es distinto para cada tasa de deposición utilizada. Las películas fabricadas con 1 nm/min muestran un aumento del factor de textura en el rango de 20 a 40 nm de espesor, mientras que en este mismo rango, las películas fabricadas con 6 y 10 nm/min muestran una disminución del factor de textura. Sobre 40 nm de espesor, las películas del grupo Cu/SiO₂/Si(1) muestran un cambio en la tendencia de la textura, ésta disminuye al aumentar el espesor de las películas, mientras que las películas de los otros dos grupos, muestran un leve aumento de la

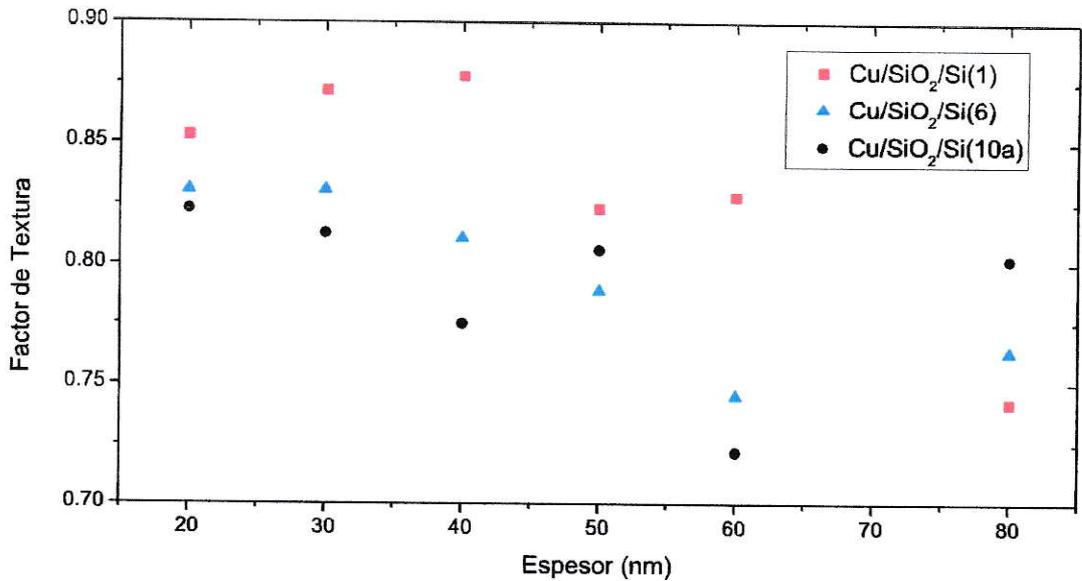


Figura 4.1: Factor de Lotgering en función del espesor de las películas de los grupos Cu/SiO₂/Si(1), Cu/SiO₂/Si(6) y Cu/SiO₂/Si(10a).

textura al aumentar el espesor de 60 a 80 nm. Si bien el factor de textura es un indicador de la fracción de volumen de las muestras orientado en esta dirección, es necesario determinar la distribución de las orientaciones en el entorno de la dirección preferencial, y en el entorno del eje normal a la superficie de las películas.

La distribución de las orientaciones de los dominios con dirección de crecimiento preferencial (111), en torno del eje normal a la superficie de la muestra, se espera que sea circular, sin embargo los resultados de DRX en modo ω - ϕ mostraron una distribución no circular, cuyo máximo de intensidad se encuentra fuera del eje normal a la superficie de las muestras. Se planteó la hipótesis de que la distribución fuera elíptica, con el máximo de intensidad en uno de los focos de la elipse, lo cual se ha llevado a cabo mediante un análisis cualitativo de los difractogramas de las figuras 3.11 a 3.13. Para de asegurar que estos resultados no forman parte de un error de la medición, se fijó el área radiada con el uso de aperturas de rendija variables, a la

forma en la inmediata exposición al aire y no presenta una mayor evolución a temperatura ambiente. Los espectros de fotoelectrones corresponden a emisiones de la parte superficial de la muestra, pues los rayos X penetran aproximadamente 10 nm en el eje normal a la superficie, por lo cual no se evidencia una dependencia de la formación de óxido con el sustrato ni con el espesor de las películas.

Resistencia de Superficie y Microestructura

En la figura 4.2 se muestra la tendencia de la resistencia de superficie y del ancho a media altura de los difractogramas en modo ω - θ del grupo de muestras Cu/SiO₂/Si(1) en función del espesor de las películas. Se observa una directa relación entre estas magnitudes, a partir de lo cual se establece que existe una dependencia de la resistencia de superficie con la textura de las películas. Además se observa que las fluctuaciones de los valores de ambas magnitudes en cuestión, en función del espesor, son un reflejo entre ellas en la dirección vertical: cuando la textura disminuye, la resistencia aumenta, y lo mismo ocurre al revés. Este comportamiento no es tan evidente en el tamaño de grano promedio cuando se compara con la resistencia de superficie, como se muestra en la figura 4.3.

La resistencia de superficie, así como mantiene directa relación con el ancho a media altura de los picos de difracción en modo ω - θ , también lo hace con el factor de textura, lo cual se muestra en la figura 4.4. Se evidencia que las condiciones óptimas de resistencia eléctrica y textura cristalina se encuentran en la película de espesor 30 nm, pues se tiene una baja resistencia en comparación a los valores obtenidos en el rango de espesores estudiado, y la textura exhibe el más alto valor en este rango.

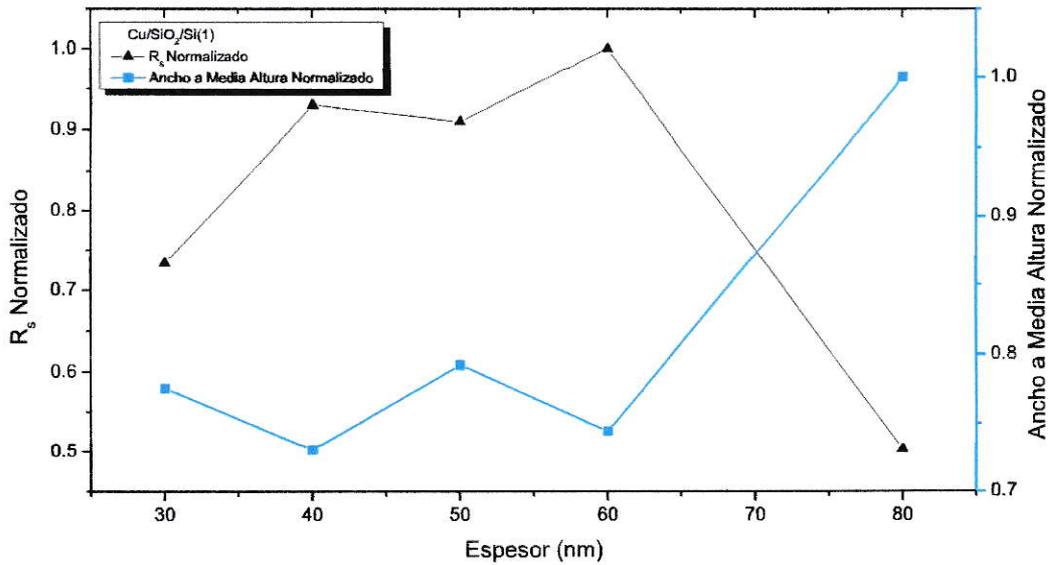


Figura 4.2: Resistencia de Superficie y ancho a media altura de los difractogramas en modo ω - θ del grupo Cu/SiO₂/Si(1) en función del espesor de las películas.

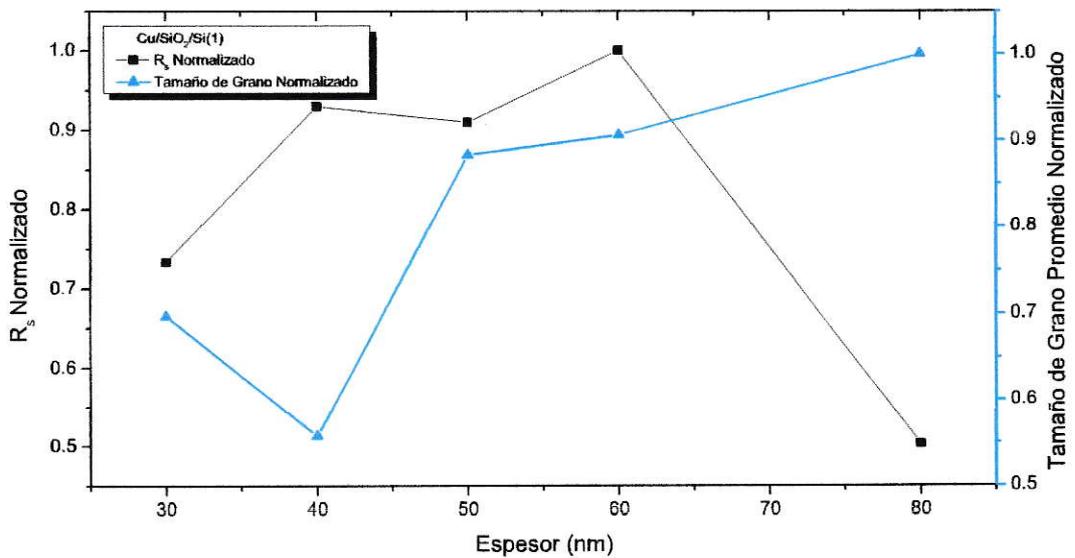


Figura 4.3: Resistencia de Superficie y Tamaño de Grano Promedio del grupo Cu/SiO₂/Si(1) en función del espesor de las películas.

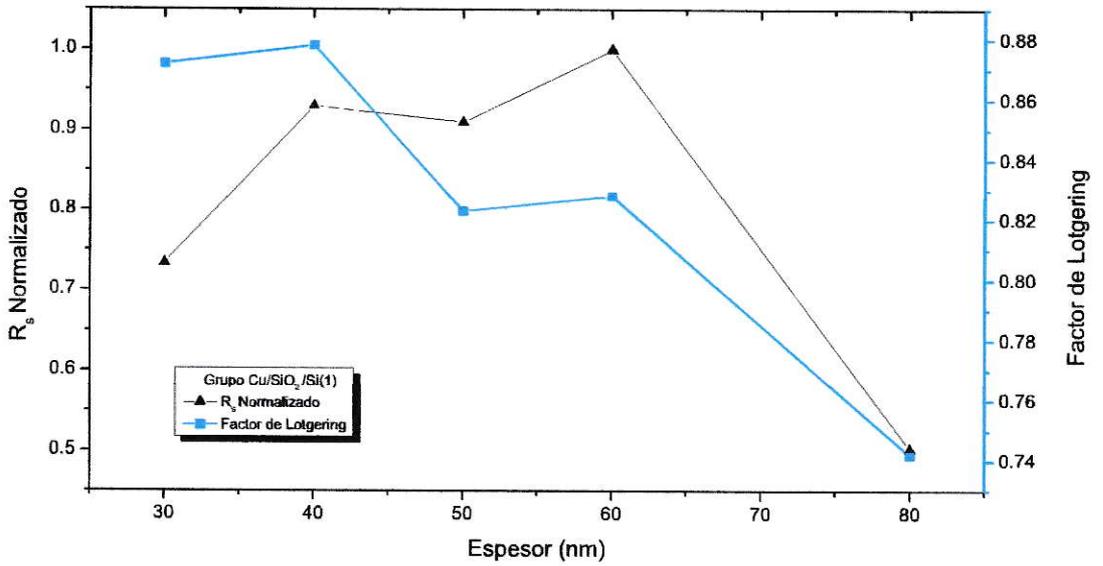


Figura 4.4: Resistencia de Superficie y factor de Lotgering del grupo Cu/SiO₂/Si(1) en función del espesor de las películas.

al valor de la tasa de deposición teniéndose una incerteza global, en sus valores, del mismo orden.

Las mediciones de DRX en modo ω - ϕ resultaron ser novedosas entre las distintas aplicaciones de esta técnica de caracterización, no se encontraron referencias en la literatura de este modo de medición ni de sus aplicaciones en películas delgadas, lo cual ha generado un nuevo método de caracterización en el Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

Los resultados de DRX en modo ω - ϕ entregaron información importante sobre la textura de las películas depositadas sobre silicio. Se observó que los dominios orientados en la dirección (111) presentan una anisotropía en el sistema de referencia de la muestra, el vector que representa el promedio de la orientación de estos dominios no es paralelo al vector normal a la superficie de las películas y se estimó que estos dos vectores forman un ángulo de $0,5^\circ$.

La topografía de las películas varía según el espesor de las películas, la tasa de deposición y el sustrato utilizado. En depósitos sobre silicio se observa que la rugosidad superficial mantiene una relación monótona y creciente con el espesor de las películas, mientras que el diámetro de grano promedio presenta una relación no monótona y creciente. Las películas depositadas sobre mica exhiben una rugosidad superficial menor a aquellas depositadas sobre silicio, además de estructuras granulares geoméricamente bien definidas en comparación a las estructuras formadas sobre silicio, las cuales son irregulares en su geometría. Además, la rugosidad superficial de las películas depositadas sobre mica exhiben un máximo en los 60 nm de espesor depositado, y una disminución hacia espesores mayores y también hacia espesores menores, llegando a un mínimo de rugosidad tanto en los 10 nm de espesor depositado, como en los 80 nm.

La caracterización de fotoelectrones emitidos por rayos X evidencian que las películas presentan una señal muy débil de oxígeno en su superficie inmediatamente después de ser fabricadas y sin exponerlas al aire. Después de ser expuestas al aire se observa un fuerte aumento de la presencia de oxígeno en la superficie, y también se observa un corrimiento de la señal de Cu $2p_{3/2}$ hacia energías características de Cu+1 y Cu+2, lo cual se atribuye a la formación de óxido cúprico y óxido cuproso. Según lo reportado en la literatura, este óxido forma una capa que recubre la superficie del material depositado, y mediante MEB, en este estudio, se ha estimado el espesor de la capa de óxido en 5,8 nm aproximadamente, a partir de lo cual se deduce que la formación de la capa de óxido no depende del espesor de la película ni del sustrato utilizado, esto a presión y temperatura normal.

Los resultados de las propiedades eléctricas de las películas depositadas sobre silicio, evidenciaron un comportamiento óhmico en el rango de corriente aplicada, entre 10 y 90 mA. A partir de la relación lineal entre el voltaje medido y la corriente aplicada se obtuvo la resistencia eléctrica de superficie de cada muestra, observándose un valor constante para cada tasa de deposición cuando las películas tienen espesores sobre los 50 nm, bajo este espesor se observa una fuerte influencia de la tasa de deposición, con un aumento de R_s para la tasa de 6 nm/min en la película de 30 nm de espesor, mientras que para este mismo espesor y una tasa de 1 nm/min, R_s disminuye. La película de 20 nm, depositada con una tasa de 1 nm/min, resultó ser no conductora.

Se evidencia que existe una dependencia de la resistencia de superficie con la textura cristalina de las películas, encontrándose que las condiciones óptimas para la conducción eléctrica se obtienen con una alta textura, lo cual se obtuvo en la película de 30 nm de espesor, la que fue fabricada con una tasa de deposición de 1nm/min.

Apéndice A

Dispersion de Rayos X

A.1. Dispersión clásica por un electrón libre

A continuación se presenta el formalismo de la interacción de rayos X con átomos, basado en el texto de Warren, *X-Ray Diffraction* de 1990 [30].

La interacción de los rayos X con el átomo puede corresponder a dos mecanismos: absorción y emisión de un electrón o un mecanismo de dispersión.

Los rayos X son ondas electromagnéticas coherentes, con un vector de campo eléctrico variando sinusoidalmente en el tiempo y perpendicular al vector de propagación.

El campo eléctrico ejerce una fuerza sobre los electrones del átomo acelerándolos clásicamente, lo cual produce una radiación con igual frecuencia que la del haz incidente, y se propaga con igual probabilidad en todas direcciones.

El tratamiento clásico es una buena aproximación, experimentalmente se observa una dispersión con una longitud de onda no modificada, igual a la del haz incidente, y además se observa una dispersión con una longitud de onda modificada debida al efecto Compton. Sin embargo la intensidad del haz dispersado es aproximadamente la intensidad de la dispersión con longitud de onda no modificada. Esta intensidad en unidades de electrones I_{eu} , es la intensidad total dispersada por la muestra dividida

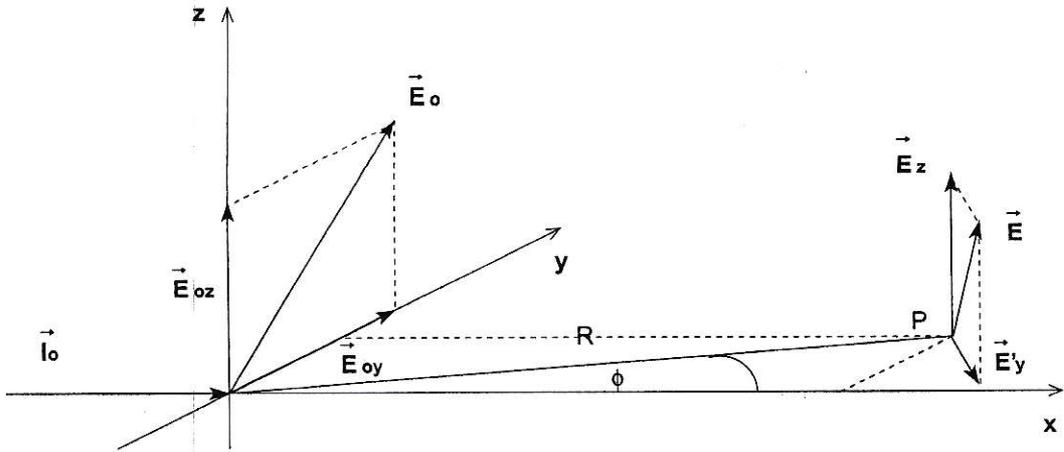


Figura A.1: Campo eléctrico del haz dispersado en el punto P.

por la intensidad de la dispersión clásica de un electrón. Finalmente la polarización del haz modificado y no modificado está dado de forma exacta por el tratamiento clásico.

Consideremos un electrón en el origen de coordenadas xyz como se muestra en la figura A.1, sobre él incide un haz no polarizado de rayos X. La dirección del campo eléctrico tiene igual probabilidad en todas las direcciones del plano yz .

Si ν es la frecuencia del haz incidente los valores del campo eléctrico instantáneo son

$$\epsilon_{oy} = E_{oy} \sin(2\pi\nu t), \quad (\text{A.1})$$

$$\epsilon_{oz} = E_{oz} \sin(2\pi\nu t). \quad (\text{A.2})$$

Luego la fuerza ejercida sobre el electrón produce una aceleración, en la componente y es

$$a_y = \frac{f_y}{m_e} = \frac{e}{m_e} \epsilon_{oy} = \frac{e}{m_e} E_{oy} \sin(2\pi\nu t) \quad (\text{A.3})$$

donde m_e y e son la masa y la carga del electrón respectivamente. El campo eléctrico

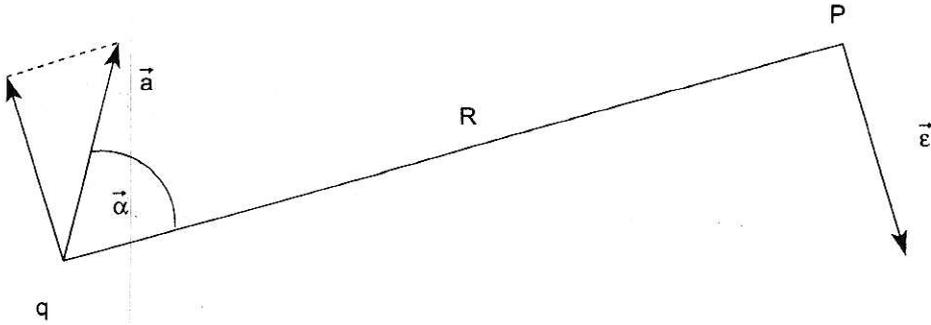


Figura A.2: Campo eléctrico de una carga acelerada en el punto P.

producido por una carga q con aceleración \vec{a} en una distancia R (figura A.2) es

$$\vec{\epsilon} = \frac{q\vec{a}\sin(\alpha)}{c^2R}, \quad (\text{A.4})$$

Considerando lo anterior, la componente y del campo producido por el electrón acelerado es

$$\epsilon'_y = \frac{e^2 E_{oy}}{m_e c^2 R} \sin(2\pi\nu t) \cos(\phi). \quad (\text{A.5})$$

En términos de amplitud, con $\epsilon'_y = E'_y \sin(2\pi\nu t)$ nos queda

$$E'_y = \frac{e^2 E_{oy}}{m_e c^2 R} \cos(\phi), \quad (\text{A.6})$$

$$E'_z = \frac{e^2 E_{oz}}{m_e c^2 R}, \quad (\text{A.7})$$

$$E^2 = E_z'^2 + E_y'^2 = \frac{e^4}{m_e^2 c^4 R^2} (E_{oz}^2 + E_{oy}^2 \cos^2(\phi)). \quad (\text{A.8})$$

Hay igual probabilidad de dirección en el plano yz , entonces

$$\langle E_o \rangle = \langle E_{oz}^2 \rangle + \langle E_{oy}^2 \rangle, \quad (\text{A.9})$$

$$\langle E_{oz}^2 \rangle = \langle E_{oy}^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle E_o \rangle, \quad (\text{A.10})$$

$$\langle E^2 \rangle = \langle E_o^2 \rangle = \frac{e^4}{m_e^2 c^4 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2(\phi)}{2} \right), \quad (\text{A.11})$$

luego la intensidad de la dispersión en unidades del sistema cgs es

$$I = \frac{c}{4\pi} \langle E^2 \rangle, \quad (\text{A.12})$$

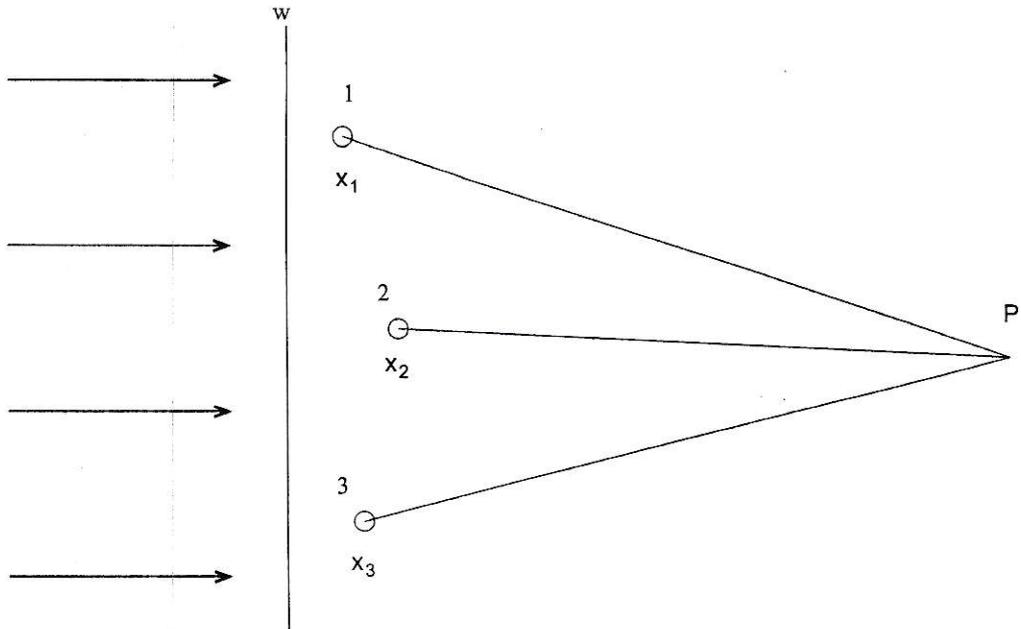


Figura A.3: Frente de rayos X paralelos incidiendo sobre cargas dispersivas.

$$I = I_0 \frac{e^4}{m_e^2 c^4 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2(\phi)}{2} \right). \quad (\text{A.13})$$

Esta última ecuación es la ecuación de dispersión de Thomson de un electrón libre de donde se define el radio clásico del electrón $r_e = e^2/m_e c^2 \approx 2,82 \times 10^{-13} \text{cm}$.

A.2. Dispersión debida a varias cargas

Consideremos un frente de onda w de rayos X de haces paralelos incidiendo sobre n cargas dispersivas, en la figura A.3 se muestran tres cargas en posiciones x_1 , x_2 y x_3 como ejemplo.

El campo eléctrico en el punto P debido a cada una de las cargas es

$$\epsilon = E_n \cos(2\pi\nu t - 2\pi x_n/\lambda), \quad (\text{A.14})$$

expandiendo el coseno de la suma y sumando sobre n se tiene el campo eléctrico en



el punto P debido a las n cargas,

$$\epsilon = \sum \epsilon_n [\cos(2\pi\nu t) \cos(2\pi x_n/\lambda) - \sin(2\pi\nu t) \sin(2\pi x_n/\lambda)], \quad (\text{A.15})$$

donde

$$\sum E_n \cos(2\pi x_n/\lambda) = E \cos(\phi) \quad (\text{A.16})$$

$$\sum E_n \sin(2\pi x_n/\lambda) = E \sin(\phi), \quad (\text{A.17})$$

entonces

$$\epsilon = E \cos(2\pi\nu t - \phi). \quad (\text{A.18})$$

La intensidad de la dispersión en unidades del sistema cgs es

$$I = \frac{c}{8\pi} \left[\left(\sum E_n \cos(2\pi x_n/\lambda) \right)^2 + \left(\sum E_n \sin(2\pi x_n/\lambda) \right)^2 \right]. \quad (\text{A.19})$$

En el desarrollo complejo consideramos $E^2 = \epsilon\epsilon^*$,

$$\epsilon = \sum \epsilon_n = \sum E_n \exp(i(2\pi\nu t - 2\pi x_n/\lambda)). \quad (\text{A.20})$$

A.3. Dispersión por un átomo: desarrollo complejo

Consideremos un cúmulo de electrones en un entorno de O en la figura A.4, cada uno está a distancia \vec{r}_n del punto O . En este cúmulo incide un haz \vec{s}_o con polarización normal a la superficie de la imagen. El campo eléctrico del haz incidente en el punto \vec{r}_n es

$$\epsilon_o = E_o \cos(2\pi\nu t - 2\pi x_1/\lambda). \quad (\text{A.21})$$

El campo eléctrico en el punto P debido a la dispersión del n -ésimo electrón es

$$\epsilon_n = \frac{E_o e^2}{m_e c^2 x_2} \cos(2\pi\nu t - 2\pi(x_1 + x_2)/\lambda). \quad (\text{A.22})$$

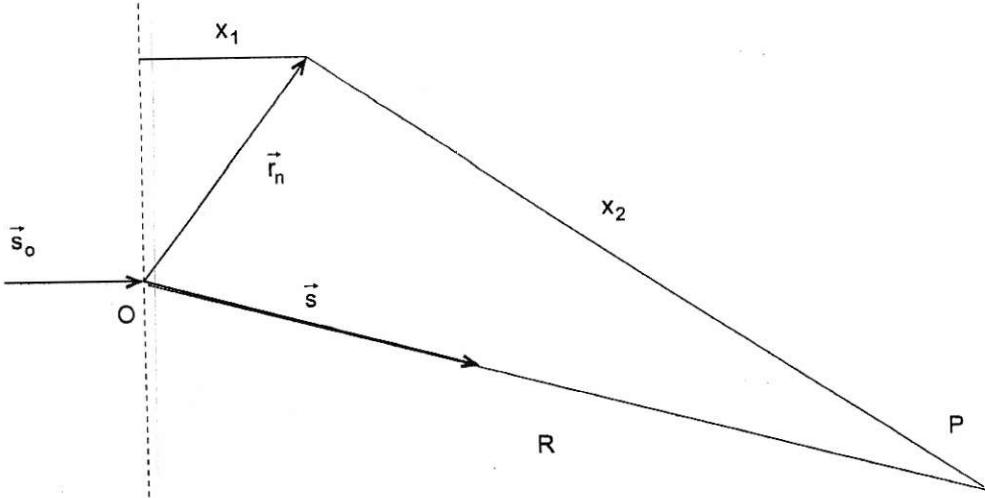


Figura A.4: Dispersión debida a un cúmulo de electrones.

Como $R \gg |\vec{r}_n|$ entonces $x_2 \approx R$ y $x_1 + x_2 \approx \vec{r}_n \cdot \vec{s}_0 + R - \vec{r}_n \cdot \vec{s} = R - (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}_n$, usando la representación compleja el campo eléctrico total nos queda

$$\epsilon_n = \frac{E_0 e^2}{m_e c^2 R} \exp(2\pi i(\nu t - R/\lambda)) \sum_n \exp(2\pi i(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}_n / \lambda). \quad (\text{A.23})$$

Ahora consideremos la dispersión no modificada y una densidad de carga ρ , tal que por cada electrón $\int \rho dV = 1$. Luego, si se tienen elementos de carga ρdV en posiciones \vec{r}_n el campo en el punto P es

$$\epsilon_n = \frac{E_0 e^2}{m_e c^2 R} \exp(2\pi i(\nu t - R/\lambda)) \int \exp(2\pi i(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}_n / \lambda) \rho dV, \quad (\text{A.24})$$

en esta ecuación, la integral se define como el factor de dispersión por electrón.

A partir de la figura A.5 tenemos

$$(\vec{s} - \vec{s}_0) \vec{r} = 2 \sin(\theta) r \cos(\phi),$$

definiendo $k = 4\pi \sin(\theta) / \lambda$ y reemplazando en la integral de la ecuación A.24, esta

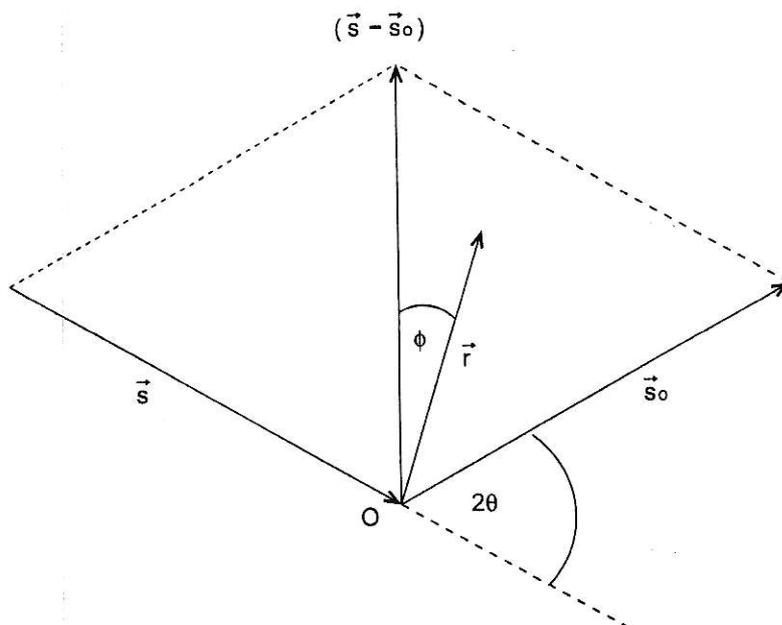


Figura A.5: Dispersión debida a un cúmulo de electrones.

nos queda

$$f_e = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr. \quad (\text{A.25})$$

Para un átomo con muchos electrones, la amplitud de la dispersión no modificada por átomo es la suma de las amplitudes por electrón,

$$f = \sum_n f_{e,n} = \sum_n \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr, \quad (\text{A.26})$$

este resultado se denomina factor de dispersión atómico.

A.4. Intensidad de la Difracción por un Cristal Pequeño

Consideremos átomos en los sitios $\vec{R}_m^n = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 + \vec{r}_n$ (fig. A.6). El campo en el punto P es

$$\epsilon_P = \frac{E_o e^2}{m_e c^2 R} f_n \cos(2\pi \nu t - 2\pi(x_1 + x_2)\lambda). \quad (\text{A.27})$$

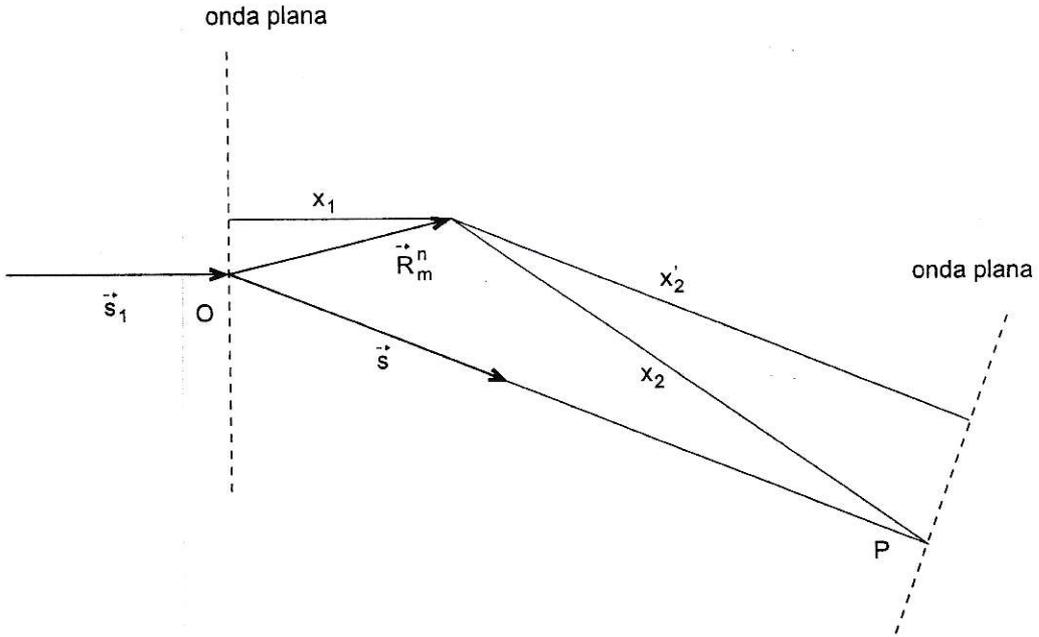


Figura A.6: Dispersión debida a un cúmulo de electrones.

Como el cristal es pequeño, la onda dispersada se puede aproximar por una onda plana, $x_1 + x_2 \approx x_1 + x'_2$. Entonces el campo en el punto P debido a cada átomo queda,

$$\epsilon_P = \frac{E_0 e^2}{m_e c^2 R} f_n \exp(i(2\pi\nu t - 2\pi/\lambda[R(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot (m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 + \vec{r}_n)])). \quad (\text{A.28})$$

Luego, el campo debido a los n átomos de la celda cristalina es la suma sobre n del campo de la ecuación anterior, y además la suma sobre m_1, m_2, m_3 para incluir todas las celdas de la red, con bordes $N_1 a_1, N_2 a_2, N_3 a_3$,

$$\begin{aligned} \epsilon_P = & \frac{E_0 e^2}{m_e c^2 R} \exp(2\pi i(\nu t - R/\lambda)) \sum_n f_n \exp(2\pi i/\lambda(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}_n) \quad (\text{A.29}) \\ & \times \sum_{m_1=0}^{N_1-1} \exp(2\pi i/\lambda(\vec{s} - \vec{s}_0) m_1 \vec{a}_1) \\ & \times \sum_{m_2=0}^{N_2-1} \exp(2\pi i/\lambda(\vec{s} - \vec{s}_0) m_2 \vec{a}_2) \end{aligned}$$

$$\times \sum_{m_3=0}^{N_3-1} \exp(2\pi i/\lambda(\vec{s} - \vec{s}_o)m_3\vec{a}_3).$$

A partir de lo anterior se define el factor de estructura

$$F = \sum_n f_n \exp(2\pi i/\lambda(\vec{s} - \vec{s}_o) \cdot \vec{r}_n).$$

Luego, las sumas sobre m_i , $i = 1, 2, 3$, tienen forma de suma geométrica, por lo cual planteamos el resultado

$$\sum_{m=0}^{N-1} \exp(2\pi i/\lambda(\vec{s} - \vec{s}_o)m\vec{a}) = \frac{\exp((2\pi i/\lambda(\vec{s} - \vec{s}_o))N\vec{a} - 1)}{\exp((2\pi i/\lambda(\vec{s} - \vec{s}_o))\vec{a} - 1)}.$$

Ahora considerando el resultado

$$\frac{\exp(iNx) - 1}{\exp(ix) - 1} \frac{\exp(-iNx) - 1}{\exp(-ix) - 1} = \frac{\sin^2(Nx/2)}{\sin^2(x/2)},$$

y usándolo en la ecuación A.30, la amplitud del campo en el punto P nos queda

$$\begin{aligned} \epsilon^2 &= \epsilon_P \cdot \epsilon_P && \text{(A.30)} \\ &= \frac{E_o^2 e^4}{m_e^2 c^4 R^2} F \cdot F^* \frac{\sin^2(\pi/\lambda(\vec{s} - \vec{s}_o) \cdot N_1 \vec{a}_1)}{\sin^2(\pi/\lambda(\vec{s} - \vec{s}_o) \cdot \vec{a}_1)} \\ &\quad \times \frac{\sin^2(\pi/\lambda(\vec{s} - \vec{s}_o) \cdot N_2 \vec{a}_2)}{\sin^2(\pi/\lambda(\vec{s} - \vec{s}_o) \cdot \vec{a}_2)} \\ &\quad \times \frac{\sin^2(\pi/\lambda(\vec{s} - \vec{s}_o) \cdot N_3 \vec{a}_3)}{\sin^2(\pi/\lambda(\vec{s} - \vec{s}_o) \cdot \vec{a}_3)}, \end{aligned}$$

y la intensidad en el mismo punto es

$$I_P = \frac{c}{8\pi} E^2 \quad \text{(A.31)}$$

$$\begin{aligned} I_P &= I_e F^2 \frac{\sin^2(\pi/\lambda(\vec{s} - \vec{s}_o) \cdot N_1 \vec{a}_1)}{\sin^2(\pi/\lambda(\vec{s} - \vec{s}_o) \cdot \vec{a}_1)} && \text{(A.32)} \\ &\quad \times \frac{\sin^2(\pi/\lambda(\vec{s} - \vec{s}_o) \cdot N_2 \vec{a}_2)}{\sin^2(\pi/\lambda(\vec{s} - \vec{s}_o) \cdot \vec{a}_2)} \\ &\quad \times \frac{\sin^2(\pi/\lambda(\vec{s} - \vec{s}_o) \cdot N_3 \vec{a}_3)}{\sin^2(\pi/\lambda(\vec{s} - \vec{s}_o) \cdot \vec{a}_3)}, \end{aligned}$$

donde

$$I_e = I_o \frac{e^4}{m_e^2 c^4 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right).$$

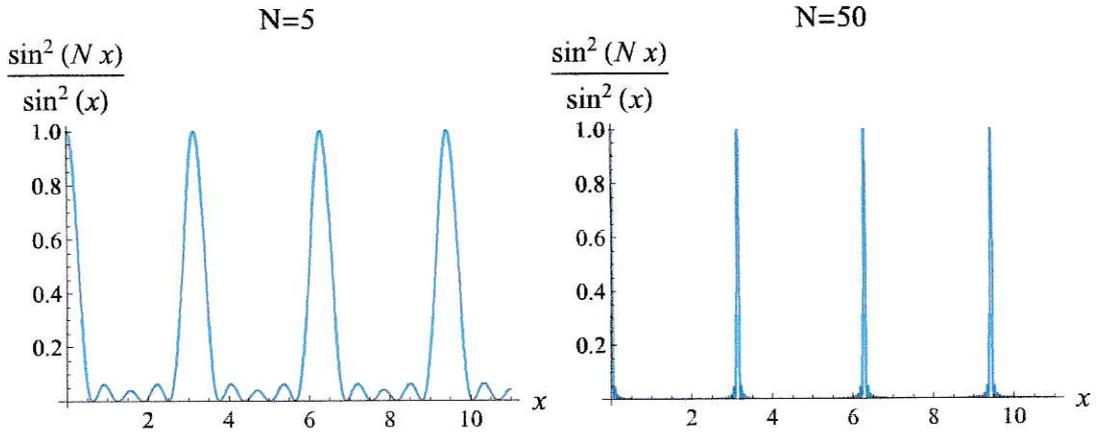


Figura A.7: Gráfico esquemático de la ecuación A.33 en una dimensión: para $N = 5$ átomos por unidad cristalina y $N = 50$ átomos por unidad cristalina.

En la figura A.7 se muestra el efecto del tamaño finito de los dominios coherentes en el difractograma de rayos X. La disminución del tamaño de los dominios coherentes produce un ensanchamiento en el perfil.

Apéndice B

Gráficos Polares Tridimensionales

B.1. Intensidad de Reflexiones de Rayos X en función de ω y ϕ

B.1.1. Grupo 1

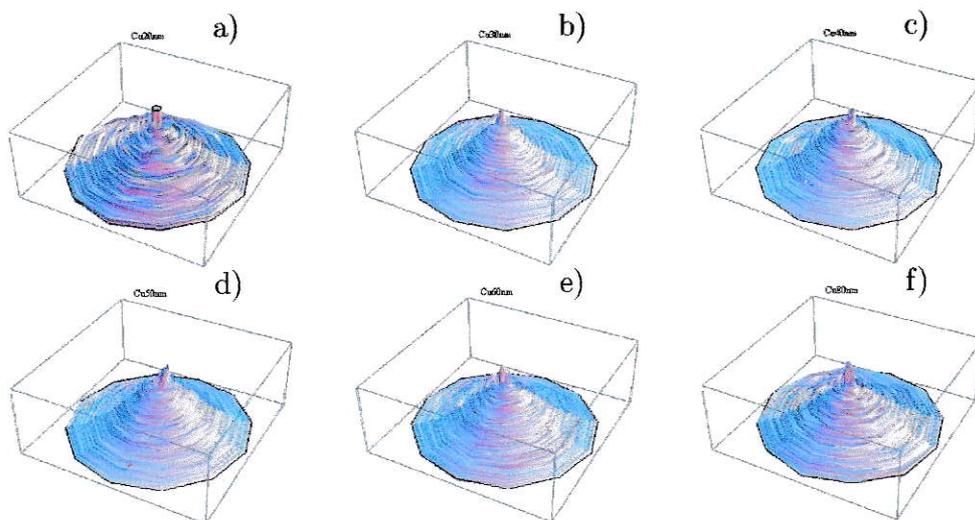


Figura B.1: Intensidad de las reflexiones de Bragg del grupo de muestras 1 en función de ω y ϕ en torno de $2\theta_{111}$.

B.1.2. Grupo 2

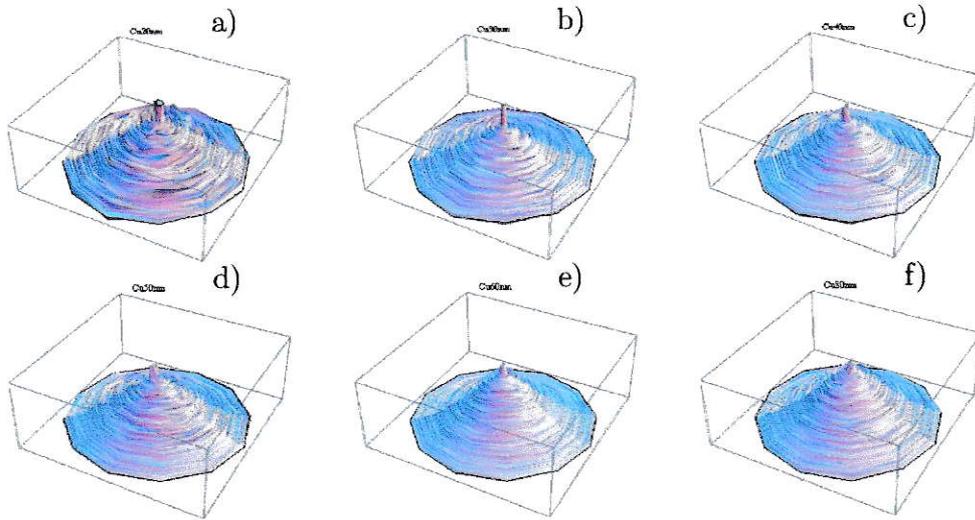


Figura B.2: Intensidad de las reflexiones de Bragg del grupo de muestras 2 en función de ω y ϕ en torno de $2\theta_{111}$.

B.1.3. Grupo 3

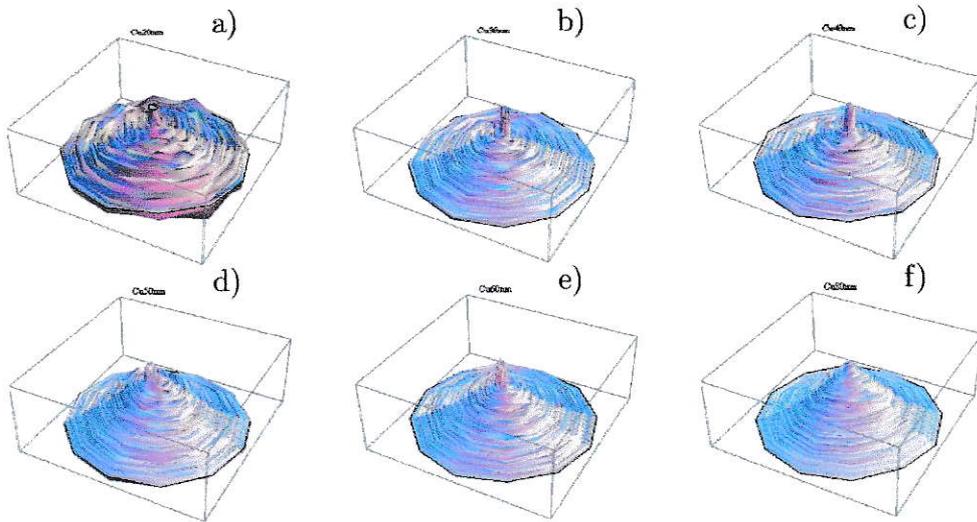


Figura B.3: Intensidad de las reflexiones de Bragg del grupo de muestras 3 en función de ω y ϕ en torno de $2\theta_{111}$.

Apéndice C

Historia de la Difracción de Rayos X

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por Wilhelm Röntgen, a quien se le otorgó el Premio Nobel de Física en 1901 “en reconocimiento de los extraordinarios servicios que ha prestado por el descubrimiento de los notables rayos que posteriormente llevan su nombre”. Luego de 10 años sin notables avances en el estudio de los rayos X, Arnold Sommerfeld muestra preocupación en este asunto, pues aún no se comprendía su naturaleza. En 1908 Charles Glover Barkla evidencia la aparición de rayos X en dos formas, una independiente del material y polarizable (*Bremstrahlung*) y otra dependiente del material, no polarizable y, según Barkla, del tipo fluorescente. Entre 1910 y 1911 William Henry Bragg especula sobre la naturaleza de los rayos X interpretándolos como partículas que son emitidas por electrones que neutralizan su carga cuando interactúan con átomos. Su hijo, William Lawrence Bragg no estuvo de acuerdo con la interpretación de su padre, creía que los rayos X tenían una naturaleza ondulatoria. En 1909, Max von Laue, se une a A. Sommerfeld como *Privatdozent*, después de haber trabajado dos años en un cargo postdoctoral con Max Planck, con quien estudió la aplicación de la entropía a campos de radiación y el significado termodinámico de la coherencia de ondas de luz. En 1912, Laue le

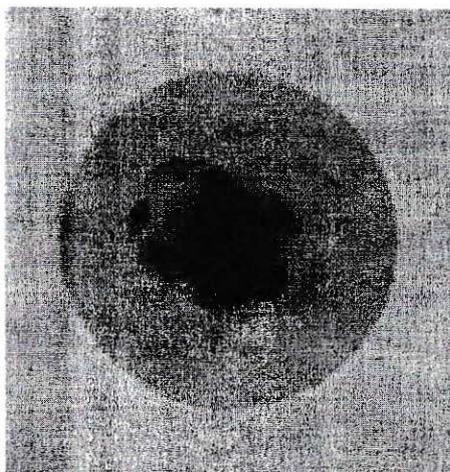


Figura C.1: Primera imagen de difracción de rayos X. Cristal de Cu_2SO_4 [25].

propone a Sommerfeld un experimento sobre la interferencia de los rayos X del tipo fluorescentes propuestos por Barkla, a lo cual Sommerfeld responde “la fluorescencia es incoherente, por lo que no puede haber interferencia” declinando la propuesta. Sin el consentimiento de Sommerfeld, Laue propone el experimento a Walter Friedrich (asistente de laboratorio de W. Röntgen) y a Paul Knipping (estudiante de doctorado de W. Röntgen), y el 20 de Abril del mismo año obtienen la primera imagen que evidencia la interferencia de los rayos X luego de traspasar una muestra de Cu_2SO_4 , a partir de lo cual se deduce que no son del tipo fluorescente (Figura C.1). El 8 de junio del mismo año, Max von Laue presenta el experimento realizado junto a Friedrich y Knipping en la *Bavarian Academy of Science* [25], dejando atónitos a los presentes. En agosto, Laue publica sus resultados con la primera identificación experimental de las simetrías del cristal de ZnS (figura C.2) donde se definen las ecuaciones hoy conocidas como ecuaciones de Laue [26]. William Henry y William Lawrence Bragg, padre e hijo, continuaron con el estudio corpuscular de partículas de rayos X pasando a través de caminos en un cristal, sin embargo W. Lawrence Bragg realizó varios

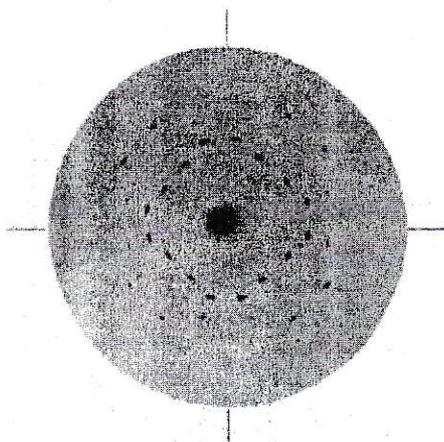


Figura C.2: Patrón de difracción de rayos X de un cristal de ZnS [26].

experimentos de interferencia de rayos X para lo cual debía aceptar su naturaleza ondulatoria propuesta por Laue. En sus propias palabras W. L. Bragg describe los sucesos ocurridos luego de que su padre recibiera el documento de Laue antes de ser publicado: “En ese momento mi padre mantenía la idea de que los rayos X tenían propiedades de partículas de materia en vez de las de ondas electromagnéticas como la luz. Llegó a esta idea por sus experimentos de la emisión de electrones desde átomos impactados por rayos X, lo cual él interpretó como una colisión afectando sólo a una pequeña porción de átomos, no un efecto general sobre todos los átomos como uno esperaría si los rayos X fueran ondas. Yo era un joven estudiante en Cambridge en ese momento, y por supuesto, un ferviente soporte a las ideas de mi padre. Durante el verano de 1912 tuvimos discusiones sobre la posibilidad de explicar los patrones de Laue por algunas otras suposiciones diferentes a la interferencia de ondas y en verdad realicé experimentos fracasados para verificar si podía obtener evidencia de la naturaleza corpuscular de los rayos X. Al regreso a Cambridge me puse a reflexionar sobre la publicación de Laue, finalmente me convencí de lo correcto de su deducción, que el efecto se debía a interferencia de ondas, sin embargo además me convencí que

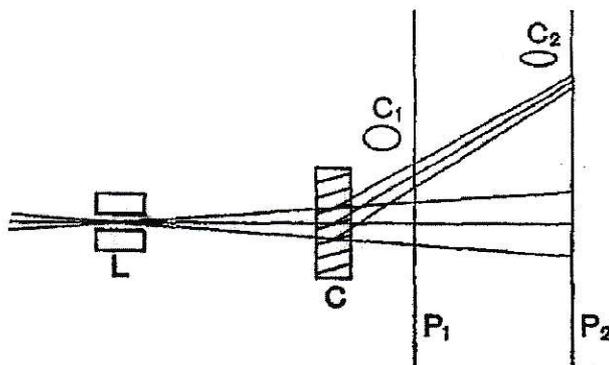


Figura C.3: Interpretación de W. L. Bragg de la difracción de rayos X [11].

el análisis que siguió no fue correcto” [27].

Posteriormente W. L. Bragg recordó lecturas de J. J. Thomson sobre la teoría de Stokes de los rayos X como pulsos muy cortos de radiación electromagnética, los cuales no tienen una longitud de onda definida y por tanto no pueden ser difractados en pocas direcciones, pero sí pueden ser reflejados, independiente del ángulo de incidencia, por planos de átomos, como si estos fueran espejos. Así W. L. Bragg dio una certera explicación de por qué además de un patrón de puntos en la difracción de Laue hay un patrón de intensidades, pues algunas direcciones cristalinas muestran puntos de difracción más intensos que aquellos difractados por otras direcciones. Además pudo explicar el por qué cambia la forma del punto de difracción dependiendo de la distancia a la cual la placa fotográfica se sitúa (figura C.3), si está cerca de la muestra, en la posición P_1 los puntos son circulares (C_1), al alejarla a la posición P_2 , los puntos adquirieron una forma elíptica (C_2).

En noviembre de 1912, solo seis meses después de la presentación de Laue en la *Bavarian Academy of Science*, W. L. Bragg reporta su interpretación de la difracción de rayos X en la *Cambridge Philosophical Society* bajo el título “*The Diffraction of*

Short Electromagnetic Waves by a Crystal [11]. En los dos años siguientes W. L. Bragg junto a su padre resolvieron las primeras estructuras cristalinas (NaCl, Diamante, Calcita, entre otros) usando el concepto de la reflexión en planos cristalinos (hoy conocido como la Ley de Bragg) por lo cual a ambos se le otorgó el Premio Nobel de Física en 1915 “por sus servicios en el análisis de la estructura cristalina mediante el uso de rayos X”. Max von Laue recibió el premio Nobel de Física en 1914 “por su descubrimiento de la difracción de rayos X en cristales”.

Desde entonces el número de contribuciones al entendimiento de la estructura de los materiales sólidos cristalinos ha mantenido un crecimiento exponencial en el tiempo, lo cual refleja la importancia de este estudio mediante el uso de rayos X [28].

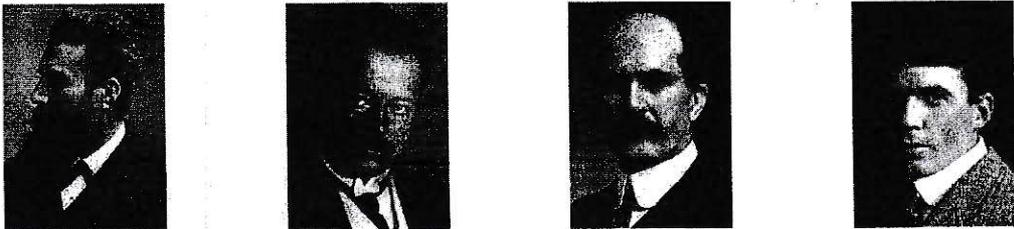


Figura C.4: De izquierda a derecha: Wilhelm Röntgen, premio Nobel de Física en 1901; Max von Laue, premio Nobel de Física en 1914; William Henry Bragg, premio Nobel de Física en 1915; William Lawrence Bragg, premio Nobel de Física en 1915 [29]

Referencias

- [1] Paul Slade, *Electrical Contacts: Principles and Applications*, Marcel Dekker Inc., 1999.
- [2] Jae-Won Lim, Jun Iijima, Yongfu Zhu, Jung Ho Yoo, Good-Sun Choi, Kouji Miumura y Minoru Isshiki, *Nanoscale Investigation of Long-Term Native Oxidation of Cu films*, *Thin Solid Films*, 516(12):4040-4046, 2008.
- [3] A. Pratt, *Overview of the use of Copper Interconnects in Semiconductor Industry*, Advanced Energy Industries, Inc., 1-19, 2004.
- [4] D. Tracy y D. B. Knorr, *Texture and Microstructure of Thin Copper Films*, *Journal of Electronic Materials*, 22(6):611-616, 1993.
- [5] R. W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, John Wiley and Sons., 1989.
- [6] F. W. Young, J. V. Cathcart y 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.
- [7] J.D. Wood, W. S. Scot, A. S. Lyons, Eric Pop y W. L. Joseph, *Effects of Polycrystalline Cu Substrate on Graphene Growth by Chemical Vapor Deposition*, *Nano Letters*, 11(11):4547-4554, 2011.

- [8] Ilia Plazman, Cecile Saguy, Reuven Brener, Rina Tannenbaum y Hossam Haick, *Formation of Ultrasooth and Higly Stable Copper Surfaces through Annealing and Self-Assembly of Organic Monolayers*, *Langmuir*, 26(1): 191-201, 2009.
- [9] Hahn Theo, *International Tables for Crystallography*, The International Union of Crystallography, Volume A, Grupo n°225, 2002.
- [10] Bernard Dennis Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1956.
- [11] William Lawrence Bragg, *The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal*, *Proceeding of the Cambridge Philosophical Society*, 17:43-57, 1913.
- [12] Paul Scherrer, *Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 2:98-100, 1918.
- [13] F. K. Lotgering, *Topotactical Reactions with Ferrimagnetic Oxides Having Hexagonaal Crystal Structures*, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 9:113-123, 1959.
- [14] WWW-MINCRYST, *COPPER-994*, <http://database.iem.ac.ru/mincryst> , visitada en diciembre de 2013.
- [15] Matthew M. Seabaaugh, Mark D. Vaudin, James P. Cline y Gary L. Mesiang, *Comparison of Texture Analisis Techniques for Highly Oriented α -Al₂O₃*, *Journal of the American Ceramic Society*, 83(8): 2049-2054.
- [16] F. M. Smits, *Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe*, *Bell Systems Technical Journal*, 37(3):711-718, 1958.

- [17] Abhishek Chowdhury y Sudeep Bhattacharjee, *Experimental Investigation of Change in Sheet Resistance and Debye temperatures in Metallic Thin Films due to Low-Energy Ion Beam Irradiation*, Journal of Physics D: Applied Physics, 46(43):435304, 2013.
- [18] L. B. Valdes, *Resistivity Measurements on Germanium for Transistors*, Proceedings of the Institute of Radio Engineers (IRE), 42(2):420-427, 1954.
- [19] Milton Ohring, *Material Science of Thin Films* Capítulo 3, Elsevier, 2002.
- [20] Milton Ohring, *Material Science of Thin Films* Capítulo 10, Elsevier, 2002.
- [21] M. Kienle y M. Jacob, *DIFFRACplus XRD Commander, Versión 2.3*, Bruker AXS GmbH, 2003.
- [22] Warwick, *Punta de AFM: imágenes SEM y TEM*, <http://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpags/ex5/techniques/structural/afm/>, visitada en diciembre de 2013.
- [23] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder y G. E. Muilenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1979.
- [24] David Necas y Petr Klapetek, *Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis*, Central European Journal of Physics, 10(1):181-188, 2012.
- [25] Max Von Laue, Walter Friedrich y Paul Knipping, *Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen*, Sitzungsberichte der Kgl. Bayer. Akad. der Wiss, 302-303, 1912. Reimpreso en Ann. Phys., 41:971-988, 1913.

- [26] Max von Laue, *Eine quantitative Prüfung der Theorie für die Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen*, Sitzungsberichte der Kgl. Bayer. Akad. der Wiss 363-373, 1912. Reimpreso en Ann. Phys, 41:989-1002, 1913.
- [27] Paul Ewald, *Fifty Years of X-Ray Diffraction*, The International Union of Crystallography cap. 5, 1962.
- [28] Wojciech Paszkowicz, *Ninety Years of Powder Diffraction*, Synchrotron Radiation in Natural Science, 5(2):115-126, 2006.
- [29] Nobelprize.org, *Premios Nobel de Física, años 1901, 1914 y 1915*, <http://www.nobelprize.org/> , visitada en octubre de 2013.
- [30] Bertram Eugene Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover Publications Inc., 1990.