

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA
VALPARAÍSO – CHILE**



EFECTO DE LA OXIDACIÓN SOBRE EL TRANSPORTE ELÉCTRICO Y MORFOLOGÍA DE PELÍCULAS ULTRA DELGADAS DE COBRE Y CROMO.

VICENTE DE LA BARRA TOLOZA

Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias, Mención Física

PROFESOR GUÍA : RICARDO HENRÍQUEZ CORREA

COMISIÓN : SIMÓN OYARZÚN MEDINA

VALERIA DEL CAMPO SFEIR

CLAUDIO GONZÁLEZ FUENTES

ENERO – 2022

Resumen

La aparición de equipos electrónicos cada vez más potentes se debe a la miniaturización, proceso en el cual se desarrollan circuitos y componentes electrónicos cada vez más pequeños. Sin embargo, modelar las propiedades eléctricas de los metales involucrados en las componentes se vuelve cada vez más complejo debido a los efectos de tamaño. Esto implica que es necesario estudiar los efectos de los diversos fenómenos que aparecen al tener un metal con alguna de sus dimensiones en el orden de unos pocos nanómetros. Este trabajo se enfoca en los efectos del crecimiento, envejecimiento y oxidación sobre el transporte eléctrico de películas ultradelgadas de cromo y su relación con la morfología. Además, se contrasta los resultados obtenidos en muestras de cobre.

La metodología experimental de este estudio se basa en medir la resistencia eléctrica de películas ultradelgadas de cromo (entre 2 y 6 nm de espesor) durante su proceso de fabricación, envejecimiento en vacío, oxidación controlada, y finalmente, a través de la oxidación en condiciones ambientales. Además, se determina *ex situ* la dependencia en temperatura de la resistencia de las muestras, y se analizan a través de espectroscopía Raman y microscopía de fuerza atómica. Los resultados muestran una fuerte correlación entre el comportamiento eléctrico observado y el modo de crecimiento del cromo sobre la mica, contrastando fuertemente con lo observado en cobre. Además, aparece drásticamente el efecto de la oxidación sobre el transporte eléctrico en bajas presiones, formando Cr_2O_3 , cuya aparición en conjunto con el modo de crecimiento, será relevante para la comprensión del comportamiento eléctrico en temperatura.

Glosario

ρ : resistividad

R : resistencia

L : largo

A : área transversal

ρ_0 : resistividad (material macroscópico)

ρ_g : resistividad (contribución granos)

P : parámetro de especularidad con la superficie de la película

κ_0 : razón entre el espesor de la muestra y el camino libre medio dentro del grano

l_0 : camino libre medio

d : diámetro de grano

S : parámetro de especularidad del grano

p : probabilidad

p_c : probabilidad de percolación

t : espesor

h : función del material depositado (espesor o área cubierta)

h_c : función h evaluada en la percolación

μ : exponente crítico de percolación

X : espesor del óxido

τ : tiempo

C, D : constante

t_0 : espesor inicial

σ : conductancia

σ_0 : conductancia inicial

k : constante de Boltzmann

T : temperatura

T_0 : temperatura crítica

n : exponente arbitrario

P_i : presión i -ésima

R_i : Resistencia en la presión i -ésima

Índice

1. Introducción.....	10
1.1. Motivación.....	10
1.2. Objetivo General.....	12
1.3. Objetivos Específicos.....	12
2. Teoría.....	13
2.1. Crecimiento de Películas Delgadas.....	13
2.2. Resistencia Eléctrica de Películas Delgadas.....	14
2.3. Percolación Eléctrica.....	16
2.4. Oxidación de Películas Delgadas.....	18
2.5. Resistencia eléctrica y su dependencia en Temperatura.....	19
3. Montaje Experimental.....	21
3.1. Fabricación de las Muestras.....	21
3.2. Caracterización Eléctrica.....	22
3.2.1. Medición de la resistencia.....	22
3.2.2. Resistencia <i>in situ</i>	24
3.2.3. Resistencia en función de la temperatura.....	25
3.3. Caracterización Morfológica de las Muestras.....	26
3.4. Caracterización a través de espectroscopía Raman.....	26
4. Resultados y Análisis.....	28
4.1. Crecimiento.....	28
4.2. Envejecimiento.....	36
4.3. Oxidación Controlada.....	40
4.4. Oxidación en el Tiempo.....	44
4.5. Espectroscopía Raman.....	47
4.6. Morfología.....	50
4.7. Resistencia en Temperatura.....	53
5. Conclusiones.....	58
Bibliografía.....	61

Anexo A	
Protocolo Experimental.....	64
Anexo B	
Uso de software ImageJ.....	67
Anexo C	
Gráficos Espectroscopía Raman.....	68
Anexo D	
Modelo Mayadas-Shatzkes en Mathematica.....	70
Anexo E	
Modelo de Landauer.....	71

Índice de Figuras y Tablas

Figura 1: Tipos de crecimiento: a) Frank-van der Merwe, b) Volmer-Weber, c) Stranski-Krastanov.....	13
Figura 2: Esquema de interacciones en una película ultradelgada.....	14
Figura 3: Matriz cuadriculada, se puede representar en verde una zona cubierta de metal y en blanco cuando este está ausente. En b) se muestra el escenario donde hay una ruta de metal que atraviesa de arriba hacia abajo la muestra [10].....	16
Figura 4: En a) se observa la resistencia en espesor de una película de oro sobre mica, en d) se tiene la resistencia en espesor de una película de cromo sobre mica [12].....	17
Figura 5: Ejemplo de conexión 3 dimensional, un electrón que toma el camino de la línea punteada puede atravesar varias interfases antes de la interfase del borde de la muestra.....	18
Figura 6: Canastillo de evaporación.....	21
Figura 7: Medidores de presión, a) cátodo frío b) Bayard-Alpert.....	22
Figura 8: Mica moscovita con películas de oro evaporadas para medir con el método de dos contactos. En b) se tiene este tipo de mica instalada en el portamuestras.....	23
Figura 9: Cámara del equipo de Sputtering, en a) se muestra la cámara desde arriba, y en b) se encuentra el equipo en funcionamiento.....	24
Figura 10: Brazo de inserción, a la izquierda se ubica el portamuestras.....	24
Figura 11: Esquema del condensador de dedo frío.....	25
Figura 12: Esquema AFM.....	26
Figura 13: Comparación del espectro Raman del diamante, con una estructura cristalina bien definida, con el poliestireno, con modos vibracionales más complejos [19].....	27
Figura 14: Gráfico de resistencia según espesor de distintas muestras de cromo crecidas en las mismas condiciones.....	29

Figura 15: Dependencia de la resistencia en función del espesor para a) películas de cobre y b) películas de cromo (cruces) y oro (símbolos huecos) [21].	30
Figura 16: Resistencia vs Espesor para cromo (gris) y cobre (rojo). Se puede apreciar que en el cromo la caída de la resistencia es mucho más abrupta, pero que sobre cierto espesor la resistencia del cobre es menor.	31
Figura 17: Gráfico de la resistividad vs el espesor final de la evaporación de películas de cromo. La línea roja hace referencia a la resistividad “bulk” del cromo.	32
Figura 18: Gráficos representativos de a) resistencia en función del espesor, y en b) $R_t(t)$ de la misma muestra.	32
Figura 19: Ajuste del modelo de Lourens (curva verde) y datos experimentales de una muestra representativa.	33
Figura 20: Imágenes AFM de a) mica sola y b) cromo sobre mica [2].	34
Figura 21: Gráfico representativo de a) Resistencia en espesor y b) R_t^2 vs t .	36
Figura 22: Curvas de resistencia en tiempo para distintas muestras de cromo, se puede observar en este caso un aumento de la resistencia eléctrica.	37
Figura 23: $R(t)$ durante evaporación de muestra representativa de oro, en b) se aprecia que al dejar de evaporar antes de la percolación se produce un aumento de la resistencia, mientras en c) se observa el comportamiento opuesto una vez alcanzada la percolación [12].	37
Figura 24: Cambio de la resistencia en función del tiempo en películas de cobre: a) percoladas, b) no percoladas [23].	38
Figura 25: Envejecimiento de: a) Películas no percoladas de cobre y c) películas de cromo de menos de 1 nm de espesor. Información obtenida de [21].	39
Figura 26: Esquema que muestra en a) la separación de islas en una película Volmer-Weber y b) la separación en una película Stranski-Krastanov.	40
Figura 27: Gráfico que engloba el proceso de envejecimiento y oxidación controlada de una muestra representativa de cromo. En verde tenemos la resistencia en función del tiempo, mientras en naranja se aprecia la presión en función del tiempo.	41

Figura 28: Gráfico con el cambio de la resistencia según el cambio de presión de distintas muestras de cromo. Se puede notar que la mayor variación se da al alcanzar una presión de $1 \cdot 10^{-3}$ Pa.....	41
Figura 29: Variación de la resistencia en función de la presión en a) cobre no percolado, b) cromo (bajo el nanómetro de espesor) [21].....	42
Figura 30: Cambio de resistencia en $1 \cdot 10^{-3}$ Pa en función de a) la resistencia al finalizar la evaporación, b) el espesor de la muestra.....	43
Figura 31: Oxidación en el tiempo de distintas películas de cromo.....	44
Figura 32: Resistencia en función del tiempo de muestra de cobre. Los ajustes son en azul la ley cuadrática, y en rojo la de inverso de logaritmo [24].....	45
Figura 33: Ajustes sobre oxidación ambiente de una muestra de cromo, F1 corresponde a un crecimiento polinómico, mientras F2 corresponde al modelo de inverso de logaritmo.....	45
Figura 34: Espesor metálico perdido debido al crecimiento del óxido, según el ajuste con inverso de logaritmo.....	46
Figura 35: Ajuste con el modelo de inverso logaritmo sobre la oxidación de la muestra Cr21 bajo una presión de 10^{-3} Pa.....	47
Figura 36: Comparación entre el espectro de una mica limpia (rojo), con una muestra de cromo sobre mica (gris). Se aprecia la aparición de una señal alrededor de los 550 cm^{-1}	48
Figura 37: Evolución Temporal del espectro Raman de una muestra de cromo en el lapso de aproximadamente un día.....	49
Figura 38: Perfil de muestras representativas de oro para espesores de a) 0.5 nm, b) 3 nm, c) 6 nm y d) 10 nm [12].....	50
Figura 39: Imagen AFM y perfil respectivamente de: mica en a) y b), película de cromo de 0,8 nm de espesor en c) y d) y película de cromo de 3 nm de espesor en e) y f).....	51
Figura 40: Histograma del área medida en los granos de las imágenes tomadas en AFM....	52
Figura 41: Modelos de cambio de resistividad para distintos modelos [19].....	52

Figura 42: Gráficos representativos de la dependencia de la resistencia en función de la temperatura (e inversos). En el gráfico de la izquierda se puede observar que hay un cambio de concavidad en la curva.....	53
Figura 43: Gráficos de resistencia en temperatura para distintos espesores, 3 nm (izquierda) y 6 nm (derecha).....	54
Figura 44: Gráfico R^{-1} vs T^{-1} de oro, cobre y cromo. El oro y el cromo tienen distinto comportamiento, mientras el cobre se comporta como una mezcla de los otros dos [23].	55
Figura 45: Gráficos representativos del modelo Landauer, en a) se muestran (azul y naranja) distintos mecanismos de resistencia en temperatura, junto con el comportamiento mixto (verde), en b) se muestra el comportamiento mixto con los ejes ajustados para representar $\text{Log}(1/R)$ vs T	56
Figura 46: Esquema de las tres estructuras de una película ultradelgada de cromo: óxido (café), naranja (granos), amarillo (monocapas).....	56
Tabla 1: Espesores finales y su resistencia eléctrica en las distintas muestras de cromo.....	31
Tabla 2: Parámetros de ajuste modelos de Lourens.....	34
Tabla 3: Exponentes críticos de Cu reportados en el trabajo de G. Gray [24], y de Au en [12].....	35
Tabla 4: Registro de espesores donde Rt^2 es mínimo.....	36
Tabla 5: Cambio de resistencia de distintas películas de cromo durante el envejecimiento...	39
Tabla 6: Parámetros del mejor ajuste encontrado para el modelo inverso de logaritmo.....	46
Tabla 7: Tabla comparativa entre los resultados de espectroscopía Raman para distintas muestras. *Muestra medida 2 meses después de la primera medición.....	49

1. Introducción

1.1. Motivación

Debido a la miniaturización, año tras año aparecen nuevas tecnologías en nuestra sociedad, por lo que estas quedan obsoletas rápidamente. Este concepto hace referencia al proceso de reducción de tamaño de componentes electrónicos, lo que permite una mayor cantidad de estos en un mismo espacio, logrando así aparatos tecnológicos (computadores, celulares, consolas, etc.) más eficientes y con mayor capacidad. Actualmente el tamaño de las interconexiones eléctricas usadas está en el orden de los 10 nanómetros de espesor, es más, recientemente IBM ha desarrollado un chip con dimensiones en torno a los 2 nanómetros [1].

Si bien por décadas se ha llevado a cabo la miniaturización con éxito, existe una barrera física respecto a cuanto se puede reducir las dimensiones de sus componentes, debido al límite natural del tamaño de las capas de pocos átomos. Por otro lado, en estas escalas tan pequeñas, aparecen nuevos fenómenos que no se aprecian a escala macroscópica. Esto es lo que se conoce como efecto de tamaño [2]. Del punto de vista del transporte eléctrico, al disminuir una dimensión de un conductor eléctrico a la escala nanométrica, el movimiento de los electrones se ve influenciado no solo por efecto del reducido espesor del metal, sino que además por otros mecanismos de transporte eléctrico que toman un rol importante, debido a la morfología y la naturaleza cuántica de la materia.

El cobre es el material más utilizado para el transporte eléctrico debido a ventajas como su baja resistividad y abundancia en la Tierra. Sin embargo, este material muestra una gran desventaja a la hora de utilizarlo en capas ultradelgadas, ya que presenta un modo de crecimiento Volmer-Weber [2] sobre la mayoría de sustratos utilizados. Esta característica indica que, en las etapas tempranas de crecimiento, los átomos de cobre tienden naturalmente a acomodarse en islas 3D, en vez de esparcirse a través de todo el sustrato. Como consecuencia, el espesor efectivo de material depositado es comparativamente alto para lograr la percolación eléctrica, o sea, formar rutas o caminos de material que permitan la conducción entre los electrodos de medición. En contraparte, existen otros tipos de sistemas material-sustrato, que presentan un modo de crecimiento Frank-van der Merwe. En este la interacción entre los átomos de material y el sustrato es muy buena, formando grandes capas continuas en espesores bastante menores.

Por otro lado, el cromo es un metal que no presenta tan buenas propiedades eléctricas como el cobre, pero que en sus primeras etapas de crecimiento sobre mica forma rápidamente una película continua, dando paso posteriormente a la formación de islas sobre las primeras capas (crecimiento Stranski-Krastanov). Esto permite tener una buena conductividad en espesores considerablemente menores al cobre. Por lo anterior, es que este material se ha propuesto como un buen candidato a surfactante, reduciendo el espesor mínimo necesario en metales de crecimiento Volmer-Weber para tener un camino continuo [2].

Otro punto fundamental para considerar es que tanto el cobre como el cromo, a diferencia del oro, por ejemplo, son reactivos en condiciones ambiente. Mientras que el cobre forma óxidos como CuO_2 y CuO , el cromo presenta principalmente Cr_2O_3 y CrO_3 . La aparición de óxidos es problemática al momento de buscar películas ultradelgadas con buena conductividad, debido a que su resistencia eléctrica es mayor que la de la especie metálica (son esencialmente semiconductores). De esta forma, el aumento del espesor de la capa de óxido, en desmedro de la capa metálica, resulta en un proceso perjudicial en el tiempo. Sin embargo, es importante notar que, debido al mayor volumen del óxido, su presencia pudiera ser positiva para muestras en torno a la percolación eléctrica.

Finalmente, un último punto a considerar sobre el transporte eléctrico es el efecto de la atmósfera en muestras con algunas componentes de óxidos. Debido a que su conducción es de tipo semiconductor, la adsorción de algunos gases presentes en la atmósfera genera importantes cambios en su señal eléctrica. Esto, al punto de utilizar esta variación, como un mecanismo de detección de gases [3]. Esta característica puede verse incluso aumentada, si consideramos la relación área-volumen, presentada en muestras de espesores nanométricos.

En esta tesis se estudia los efectos del crecimiento, envejecimiento y oxidación sobre el transporte eléctrico de películas ultradelgadas de cromo y su relación con la morfología. Además, a medida que se presentan los resultados, estos se irán contrastando con aquellos obtenidos en películas delgadas cobre, buscando lograr una mejor comprensión de la fenomenología presente en ambos sistemas.

1.2. Objetivo General

Estudiar los efectos de la oxidación sobre el transporte eléctrico y la morfología de películas ultradelgadas de cromo y su comparación con aquellos presentados en películas ultradelgadas de cobre.

1.3 Objetivos Específicos

- 1) Determinar los mecanismos de transporte eléctrico en películas ultradelgadas de cromo oxidadas (percoladas y no percoladas).
- 2) Comparar los mecanismos de transporte eléctrico en películas ultradelgadas de cobre oxidadas con aquellos presentados en muestras de cromo oxidadas.
- 3) Determinar el efecto del óxido sobre la morfología en muestras de cobre y cromo.

2. Teoría

2.1. Crecimiento de Películas Delgadas

Al evaporar un metal sobre cierto sustrato, en medida que se va depositando puede interactuar tanto con el sustrato como consigo mismo. Estas interacciones influyen en el cómo se va distribuyendo el material, lo que afecta sus propiedades eléctricas. Existen tres categorías, o tipos de crecimiento, para describir las distintas distribuciones existentes, las cuales dependen de si la interacción cohesiva o adhesiva es más fuerte [4].

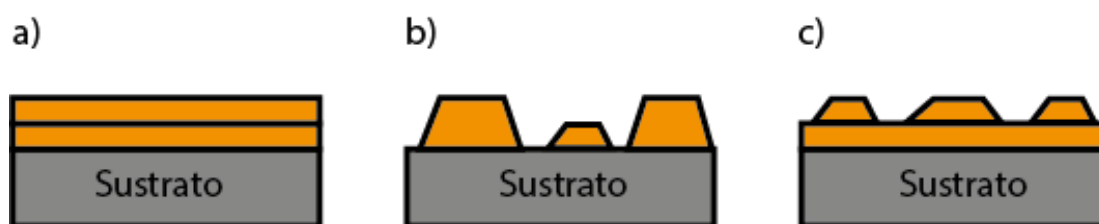


Figura 1: Tipos de crecimiento: a) Frank-van der Merwe, b) Volmer-Weber, c) Stranski-Krastanov

Frank-van der Merwe: También llamado crecimiento 2D, los átomos se distribuyen sobre el sustrato capa sobre capa, debido a la formación de una estructura cristalina y al hecho de que la interacción con el sustrato es más fuerte que entre distintos átomos del material evaporado. Es por esto último que mientras más capas haya, este tipo de crecimiento se vuelve más inestable.

Volmer-Weber: O crecimiento 3D, los átomos interactúan más fácilmente entre ellos que con el sustrato, por lo que tienden a aglomerarse en núcleos en vez de distribuirse sobre la superficie, por lo que demorará más en formarse una estructura conectada de material, lo que ocurre cuando los núcleos crecen lo suficiente para estar en contacto y así coalescer. Tanto el cobre como el oro presentan este tipo de crecimiento.

Stranski-Krastanov: O crecimiento mixto, los átomos “mojan” el sustrato como en el crecimiento Frank-van der Merwe, pero al formarse las capas superiores comienzan a aparecer estructuras tipo “isla”, debido a la dificultad para mantener la estructura cristalina. El cromo presenta este tipo de crecimiento sobre mica.

2.2. Resistencia Eléctrica de Películas Delgadas

A nivel macroscópico, se entiende que la resistencia de un material viene dada por sus dimensiones geométricas y un valor inherente al material llamado resistividad (ρ) a través de la relación

$$R = \rho L/A \quad (1)$$

Donde R es la resistencia, L el largo del material y A su área transversal. Pero al reducir a niveles microscópicos las dimensiones de un material, se puede notar que esta relación deja de ser tan simple, ya que el valor de la resistividad ya no se puede considerar propio del material, sino que depende de sus dimensiones y por lo tanto es necesario analizar los mecanismos de transporte de los electrones para entender el cómo varía la resistencia. Este tipo de análisis y modelamientos comienzan con el trabajo de Fuchs [5], al considerar que los electrones podían rebotar de forma especular o difusa en el borde del metal, por lo que, si estos bordes están a una distancia comparable o menor al camino libre medio, tiene un efecto en dificultar el transporte eléctrico.

Este modelo fue mejorado a través de nuevas consideraciones, como por ejemplo la de que la superficie de la película no es plana, sino que la altura puede ir variando [6], o que la presencia de estructuras granulares dificulta el desplazo de los electrones por la muestra, descrita por el trabajo de Mayadas-Shatzkes [7]. Para películas de cromo, este último modelo ha sido satisfactorio hasta espesores sobre los 5 nanómetros [8].

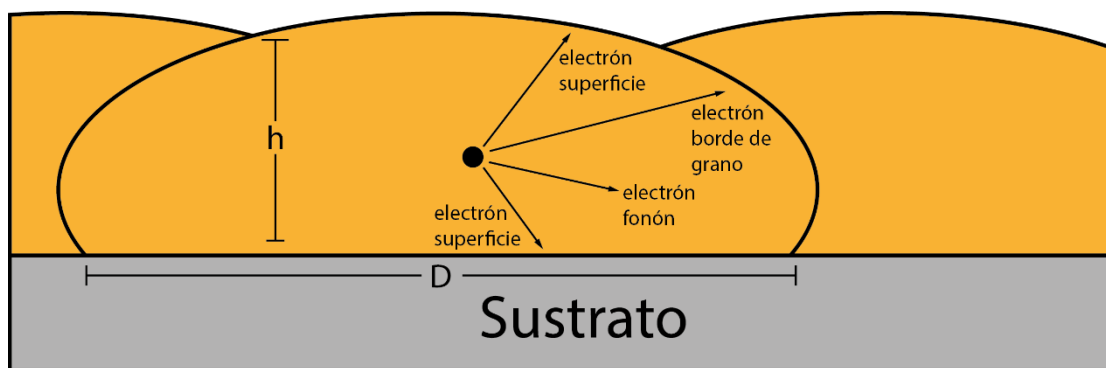


Figura 2: Esquema de interacciones en una película ultradelgada.

Por otro lado, el cómo varía la resistencia frente a los cambios de temperatura está asociado al tipo de material y da información respecto a sus mecanismos de transporte. En particular, destacan el comportamiento metálico, donde la resistencia aumenta a medida que la

temperatura sube, debido al aumento de interacciones electrón-fonón; y semiconductor, donde el aumento de temperatura permite una mayor cantidad de electrones en la banda conductora, disminuyendo la resistencia.

En general, las películas metálicas ultradelgadas no se presentan como una lámina homogénea sobre el sustrato, sino que se conforman de pequeñas estructuras granulares. Por lo tanto, en este rango nos referimos a un espesor efectivo de las muestras, haciendo la equivalencia a un espesor homogéneo con la misma resistencia.

El trabajo de Mayadas y Shatzkes [7] da cuenta de que el tamaño de estas estructuras (en particular su diámetro) influyen sobre la resistencia de las películas metálicas, bajo el supuesto de que los bordes de grano funcionan como barreras de potencial que dificultan el desplazamiento de los electrones. A través del desarrollo matemático de estos supuestos, obtienen la resistividad ρ viene dada por las expresiones

$$\frac{\rho_0}{\rho_g} = 3 \left[\frac{1}{3} - \frac{\alpha}{2} + \alpha^2 - \alpha^3 \ln(1 + 1/\alpha) \right] \quad (2)$$

$$\rho = \left\{ \frac{1}{\rho_g} - \frac{6(1-P)}{\pi\kappa_0\rho_0} \int_0^{\pi/2} d\phi \int_0^\infty \frac{\cos^2 \phi}{H^2(q, \phi)} \left(\frac{1}{q^3} - \frac{1}{q^5} \right) \frac{1 - e^{-\kappa_0 q H(q, \phi)}}{1 - P e^{-\kappa_0 q H(q, \phi)}} dq \right\}^{-1} \quad (3)$$

$$H(q, \phi) = 1 + \frac{\alpha}{\cos(\phi) \left(1 - \frac{1}{q^2}\right)^{1/2}} \quad (4)$$

Donde ρ_g es la contribución del grano en la resistividad, ρ_0 es la resistividad del bulk, P es un parámetro de especularidad con la superficie de la película, κ_0 es la razón entre el espesor de la muestra y el camino libre medio dentro del grano. α viene dado por la expresión

$$\alpha = \frac{l_0}{d} \frac{S}{1-S} \quad (5)$$

Donde l_0 es el camino libre medio dentro del grano, d el diámetro del grano y S un parámetro de especularidad del grano.

2.3. Percolación Eléctrica

Un aspecto importante para películas ultradelgadas de material es el de la percolación. Para entender este concepto, consideremos un bosque donde si dividimos el terreno en un tablero de cuadrados de un metro cuadrado, en cada cuadrado existe la probabilidad p de que esté ocupado por un árbol y la probabilidad $1-p$ de que no haya un árbol ahí. Si se inicia un incendio en un árbol, el fuego se expandirá a los árboles adyacentes, por lo que en el caso de tener un valor p bajo, el fuego solo consumirá una pequeña parte de los árboles, pero sobre cierto valor de p_c , habría suficientes árboles como para que todo el bosque se incendie. Cuando el valor de p es superior a p_c se dice que se ha pasado el umbral de percolación, concepto introducido por Broadbent y Hammersley [9].

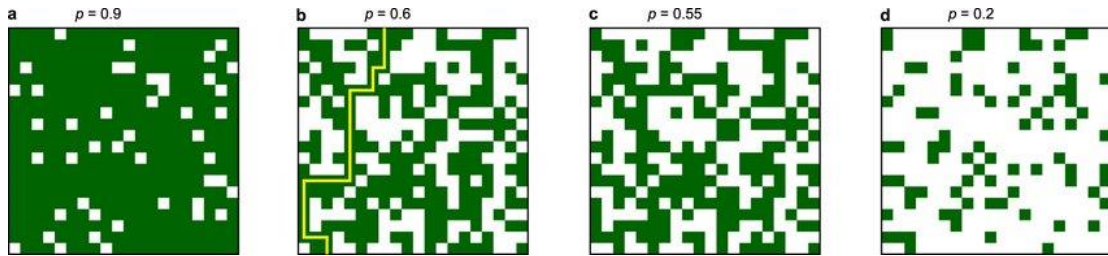


Figura 3: Matriz cuadrículada, se puede representar en verde una zona cubierta de metal y en blanco cuando este está ausente. En b) se muestra el escenario donde hay una ruta de metal que atraviesa de arriba hacia abajo la muestra [10].

En nuestro contexto, en las primeras etapas de crecimiento de una muestra no tenemos el sustrato totalmente cubierto de metal, sino que este se distribuye en ciertas zonas, de la misma forma que los árboles del bosque. Por un lado, diremos que se alcanza el umbral de percolación geométrica, una vez que existan rutas de material que atraviesen toda la muestra. Por otro lado, el umbral de percolación eléctrica es superado una vez que los electrones pueden atravesar la muestra, ya sea moviéndose dentro del metal, o por efecto túnel.

La percolación es de fundamental importancia para entender el cambio de resistencia durante el crecimiento de películas con crecimiento Volmer-Weber. Para una película de crecimiento Frank-van der Merwe o Stranski-Krastanov no se aprecia la misma evolución en la resistencia, aunque igualmente debe percolar por lo menos en la formación de la primera capa atómica.

En particular, para el crecimiento 3D se reconocen 4 zonas de importancia reportadas por Anderson [11].

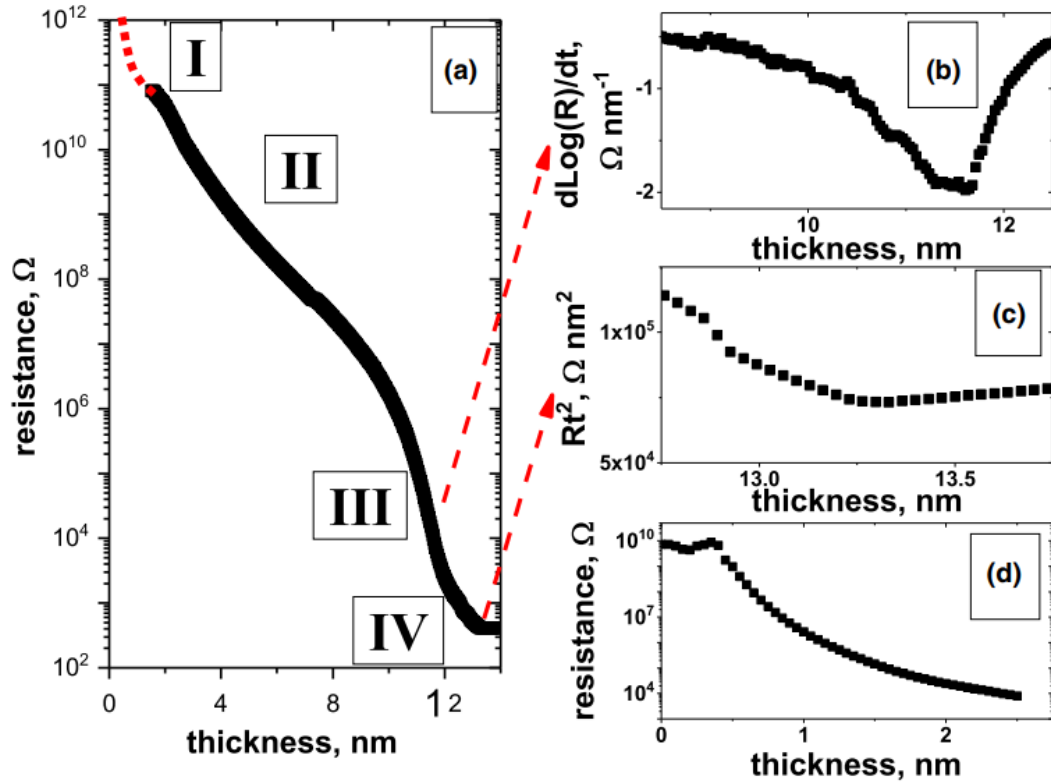


Figura 4: En a) se observa la resistencia en espesor de una película de oro sobre mica, en d) se tiene la resistencia en espesor de una película de cromo sobre mica [12].

En la zona I se tiene una caída abrupta de la resistencia. En la zona II la resistencia decrece suavemente, con una dependencia casi lineal de $\text{Log}(R)$ en t , la conducción se produce principalmente por efecto túnel entre las islas de material. En la zona III ocurre una veloz caída de la resistencia y se alcanza la percolación eléctrica, definida por un mínimo en la función $d(\text{Log}R)/dt$. La teoría de la percolación predice que la resistencia tiene un comportamiento tipo $R \propto |h - h_c|^{\pm\mu}$, donde h es función del material depositado, h_c es dicha función evaluada en la percolación eléctrica, y μ es un exponente crítico. Finalmente, en la zona IV se dice que la película ya está formada, aunque se puede dividir en dos zonas, una donde la película es semicontinua, y otra donde es continua. Estas zonas son separadas bajo el criterio de un mínimo de la función Rt^2 .

Para una película con crecimiento Stranski-Krastanov en sus primeras etapas no ocurre la formación de núcleos de material, por lo que no hay un rango donde la conducción por efecto túnel sea considerable (relativo al crecimiento Volmer-Weber). Para estos casos, se tiene directamente que la resistencia tiene un comportamiento tipo $R \propto |h - h_c|^{\pm\mu}$, tal como

describe el trabajo de Lourens *et al.* [13]. El exponente crítico se relaciona con conexiones eléctricas entre distintas zonas de material, donde hay dos casos de interés, el primero es dos dimensional ($\mu = 1,3$), donde los granos se distribuyen solo por el plano. En el otro extremo, donde las conexiones son de tipo tres dimensional ($\mu = 2,0$), pueden aparecer un grano sobre otro, por lo que los electrones pueden desplazarse en dirección perpendicular a la de la corriente.

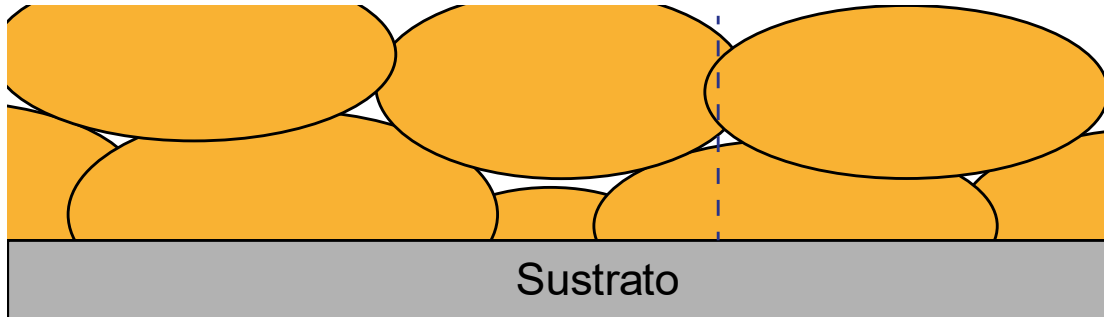


Figura 5: Ejemplo de conexión 3 dimensional, un electrón que toma el camino de la línea punteada puede atravesar varias interfases antes de la interfase del borde de la muestra.

2.4. Oxidación de Películas Delgadas

Si bien metales como el oro son inertes al exponerse al aire, otros como el cobre y el cromo se oxidan al reaccionar con este, y la formación de óxido afecta a la conducción de electrones. Son diversas las especies de óxidos que se pueden formar en los metales y cada uno tiene propiedades distintas. En el caso del cobre, se encuentra principalmente el Cu_2O . En el caso del cromo, dominan la formación de Cr_2O_3 y CrO_3 [14].

Estudios como el de Cabrera-Mott [15] dan cuenta de ciertos mecanismos de crecimiento de los óxidos, siendo relevantes el crecimiento del óxido de tipo parabólico y el modelado como el inverso de un logaritmo.

El primer crecimiento se produce sobre películas con espesores mayores a un espesor crítico. En este caso el metal o el gas es soluble en el óxido, y las interfases metal-óxido y óxido-gas se encuentran en equilibrio termodinámico, pero hay una concentración de metal y de oxígeno diferentes, lo que provoca el desplazamiento de átomos siguiendo un gradiente de concentración y una velocidad de oxidación proporcional al inverso del espesor del óxido, lo que resulta finalmente en una ley parabólica.

$$X^2 = 2C\tau \quad (6)$$

Con X el espesor del óxido, τ el tiempo y C un constante. Sin embargo, en ciertas condiciones pueden encontrarse ajustes lineales o cúbicos.

El segundo crecimiento hace referencia a la aparición de un fuerte campo eléctrico debido a la diferencia de potencial entre una película ultradelgada de metal y las moléculas de gas. Usando esta teoría podemos describir la variación de resistencia de una película oxidándose, bajo el supuesto de que el óxido crece de forma laminar y disminuye por lo tanto el espesor efectivo de la película metálica, cuya resistencia es mucho menor al óxido y se asume por lo tanto que todo el transporte eléctrico ocurre en ella. Esto se traduce a que la evolución de la resistencia en el tiempo va como

$$1/X = C - D \ln \tau \quad (7)$$

Para dar cuenta de estos crecimientos de óxido en la resistencia de una muestra, se considera que el cambio de esta se produce solo por la reducción del espesor efectivo de la parte metálica, debido al crecimiento del óxido.

$$R(\tau) = \frac{\rho L}{A(t_0 - bX(\tau))} \quad (8)$$

Donde R es la resistencia eléctrica, ρ la resistividad, l el largo, a el ancho, t_0 el espesor inicial, $X(\tau)$ el espesor del óxido en función del tiempo, y b una relación de tamaño entre el metal y el óxido.

2.5. Resistencia Eléctrica y su dependencia en Temperatura

Es bien sabido que la resistencia de un metal tiene un comportamiento prácticamente lineal (fuera del rango de bajas temperaturas), debido a la mayor cantidad de colisiones entre los electrones y los átomos del metal. Sin embargo, para las condiciones de las películas ultradelgadas, el comportamiento del transporte de electrones no es equivalente al de un metal macroscópico, y este aspecto se replica en la dependencia en temperatura. En esta sección consideramos algunos modelos usados para el contexto de películas ultradelgadas.

En primera instancia consideramos el modelo para películas granulares, donde la conducción se da por efecto túnel entre los distintos granos de metal.

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(-2 \sqrt{\frac{C}{kT}} \right) \quad (9)$$

Otro modelo que considerar es el de Variable-range Hopping [16], donde se toma en cuenta la aparición de un gap en la red cristalina, debido a la gran distancia entre los distintos átomos.

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \left(\frac{T_0}{T} \right)^n \right) \quad (10)$$

Por último, tomamos en cuenta el modelo semiconductor, importante debido a que las películas de cobre y cromo presentan oxidación, siendo los óxidos producidos de tipo semiconductor.

$$\sigma = CT^n \quad (11)$$

3. Montaje Experimental

Desarrollamos el trabajo experimental de esta tesis en distintas instalaciones de la Universidad Técnica Federico Santa María. Este consistió en la fabricación de muestras con el método físico de vapor dentro de una cámara de vacío, donde también realizamos la caracterización eléctrica, a través de la medición de la resistencia eléctrica durante la fabricación de la muestra, envejecimiento en vacío, oxidación parcial y oxidación ambiente. Fuera de la cámara donde crecimos las muestras, realizamos además como caracterización eléctrica mediciones que dan cuenta de la variación de la resistencia en función de la temperatura, usando un condensador de dedo frío. Llevamos a cabo además caracterizaciones elementales mediante el uso de espectroscopia Raman, y análisis morfológico con un microscopio de fuerza atómica (AFM).

3.1. Fabricación de las Muestras

Evaporamos películas de cromo en una cámara de vacío, a una presión cercana a los $1 \cdot 10^{-4}$ Pa, a través del método de depósito físico de vapor (PVD por sus siglas en inglés), en específico evaporación por calentamiento resistivo. Este método consiste en el calentamiento del metal a evaporar a través del paso de corriente por un filamento de tungsteno que se enrolla en un perfil cónico que sirve de canastillo para colocar el material (Figura 6). Para saber la tasa de evaporación se usa una microbalanza de cuarzo, que mide el cambio de la frecuencia de resonancia de un cristal cuarzo (piezoeléctrico) debido al cambio de masa por el material depositado. Todas las muestras de cromo fabricadas presentan una tasa de evaporación de 0,01 nm/s. Una vez alcanzada la tasa de evaporación necesario, expusimos el sustrato durante un tiempo determinado por el espesor deseado de cada muestra.



Figura 6: Canastillo de evaporación.

Para el evaporador y otros equipos usados, como el condensador de dedo frío, requieren de vacío para su correcto funcionamiento. Para conseguir las condiciones necesarias de presión usamos una bomba mecánica para generar un vacío parcial, y posteriormente una bomba turbomolecular, debido a que esta última no puede operar desde la presión ambiente. Dependiendo del equipo, usamos un medidor de cátodo frío, o un medidor tipo Bayard-Alpert.

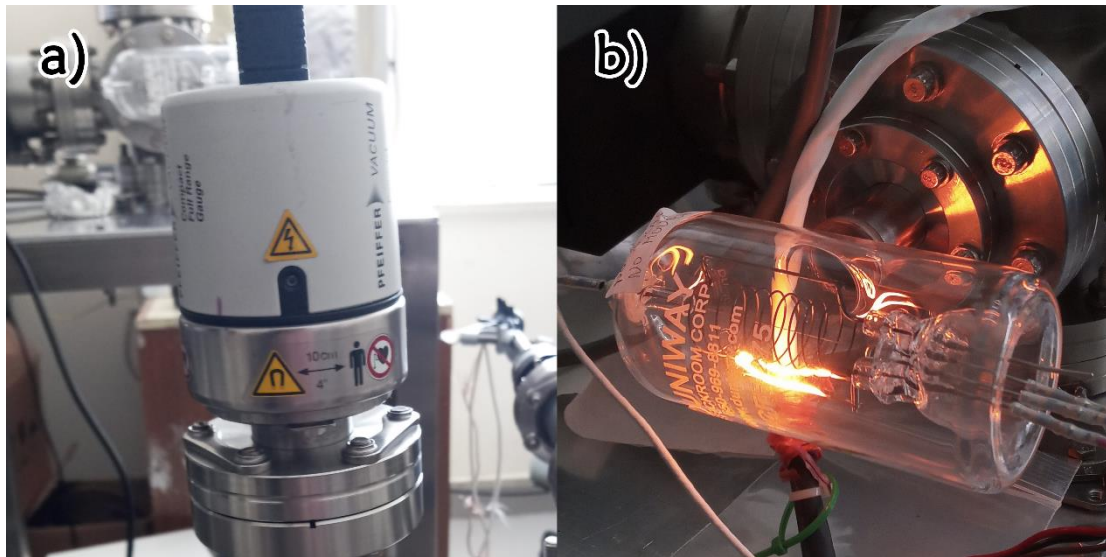


Figura 7: Medidores de presión, a) cátodo frío b) Bayard-Alpert.

3.2. Caracterización eléctrica

3.2.1. Medición de la resistencia

Para el desarrollo de esta tesis se usan dos métodos para medir la resistencia: de dos contactos y cuatro contactos. Para ambos casos, la recopilación de los datos se realiza con el software *Labview*, el cual registra la resistencia cada 0,5 segundos y entrega como dato el promedio de las mediciones realizadas durante 5 segundos. Además, para la precisión de las mediciones, se aplica corriente continua, que va cambiando su dirección cada 5 segundos, debido a que las mediciones en cada dirección pueden diferir.

El método de dos contactos es menos exacto, pero es más fácil de montar. Se basa en un circuito, donde está la muestra, al que se aplica una diferencia de potencial fija. Con un picoamperímetro se mide la corriente y así se calcula la resistencia en base en estos dos valores.

El método de cuatro contactos se vuelve necesario cuando la resistencia de la muestra es muy baja y por lo tanto la resistencia del resto del circuito es una fuente de incerteza considerable. En las conexiones exteriores del circuito se hace pasar una corriente, medida por un picoamperímetro, mientras que en las patas internas están conectadas a un equipo capaz de medir la diferencia de potencial. El circuito que mide la diferencia de potencial presenta una enorme resistencia, por lo que no interfiere en el paso de la corriente del circuito exterior. Con la obtención de la diferencia de potencial de forma independiente de la corriente, no interfiere la resistencia del circuito en general. Sin embargo, en zonas como la soldadura se producen los denominados “voltajes parásitos”, por lo que es necesario hacer mediciones invirtiendo la dirección de la corriente, ya que este proceso invierte la diferencia de potencial en la muestra, pero los voltajes parásitos conservan su valor, por lo que al promediar desaparecen.

Para las mediciones *in situ* es necesario que las muestras de metal que se forman entren en contacto con un circuito, de forma que sea posible medir su resistencia eléctrica en todo momento. Por lo tanto, previo al ingreso de la mica el evaporador de cobre y cromo, evaporamos contactos de oro con un equipo de *sputtering*. Estos contactos son soldados con indio a un circuito eléctrico, por lo que el metal evaporado posteriormente cierra el circuito en medida que se deposita.

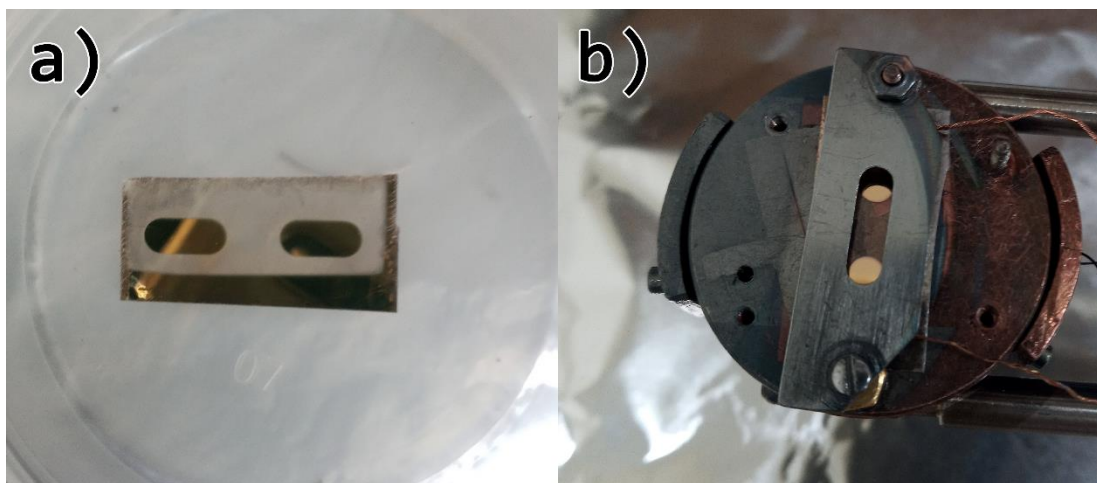


Figura 8: Mica moscovita con películas de oro evaporadas para medir con el método de dos contactos. En b) se tiene este tipo de mica instalada en el portamuestras.

La técnica de *sputtering* consiste en la deposición de un material debido al bombardeo de iones sobre un blanco. Para esto, se ioniza un gas noble como el argón (para evitar que

reacción con el material a evaporar), a través de una diferencia de potencial. Estos iones son acelerados y dirigidos por un campo electromagnético hacia un blanco donde se encuentra el material a evaporar, y debido al choque del gas ionizado, los átomos del blanco son arrancados, lo que permite que se depositen sobre el sustrato.

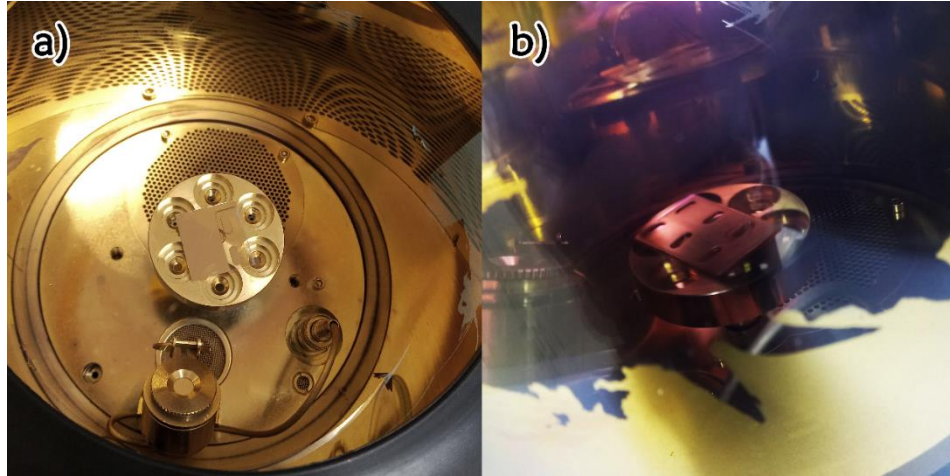


Figura 9: Cámara del equipo de Sputtering, en a) se muestra la cámara desde arriba, y en b) se encuentra el equipo en funcionamiento.

3.2.2. Resistencia *in situ*

Una vez que la mica tiene evaporados los contactos, soldamos con indio los cables del brazo de inserción a los contactos, y cuando el brazo está posicionado en la cámara de vacío, se conecta a un picoamperímetro. Sobre la mica se coloca una máscara metálica para definir el área a evaporar, esta máscara la montamos a cierta distancia de la mica, evitando que haga contacto eléctrico con el circuito.



Figura 10: Brazo de inserción, a la izquierda se ubica el portamuestras.

Posterior a la deposición y envejecimiento de las muestras, llevamos a cabo la oxidación en dos etapas: oxidación controlada y oxidación ambiente. Para esto, usamos una válvula de aguja con la que es posible ir aumentando paulatinamente la presión en la cámara de vacío (de forma previa se debe bloquear la conexión de la cámara a las bombas), y dejamos por un tiempo determinado la presión en los distintos órdenes de magnitud. La segunda etapa comienza una vez que se consigue la presión ambiente, y se mantiene la medición por un periodo de tiempo considerable (uno o dos días).

3.2.3. Resistencia en función de la temperatura

Durante el transcurso de esta tesis se trabajó con dos condensadores de dedo frío. En el primero no es posible mantener el vacío de las muestras al montarlo, por lo cual estas están parcialmente oxidadas. Para el montaje en este dedo frío, se deben evaporar muestras con una máscara para cuatro contactos. La muestra evaporada se adhiere de forma vertical al portamuestras con la ayuda de un adhesivo instantáneo, para posteriormente soldar las conexiones de cuatro contactos.

El segundo dedo frío se fue instalando durante el transcurso de la tesis. En él es posible alcanzar una temperatura alrededor de los 10 K y presiones del orden de $2 \cdot 10^{-6}$ Pa. Además, es posible evaporar *in situ*, lo que permite medir la variación de resistencia en temperatura de películas metálicas, para luego ser comparadas con la película ya oxidada.

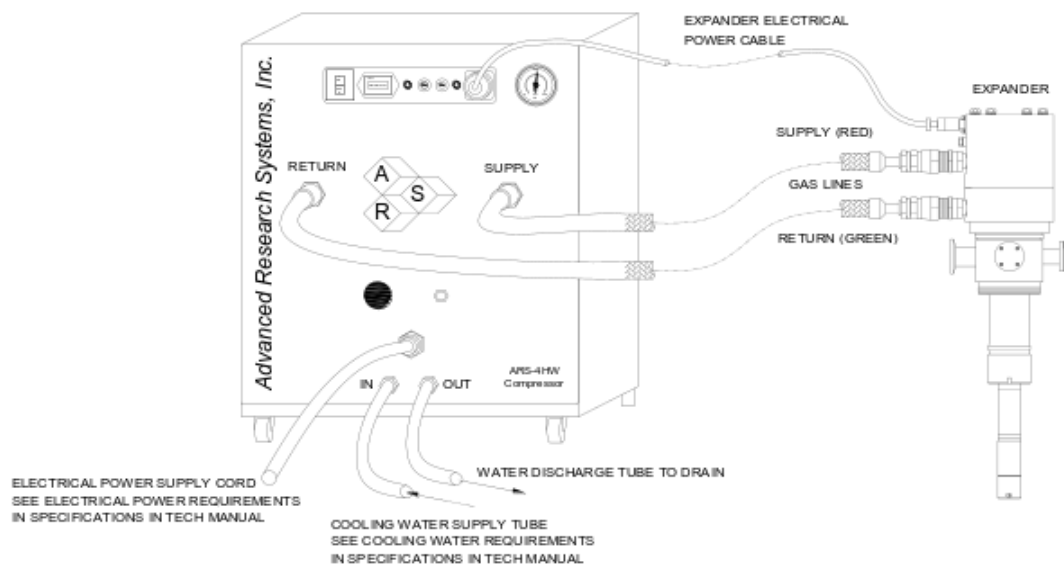


Figura 11: Esquema del condensador de dedo frío.

3.4. Caracterización Morfológica de las Muestras

Muestras parcialmente oxidadas de cromo fueron medidas a través de un microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés). Este microscopio consta de una punta fina que barre la muestra, esta punta está montada sobre un cantiléver que es deformado debido a las interacciones interatómicas entre la punta y la muestra. El cantiléver refleja el haz de un láser, y al deflektarse por la interacción con la muestra, modifica la dirección del haz reflejado. El haz llega entonces a un fotodetector de cuatro secciones, donde la diferencia de señal entre la zona de arriba y abajo sirve para recrear la variación de altura de la muestra y así generar el perfil, mientras que la diferencia de señal entre izquierda y derecha provee información de la torsión del cantiléver [17].

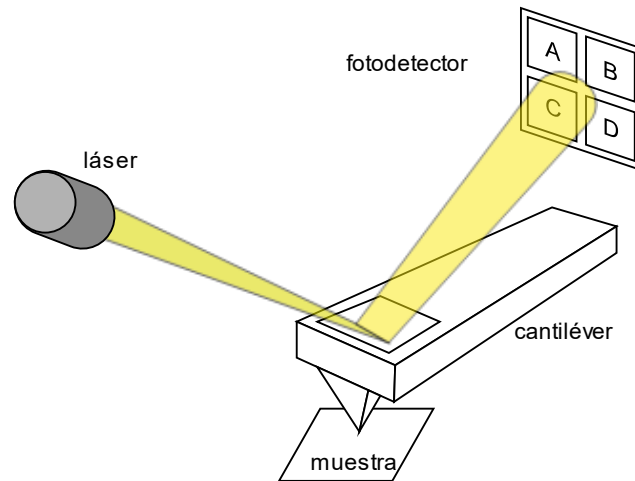


Figura 12: Esquema AFM.

3.5. Caracterización a través de espectroscopía Raman

Llevamos a cabo la caracterización elemental a través de la espectroscopía Raman. Esta es una técnica espectroscópica basada en la interacción de fotones con los modos vibracionales de cierto material. Al incidir un haz de luz monocromática sobre una muestra, gran parte de la luz dispersada será reflejada con la misma longitud de onda que la original, a este comportamiento elástico lo llamamos dispersión de Rayleigh. Sin embargo, una pequeña cantidad de los fotones emitidos (alrededor de un fotón entre $1 \cdot 10^6$ y $1 \cdot 10^8$) tendrá un corrimiento de su longitud de onda al ser reemitido. Este fenómeno ocurre porque el fotón, al interactuar con la nube electrónica de alguna molécula de muestra, lleva a un electrón de un estado electrónico a un estado virtual y luego queda el electrón en otro estado, habiendo

absorbido o perdido cierta cantidad de energía que es intercambiada con la del fotón. Por lo tanto, el fotón tendrá una diferencia de longitud de onda independiente de su frecuencia original, pero dependiente de la diferencia de energía entre los distintos estados vibracionales de las moléculas.

Debido a que a temperatura ambiente las moléculas están mayoritariamente en su estado fundamental, lo más probable es que la luz reemitida tenga menor energía (mayor longitud de onda), caso denominado como dispersión de Stokes. Los casos en que los fotones tienen mayor energía a la del haz original, son clasificados como dispersión anti-Stokes.

De lo expuesto anteriormente, se desprende que el corrimiento de la longitud de onda de la luz depende de los diferentes estados vibracionales de las moléculas que conforman un material, por lo tanto, esta información se puede usar como huella dactilar para reconocer distintos compuestos en el análisis de una muestra [18].

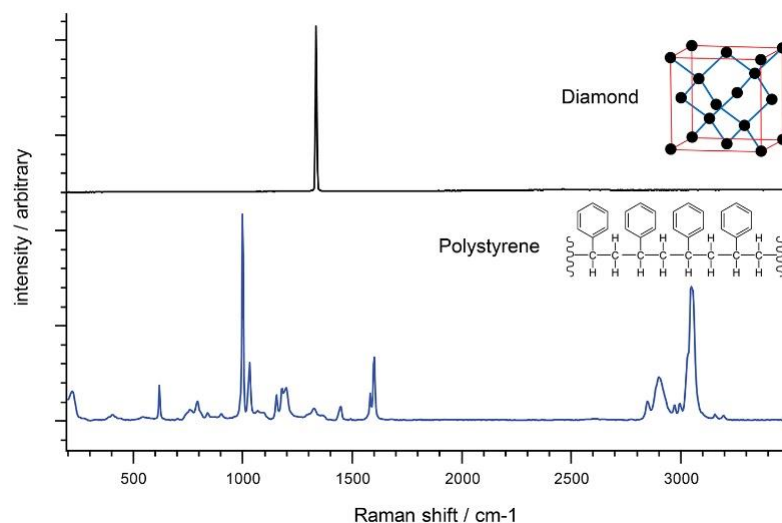


Figura 13: Comparación del espectro Raman del diamante, con una estructura cristalina bien definida, con el poliestireno, con modos vibracionales más complejos [19].

En nuestro caso, medimos muestras de cromo recientemente evaporadas para detectar la presencia de algún óxido. Para esto, medimos el patrón de una mica pura, y se comparó con los datos de una muestra con el metal evaporado. Además, medimos una misma muestra de cromo en distintos tiempos para posteriormente analizar si el aumento de los óxidos se ve reflejado en las mediciones. Cabe destacar que debido al proceso entre desmontar una muestra de cromo y colocarla para el análisis Raman, hay un periodo de tiempo donde ya ha ocurrido oxidación, siendo este proceso más rápido en su etapa inicial.

4. Resultados y Análisis

En esta sección presentamos y analizamos los resultados obtenidos durante esta tesis. El principal estudio de esta tesis está basado en las mediciones y caracterizaciones de películas delgadas de cromo, sin embargo, constantemente se contrasta el comportamiento observado, con aquellos obtenidos en películas delgadas de cobre y/u oro. Las principales referencias utilizadas para estos tipos de muestra están basadas en artículos [2,12,20-22] y tesis [23,24] publicadas por integrantes del grupo de investigación en el cual desarrollamos esta tesis.

Esta sección, se divide en 7 partes. Las primeras cuatro hacen referencia a mediciones hechas *in situ*. En la sección 4.1, presentamos el estudio realizado a partir de la medición de la resistencia durante el crecimiento de la película de cromo. En la sección 4.2 abarcamos el proceso de envejecimiento de las muestras. En la sección 4.3, discutimos acerca del cambio de resistencia al variar la presión de la cámara de vacío. Por último, en la sección 4.4 estudiamos el comportamiento de la oxidación sobre la resistencia en condiciones ambiente por un tiempo prolongado.

Posteriormente presentamos los experimentos *ex situ*, donde se incluye en la sección 4.5 el análisis elemental por espectroscopía Raman. En la sección 4.6 discutimos los resultados del análisis morfológico de algunas muestras, a través del uso de un AFM. Finalmente, en la sección 4.7 presentamos el estudio del comportamiento de la resistencia de muestras parcialmente oxidadas en función de la temperatura.

4.1. Crecimiento

La etapa de crecimiento de la película se inicia una vez que el sustrato es expuesto al flujo de cromo desde el canastillo, y termina cuando éste se retira. El brazo móvil del portamuestras es el que permite realizar este proceso en vacío.

La Figura 14 muestra el comportamiento de la resistencia eléctrica en función del espesor para diferentes muestras de cromo evaporadas en similares condiciones. El código para diferenciarlas es solo una etiqueta para poder referenciarlas. Los resultados evidencian la similitud en el comportamiento de la respuesta eléctrica para casi todas las muestras: Una abrupta caída de ~ 7 órdenes de magnitud, al llegar a los 1,5 nm de espesor; para espesores mayores se presenta una notable disminución de la razón de decrecimiento de esta.

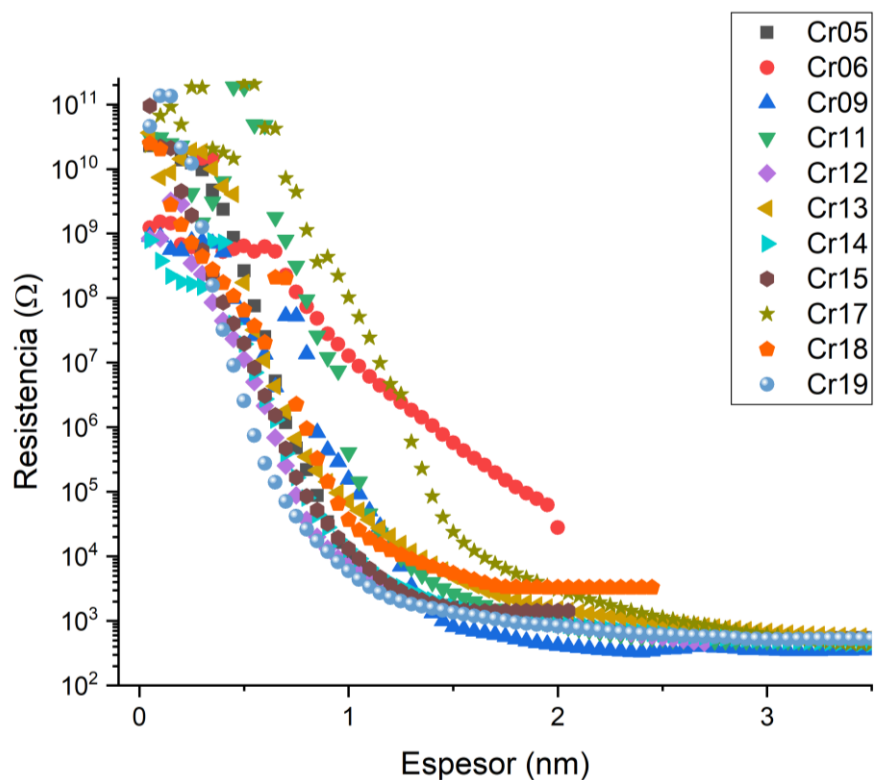


Figura 14: Gráfico de resistencia según espesor de distintas muestras de cromo crecidas en las mismas condiciones.

Un resultado similar había sido reportado para espesores menores [23] y en otras temperaturas de sustrato [13].

El comportamiento de la muestra Cr06 que parece alejarse un poco de lo observado en las demás, puede ser entendido basado en la preparación del sustrato. Al preparar la mica para su utilización, puede quedar con pasos de clivaje no distinguibles ópticamente, los cuales representan “escalones” lo suficientemente grandes como para entorpecer la conducción eléctrica de una película tan delgada (estamos hablando de un par de nanómetros a lo sumo).

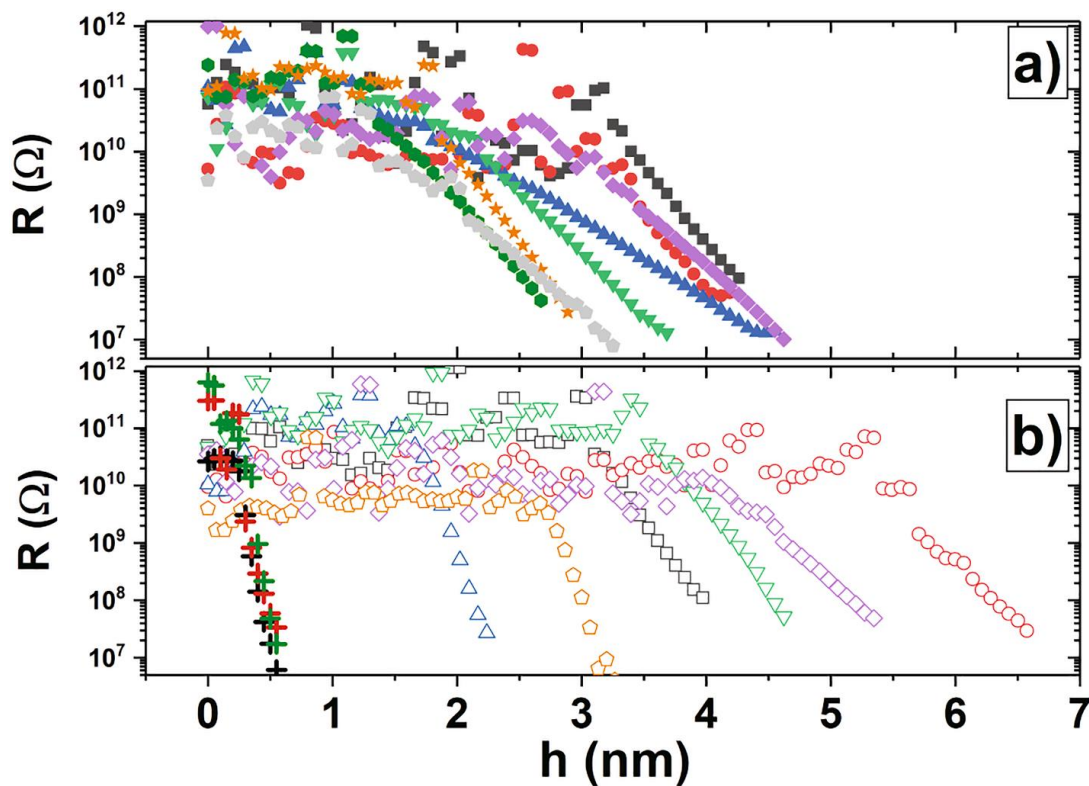


Figura 15: Dependencia de la resistencia en función del espesor para a) películas de cobre y b) películas de cromo (cruces) y oro (símbolos huecos) [21].

La rápida caída inicial de la resistencia eléctrica queda más evidenciada al compararla con aquella medida durante el crecimiento de películas de cobre. La Figura 15 muestra dicha comparación. Podemos distinguir claramente los diferentes comportamientos que corresponden a las distintas etapas de crecimiento de un VW. Es notable la similitud con los resultados presentados en la sección 2.3, Figura 4, para películas delgadas de oro. Esto apunta a que el modo de crecimiento del cromo es diferente de aquel presentado por el oro y el cobre. Además, se resalta más la segunda zona de crecimiento de las muestras de cromo, en donde se observa prácticamente una “saturación” de la disminución de la resistencia, que es mayor que aquella mostrada en muestras de cobre (Figura 16).

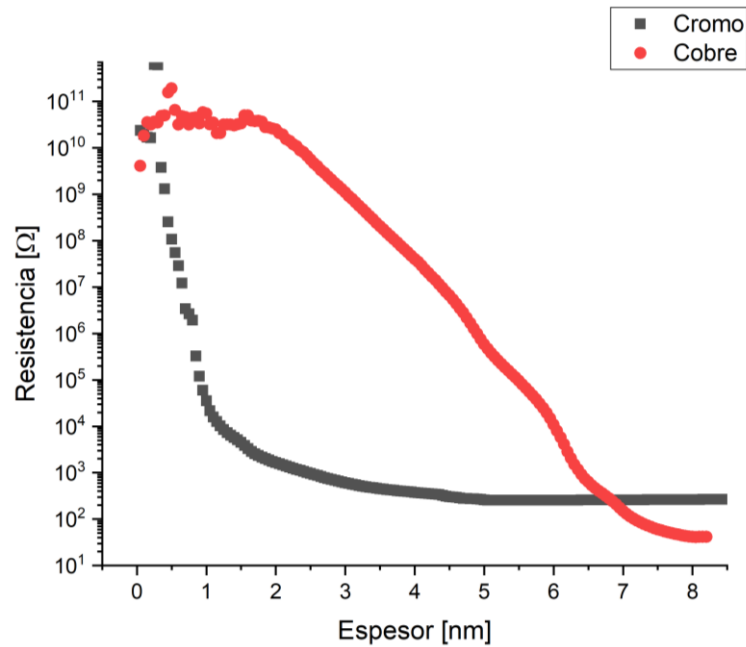


Figura 16: Resistencia vs Espesor para cromo (gris) y cobre (rojo). Se puede apreciar que en el cromo la caída de la resistencia es mucho más abrupta, pero que sobre cierto espesor la resistencia del cobre es menor.

Estos resultados soportan claramente la idea de la utilización de cromo como un surfactante metálico para lograr una conducción eléctrica en bajos espesores en películas delgadas de materiales VW. Su utilización para este objetivo en películas de Oro [2] y Cobre [24] ya ha sido reportado, sin embargo, no se ha discutido sus condiciones de optimización. A partir de los resultados de esta tesis, podemos ver que utilizar una capa de más de 1,5 nm de cromo terminaría aumentando el espesor de la película, sin mejorar necesariamente su conducción. La caída presentada para espesores menores que 1 nm, es el comportamiento más deseado en la fabricación de películas ultradelgadas para conducción eléctrica.

Muestra	Espesor Final [nm]	Resistencia Final [Ω]
Cr05	3	540
Cr09	3	328
Cr11	3	494
Cr13	6	373
Cr14	6	287
Cr15	2	1401
Cr17	4	437
Cr18	2	3370
Cr19	5	562

Tabla 1: Espesores finales y su resistencia eléctrica en las distintas muestras de cromo.

Con los datos de la Tabla 1 construimos en la figura 14 el gráfico de resistividad en función del espesor.

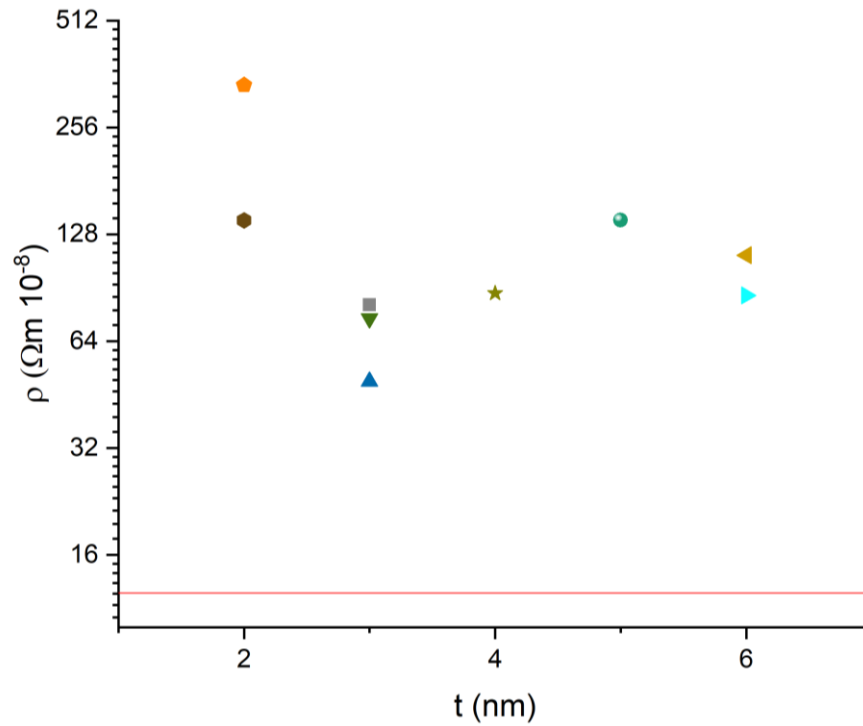


Figura 17: Gráfico de la resistividad vs el espesor final de la evaporación de películas de cromo. La línea roja hace referencia a la resistividad “bulk” del cromo.

Podemos notar un mínimo en la resistividad a los 3 nanómetros de espesor. Para corroborar esto, generamos gráficos Rt vs t , debido a que Rt es proporcional a la resistividad.

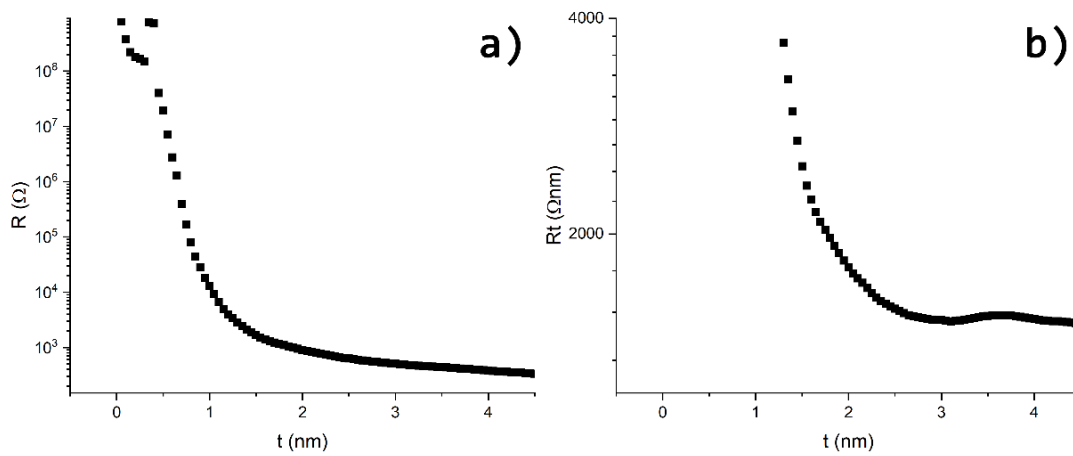


Figura 18: Gráficos representativos de a) resistencia en función del espesor, y en b) Rt de la misma muestra.

Encontramos un mínimo justamente alrededor de los 3 nanómetros. Una explicación para tener un mínimo de resistividad en este espesor está en el hecho de que una película con crecimiento tipo Stranski-Krastanov tiene sus primeras capas ordenadas, rompiéndose este orden sobre cierto espesor, donde aparecen estructuras granulares. Por lo tanto, si bien la resistencia sigue disminuyendo por el aumento del espesor, el aumento de resistividad atribuido a la aparición de islas es más relevante que la disminución entendida por el aumento del espesor.

A continuación, buscamos analizar la percolación eléctrica de las muestras basado en el comportamiento descrito en la sección 2.3. Como indicamos anteriormente, la resistencia en torno a la percolación presenta un comportamiento del tipo:

$$R \propto |t - t_c|^\mu \quad (12)$$

Donde R es la resistencia, t el espesor y t_c un espesor crítico, el exponente μ puede tomar valores entre 1,3 y 2, dando cuenta de la formación de conexiones 2 o 3 dimensional en cada respectivo extremo.

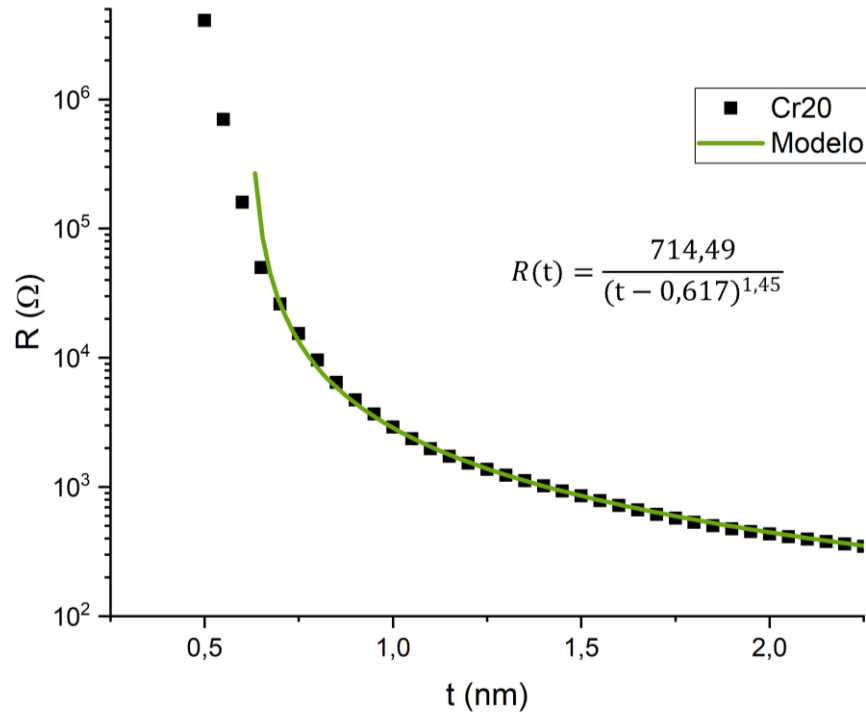


Figura 19: Ajuste del modelo de Lourens (curva verde) y datos experimentales de una muestra representativa.

De la Tabla 2 podemos ver que la muestra Cr13 presenta valores alejados del resto tanto para t_c como μ , por lo que no la consideraremos para el análisis posterior. Dicho esto, podemos promediar el resto de los valores obteniendo $t_c = 0,9 \pm 0,2$ y $\mu = 1,6 \pm 0,4$.

Muestra	Espesor crítico [nm]	μ
Cr11	1,0	1,8
Cr12	0,7	1,7
Cr13	0,4	3,7
Cr14	0,9	1,0
Cr17	1,2	2,2
Cr20	0,6	1,5

Tabla 2: Parámetros de ajuste modelos de Lourens.

El valor obtenido para t_c , es consistente con los comentarios anteriores, respecto a la brusca caída de la resistencia. Este número nos indica que aproximadamente en 0,9 nanómetros, se alcanza la percolación eléctrica, o sea, existe ya caminos que permiten una “conducción metálica” entre los electrodos de medición. A partir de ahí, se deberían seguir completando dichos caminos, y luego depositando material sobre ellos. Esta imagen pictórica es consistente con imágenes AFM tomadas en espesores de cromo inferiores al nanómetro. En la Figura 20 [2] podemos ver la comparación entre la mica desnuda y un depósito de cromo de 0,8 nanómetros, donde se observa que el metal cubre gran parte de la superficie del sustrato.

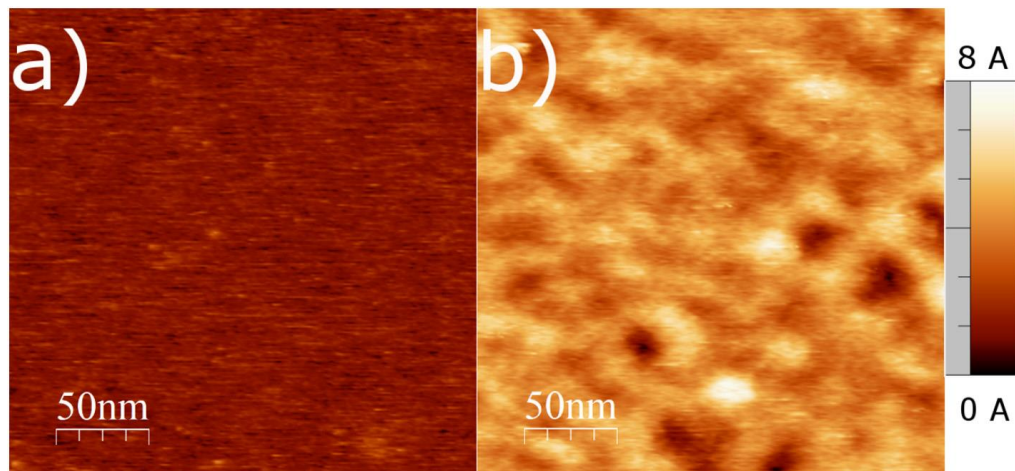


Figura 20: Imágenes AFM de a) mica sola y b) cromo sobre mica. [2]

Para comprender mejor los valores de μ obtenidos, se comparan con aquellos reportados para Au y Cu. La Tabla 3 muestra los valores para μ en muestras de Cu y Au fabricadas bajo distintas condiciones. Los valores de μ antes de la percolación no fueron obtenidos debido a que los equipos no pueden medir la resistencia eléctrica de forma precisa al inicio de la evaporación.

Temperatura [°C] (Cu)	μ después de la percolación (Cu)	Temperatura [°C] (Au)	μ después de la percolación (Au)
Ambiente	1,6	Ambiente	1,8
Ambiente	1,1	Ambiente	1,1
57	1,2	Ambiente	1,0
57	1,0	Ambiente	1,4
120	1,0	80	1,5
120	1,1	80	1,8

Tabla 3: Exponentes críticos de Cu reportados en el trabajo de G. Gray [24], y de Au en [12].

En todos los casos tenemos que el valor promedio de μ está dentro del rango de conducción 2D o 3D mencionado en la sección 2.3, lo que es un indicio de que la interpretación dada tiene sentido. Para nuestras muestras de cromo, el valor de μ es superior al de las muestras de oro o cobre, aunque debemos recordar que el sentido de dimensionalidad que nos da este parámetro no tiene que ver con el tipo de crecimiento de estos metales necesariamente. Sin embargo, es necesario realizar un análisis más profundo para entender el porqué de estas diferencias.

Finalmente, analizaremos los resultados obtenidos para la segunda zona de crecimiento, la que hemos llamado de “saturación de la resistencia eléctrica”. Una forma de analizar estos datos es a través del análisis de un gráfico Rt^2 vs t , que da cuenta de la transición de una película semicontinua a una continua [25-27]. La Figura 21 muestra tanto la resistencia en función del espesor, como la dependencia de Rt^2 . Podemos ver cualitativamente que se produce un mínimo de este segundo gráfico cerca de los 2 nanómetros de espesor. La Tabla 4 indica los valores de $t_{\min}$ obtenidos. Estos nos dicen que el traspaso de una película semicontinua a una continua se produce en un espesor de $2,3 \pm 0,8$ nm, lo que marca una diferencia entre nuestro trabajo y las muestras depositadas anteriormente [21], donde el espesor final de las películas no es superior al nanómetro.

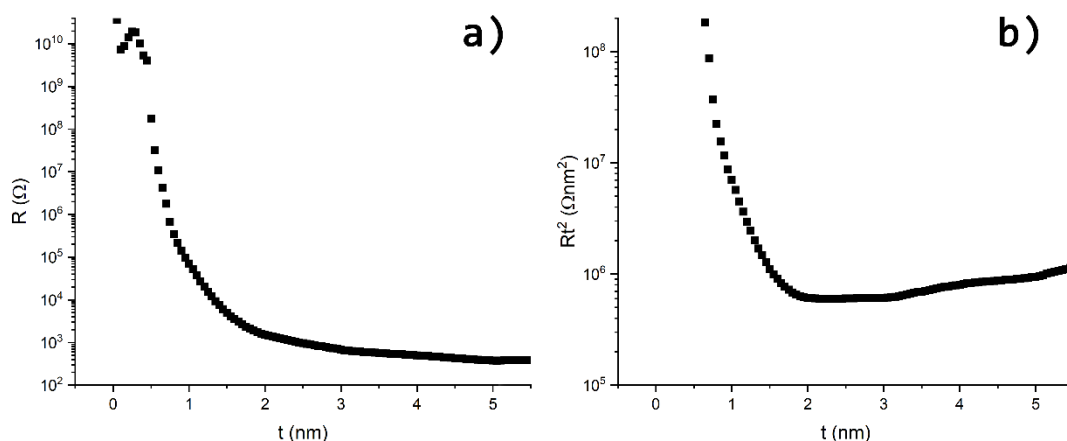


Figura 21: Gráfico representativo de a) Resistencia en espesor y b) Rt^2 vs t .

Los datos recopilados, mostrados en la Tabla 4, son de muestras de un espesor superior a 3 nm, de tal forma de asegurar que se haya alcanzado la transición a película continua. Se aprecia que al tener un mayor espesor la resistencia es menor, algo totalmente esperable.

Muestra	Espesor del mínimo Rt^2 vs t (nm $\pm 0,25$ nm)	Resistencia del mínimo (Ω)
Cr13	2,30	1128
Cr14	1,70	1225
Cr16	3,15	546
Cr17	3,40	442
Cr19	1,50	1360
Cr20	1,90	476

Tabla 4: Registro de espesores donde Rt^2 es mínimo.

4.2. Envejecimiento

Una vez depositado el metal sobre el sustrato, los átomos tienen la capacidad de reacomodarse a un nivel energético menor. Las muestras de cromo fabricadas durante esta tesis, de espesores entre los 2 y 6 nm, presentaron consistentemente un aumento de la resistencia eléctrica, tal como muestra la Figura 22.

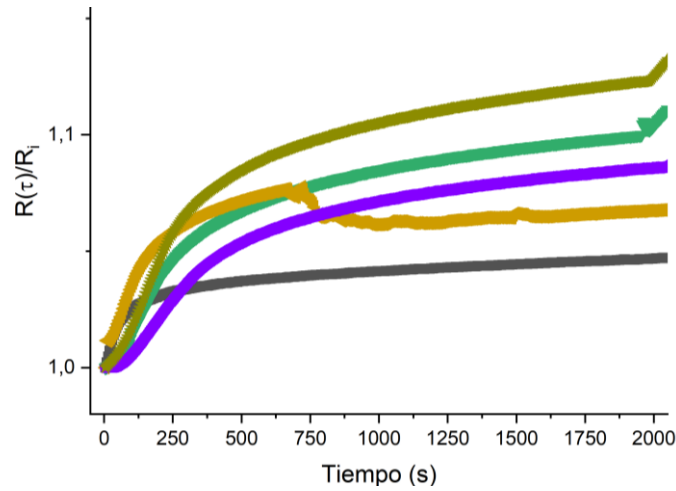


Figura 22: Curvas de resistencia en tiempo para distintas muestras de cromo, se puede observar en este caso un aumento de la resistencia eléctrica.

Para el caso de metales de crecimiento Volmer-Weber como el oro, el cómo se reorganiza el metal depende de si ha alcanzado la percolación, teniendo antes de este fenómeno que los núcleos se van aislando unos de otros, lo que aumenta la resistencia de la lámina considerablemente, debido a la dificultad de conducir por efecto túnel.

En caso contrario, cuando se alcanza la percolación, hay diversos mecanismos que reducen la resistencia, como el cambio de orientación cristalográfica y el cambio de tamaño de grano. Los comportamientos anteriormente relatados se aprecian en la Figura 23, del trabajo de Henríquez *et al.* [12], donde se dejó envejecer una muestra de oro antes y después de la percolación.

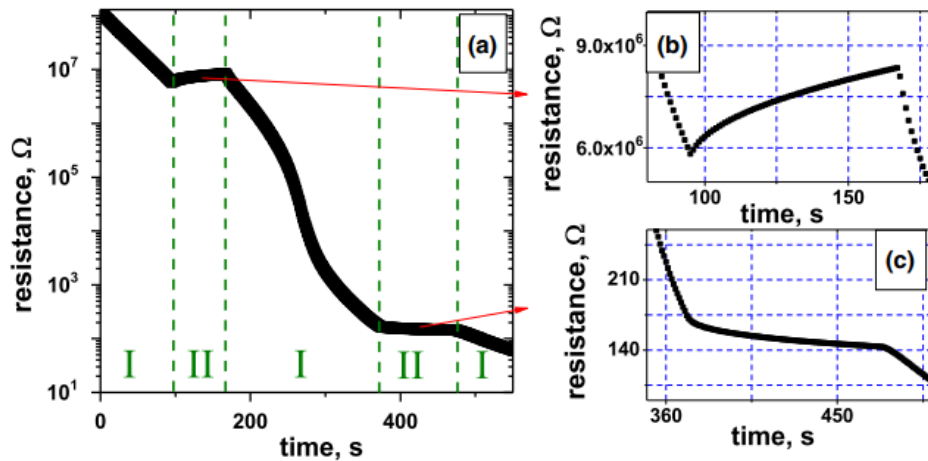


Figura 23: $R(t)$ durante evaporación de muestra representativa de oro, en b) se aprecia que al dejar de evaporar antes de la percolación se produce un aumento de la resistencia, mientras en c) se observa el comportamiento opuesto una vez alcanzada la percolación [12].

Es posible englobar los fenómenos de disminución de la resistencia posterior a la percolación a través del modelo de Wu *et al.* [28], modificado por Henríquez *et al.* [12]

$$R(\tau) = A + B^{-C\sqrt{\tau}} \quad (13)$$

En el trabajo de Marín [23] se realizan estudios de envejecimiento para muestra percoladas y no percoladas de cobre, donde en la Figura 24 se muestran los comportamientos anteriormente descritos.

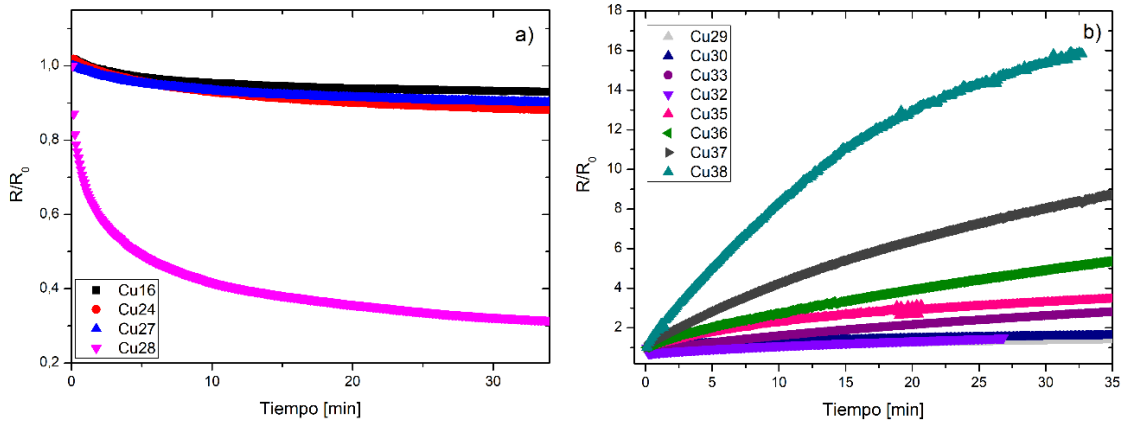


Figura 24: Cambio de la resistencia en función del tiempo en películas de cobre: a) percoladas, b) no percoladas [23].

Al tener el cromo un crecimiento tipo SK no presenta este mismo comportamiento. Esto debido a que en sus primeras etapas es esperable que los átomos se acomoden sobre el sustrato en vez de formar núcleos, los que aparecerían una vez que se hayan formado las primeras capas de material. Sin embargo, hasta donde sabemos, este aspecto aun no es bien entendido. Las muestras de cromo de espesor inferior al nanómetro [21,24] no muestran un comportamiento homogéneo, en la Figura 25c se observa que estas pueden presentar un aumento o disminución de la resistencia eléctrica, a pesar de tener las mismas condiciones de fabricación.

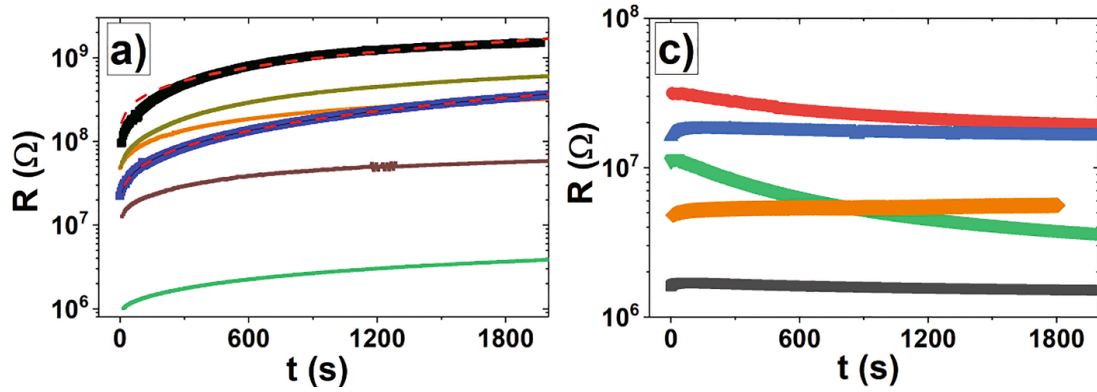


Figura 25: Envejecimiento de: a) Películas no percoladas de cobre y c) películas de cromo de menos de 1 nm de espesor [21].

La diferencia entre las muestras de cromo de este trabajo y las medidas anteriormente es el espesor de las muestras. Ya discutimos en la sección anterior que la transición de una película semicontinua a una continua se da alrededor de los 2,3 nanómetros de espesor, lo que da cuenta de una diferencia entre los conjuntos de muestras. Tiene sentido que, para películas semicontinuas, los átomos de cromo tengan una tendencia a rellenar las discontinuidades de la película, algo ya considerado en el trabajo de Gray [24], además de buscar una configuración cristalina más ordenada. En cambio, para espesores mayores hay una preferencia por las estructuras de isla, pudiendo presentarse como mecanismo de aumento de la resistencia el que los átomos se aglomeren en estas estructuras. Además, como discutiremos en la siguiente sección, en el rango de presión que realizamos el envejecimiento (entre $1 \cdot 10^{-5}$ y $1 \cdot 10^{-4}$ Pa), ya se da cuenta de cierto nivel de oxidación, lo que aumenta la resistencia de las muestras.

Muestra	t [nm]	R_i [Ω]	$R(1800 \text{ [s]})$ [Ω]	$(R(1800 \text{ [s]}) - R_i) / R_i$	P_i [Pa]
Cr05	3	538	562	4,46%	$2,1 \cdot 10^{-5}$
Cr11	3	493	541	9,74%	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Cr13	6	375	400	6,67%	$4,8 \cdot 10^{-4}$
Cr16	6	255	276	8,23%	$2,6 \cdot 10^{-4}$
Cr17	4	437	489	11,90%	$2,4 \cdot 10^{-4}$

Tabla 5: Cambio de resistencia de distintas películas de cromo durante el envejecimiento.

Nuestras muestras dan cuenta de que el cambio de resistencia en el envejecimiento es entre uno y dos órdenes de magnitud menor que en el caso de las películas no percoladas de cobre. Esto tiene sentido debido a que en las películas de cobre se tiene que la conducción en este

rango se da principalmente por efecto túnel, por lo que, si las islas aumentan su distancia entre sí, esto tendrá una influencia considerable en la resistencia. En cambio, para el cromo, bajo las estructuras granulares que se separan entre sí, se tiene una capa continua de metal, por lo que la separación de islas no repercute de manera tan directa en la resistencia. La Figura 26 representa esta situación.

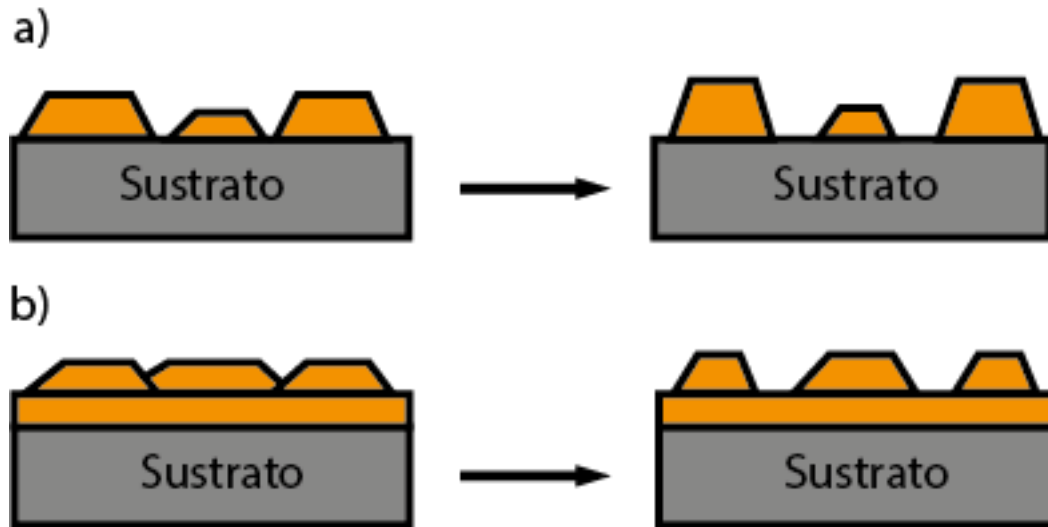


Figura 26: Esquema que muestra en a) la separación de islas en una película Volmer-Weber y b) la separación en una película Stranski-Krastanov.

4.3. Oxidación Controlada

En esta sección discutimos los resultados obtenidos al aumentar la presión de la cámara de vacío por intervalos fijos de tiempo, comparando el aumento de la resistencia en los distintos órdenes de presión. En el lado derecho de la Figura 27 se presenta en naranja el cambio de presión dentro de la cámara, mientras que en verde se observa el cambio de resistencia. Esta variación nos provee información respecto a la presión mínima de aire donde el metal comienza a oxidarse de forma considerable.

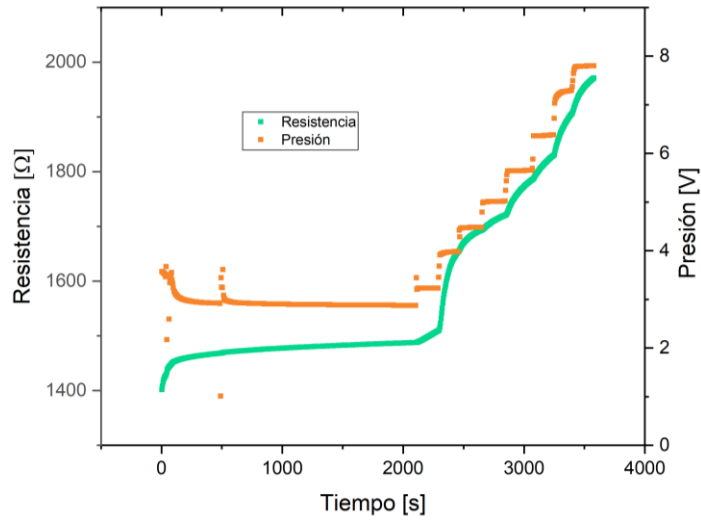


Figura 27: Gráfico que engloba el proceso de envejecimiento y oxidación controlada de una muestra representativa de cromo. En verde tenemos la resistencia en función del tiempo, mientras en naranja se aprecia la presión en función del tiempo.

Para analizar la evolución de la resistencia al cambiar la presión utilizamos la siguiente expresión

$$Y(P_i) = \frac{R_i - R_{i-1}}{R_{i-1}} \quad (14)$$

Donde R_i es la resistencia medida en la presión P_i antes de aumentar la presión. Las muestras que fabricamos presentan un comportamiento similar entre ellas, presentando un máximo de variación de la resistencia al alcanzar los $1 \cdot 10^{-3}$ Pa, mostrado en la Figura 28.

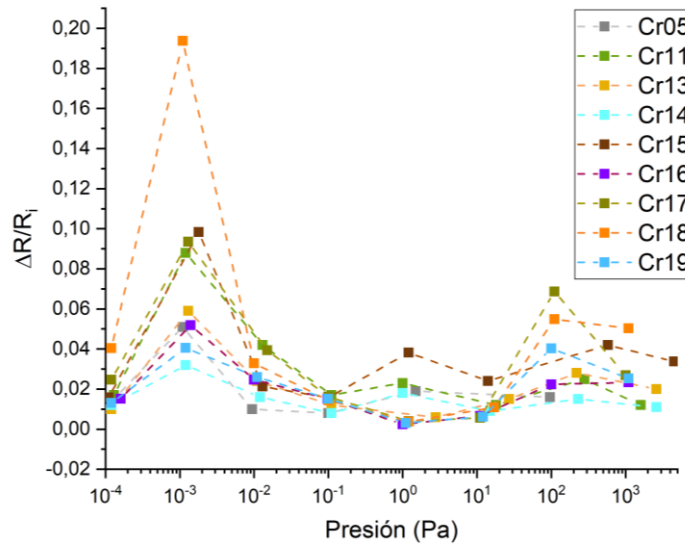


Figura 28: Gráfico con el cambio de la resistencia según el cambio de presión de distintas muestras de cromo. Se puede notar que la mayor variación se da al alcanzar una presión de $1 \cdot 10^{-3}$ Pa.

Los estudios previamente realizados dan cuenta de que, en el caso de películas no percoladas de cobre, el mayor cambio de la resistencia eléctrica se registra al alcanzar una presión de 1 Pa. Además, es interesante notar que, al alcanzar presiones mayores, puede presentarse una disminución de la resistencia. Una explicación para este fenómeno es que la aparición del óxido aumentar el volumen de las islas, pudiendo conectarlas entre sí, lo que mejoraría la conducción de electrones.

Por otro lado, las muestras de cromo con espesor inferior al nanómetro vuelven a dar cuenta de un comportamiento heterogéneo, presentando el mayor cambio de resistencia en distintos órdenes de magnitud, entre $1 \cdot 10^{-4}$ y $1 \cdot 10^{-2}$ Pa.

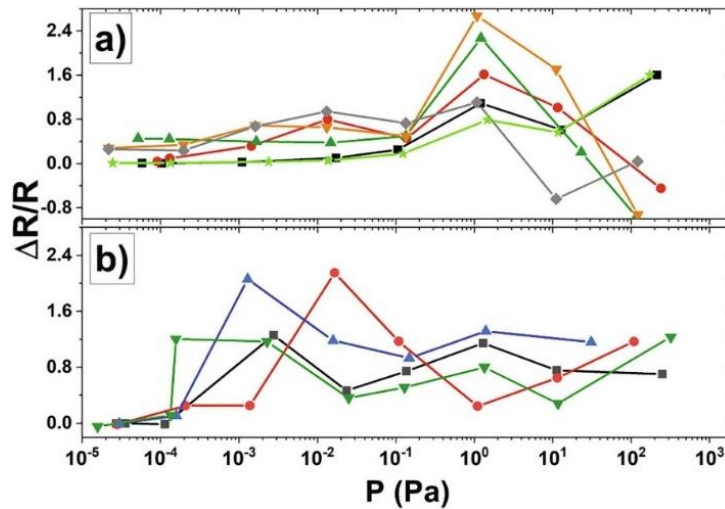


Figura 29: Variación de la resistencia en función de la presión en a) cobre no percolado, b) cromo (bajo el nanómetro de espesor) [21].

Notamos como diferencia entre nuestras muestras y los resultados preliminares el orden de magnitud de la variación de la resistencia, donde la máxima variación de nuestras muestras es del 20%, mientras en las películas no percoladas de cobre y en las anteriores muestras de cromo el cambio puede ser superior al doble de resistencia. Es importante notar que la medición del cambio de resistencia en $1 \cdot 10^{-4}$ Pa presenta como posible error experimental el hecho de que la cámara de vacío tiene una presión similar al terminar la evaporación, debido al aumento de la temperatura provocado por el canastillo, aunque posteriormente la presión disminuye.

Comparamos el máximo aumento de resistencia en nuestras muestras, tomando como variable independiente la resistencia inicial (medida al terminar la evaporación) y el espesor inicial de la muestra.

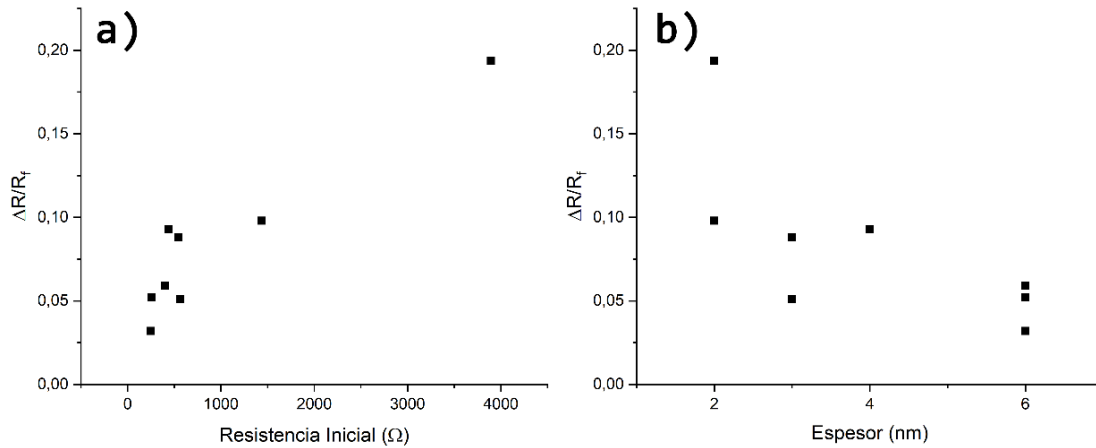


Figura 30: Cambio de resistencia en $1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ en función de a) la resistencia al finalizar la evaporación, b) el espesor de la muestra.

Ambos parámetros dan cuenta de lo mismo, debido a la correlación entre la resistencia inicial y el espesor de la muestra. Se aprecia de estos gráficos que el efecto de la oxidación es más notorio cuando el espesor de la muestra es menor, o cuando la resistencia de la muestra es mayor. Estos resultados tienen sentido, ya que, para una velocidad similar de crecimiento del óxido, la proporción de la parte metálica disminuye más en las muestras más delgadas.

Es necesario entender, o por lo menos plantear una hipótesis, del porqué debajo de cierto espesor, como para las muestras de cromo de un espesor inferior al nanómetro, el mayor cambio de resistencia debido a la oxidación no se presenta siempre en el mismo rango de presión. La oxidación ocurre debido a una diferencia de potencial en la película metálica y el gas alrededor, puede que cuando hay muy poco metal sea necesario más energía para iniciar el proceso, lo que se cumple en presencia de más gas (muestras de espesor al nanómetro). Además, se sabe que el cromo tiene un crecimiento mixto, por lo que las fuerzas de adhesión al sustrato son más fuertes que las de cohesión presentes entre los mismos átomos del metal. Esto puede influir en que la oxidación sea más factible una vez formadas las islas de material, donde prima la fuerza de cohesión entre los átomos de metal, y ya no participa la adhesión con el sustrato.

4.4. Oxidación en el Tiempo

En esta sección discutimos los resultados obtenidos al medir por más de un día la resistencia en condiciones ambiente, mientras se oxidan las muestras (que también pasaron por el proceso de oxidación de la sección anterior), con el fin de determinar el mecanismo de oxidación de las muestras.

Para el caso de nuestras muestras, realizamos en primera instancia una comparación del aumento de resistencia en distintos espesores, obteniendo que el cambio es mayor cuando los espesores de las películas son menores, algo ya notado en la sección anterior. Esto probablemente debido a que se ven más afectadas por la reducción de la fase metálica que de por sí es proporcionalmente menor.

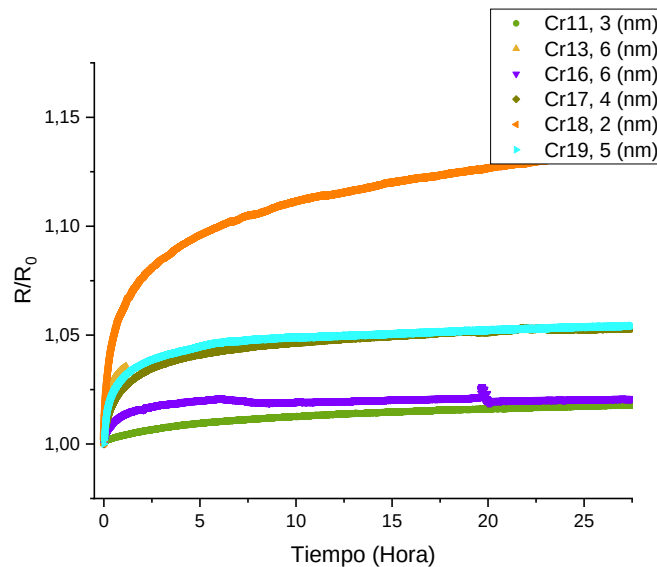


Figura 31: Oxidación en el tiempo de distintas películas de cromo.

La teoría de Cabrera y Mott da cuenta del crecimiento de óxido sobre una película delgada de metal. Bajo el supuesto que el óxido se forma como una capa en la interfaz metal-gas, se puede modelar el cambio de resistencia considerando la reducción del espesor de la fase metálica a través del tiempo.

Para el caso de las películas ultradelgadas de cobre percoladas, está documentado que presentan un comportamiento que sigue con la ley de inverso de logaritmo. En el caso de películas no percoladas, no tiene sentido usar el modelo mencionado, ya que la conducción

ocurre principalmente a través del óxido, y no como una capa metálica que reduce su espesor con el paso del tiempo.

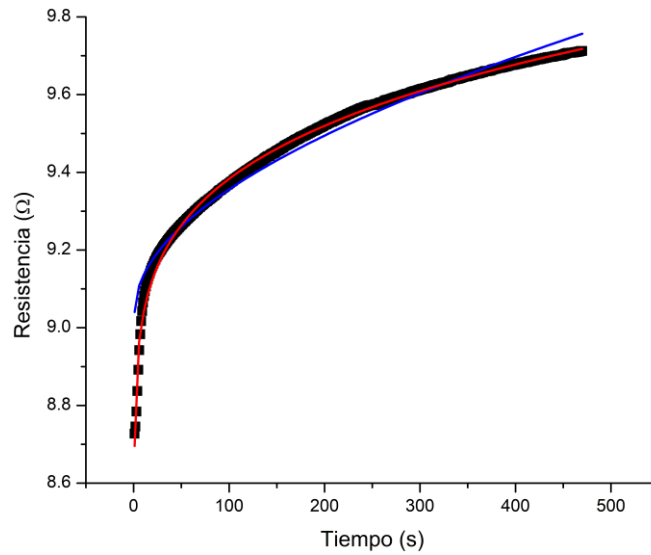


Figura 32: Resistencia en función del tiempo de muestra representativa de cobre. Los ajustes son en azul la ley cuadrática, y en rojo la de inverso de logaritmo [24].

Respecto al ajuste de la oxidación en nuestras muestras, mostrado en la Figura 33, encontramos un mejor ajuste al aplicar el modelo de inverso de logaritmo (ecuaciones 6 y 8), en comparación con el modelo polinómico (ecuaciones 7 y 8), donde las leyes cuadrada y cúbica no lograron ajuste y fue necesario tener el parámetro del exponente n libre para conseguir un ajuste (valores inferiores a $1/5$).

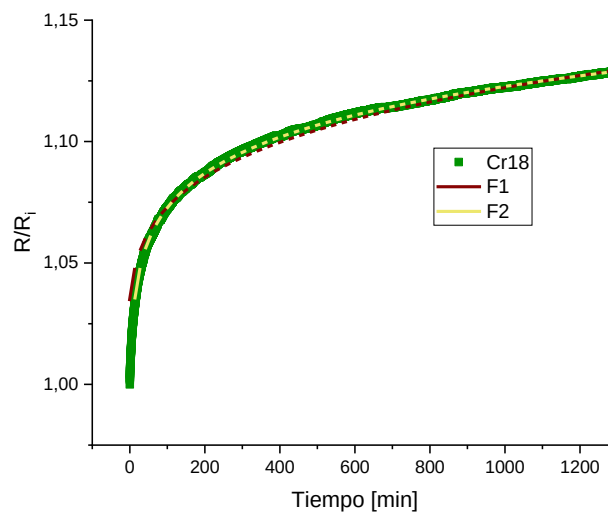


Figura 33: Ajustes sobre oxidación ambiente de una muestra de cromo, F1 corresponde a un crecimiento polinómico, mientras F2 corresponde al modelo de inverso de logaritmo.

En la tabla se encuentran los parámetros de ajuste de distintas muestras de cromo usando el modelo de inverso de logaritmo.

Muestra	Espesor (nm)	A	B
Cr11	3	3,7818	0,3003
Cr16	6	0,9620	0,0169
Cr17	4	2,7830	1,2918
Cr18	2	1,0356	0,0157
Cr19	5	1,6447	0,0049

Tabla 6: Parámetros del mejor ajuste encontrado para el modelo inverso de logaritmo.

Si bien el modelo usado logra ajustar de forma exitosa con los datos experimentales, no siempre logra tener un sentido físico, ya que a veces para lograr el ajuste, como se muestra en la Figura 34, la interpretación que tendría es que inicialmente la cantidad de óxido diverge para luego ser una cantidad negativa de óxido que se va reduciendo, lo que no tiene sentido físico.

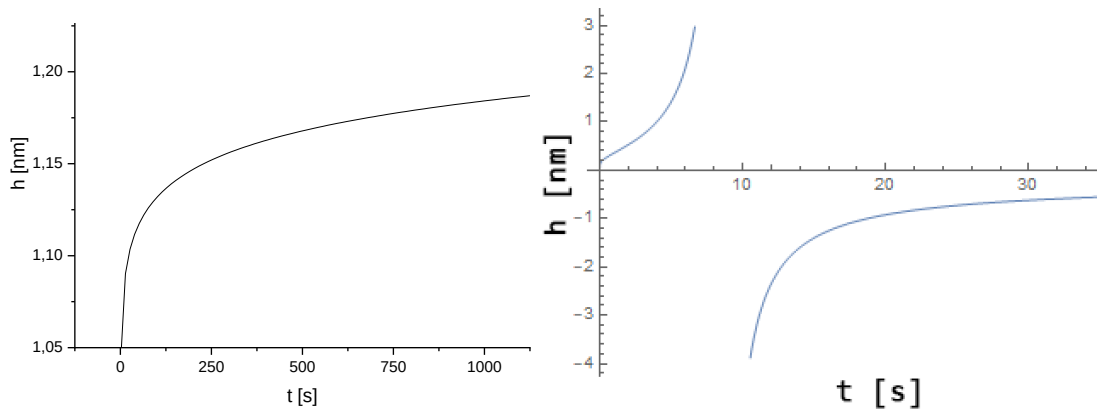


Figura 34: Espesor metálico perdido debido al crecimiento del óxido, según el ajuste con inverso de logaritmo.

Aquí hay que tener en cuenta los resultados obtenidos en el trabajo de Cortázar *et al.* [14], donde se reporta que los óxidos se distribuyen de forma homogénea en la película, lo que contradice la hipótesis de que el óxido y la parte metálica van como capas paralelas.

Debido a que en la oxidación controlada el mayor cambio se da al llegar a una presión de $1 \cdot 10^{-3}$ Pa, es que lo consideramos un caso de interés y medimos la oxidación en el tiempo para este caso particular (muestra Cr21), ante la posibilidad que por la baja presión se

encuentre un equilibrio donde la película de cromo ya no oxide más. Los resultados se muestran en la Figura 35.

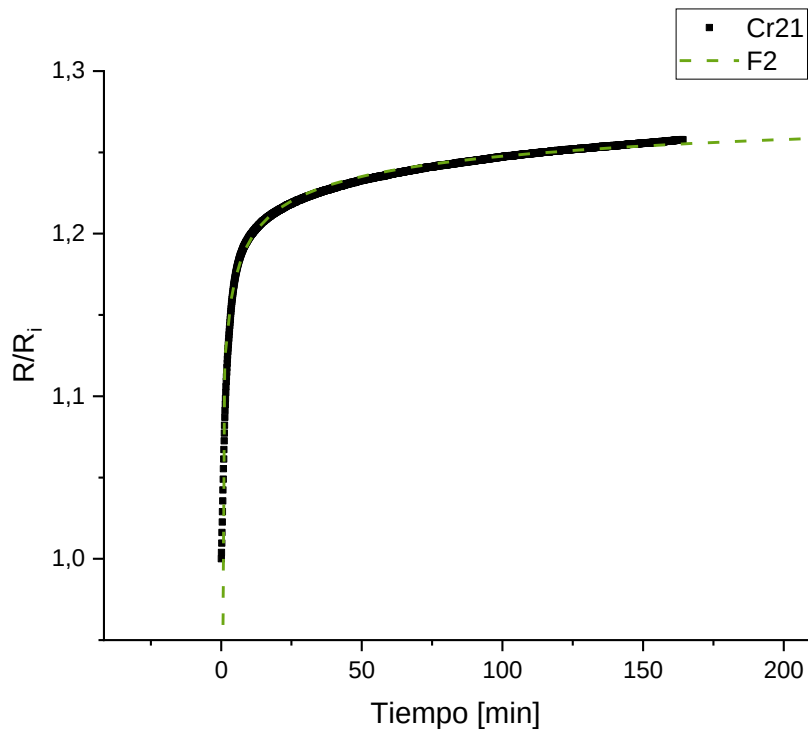


Figura 35: Ajuste con el modelo de inverso logaritmo sobre la oxidación de la muestra Cr21 bajo una presión de 10^{-3} Pa.

Cualitativamente se observa que el aumento de la resistencia en este caso es más abrupto que en los gráficos anteriores, sin embargo, hay que tener en cuenta que la oxidación en este caso comienza desde una película mucho menos oxidada, ya que, en las mediciones ambiente de oxidación controlada, ya habíamos realizado de forma previa la oxidación controlada.

Respecto al modelo, logramos ajustar de forma exitosa con el modelo de inverso de logaritmo. Esto nos da como información que en el tiempo durante el que realizamos la medición de resistencia, no ocurre una saturación de la oxidación, sino que mantiene el mismo mecanismo.

4.5. Espectroscopía Raman

Estudiamos la presencia de especies de óxido de cromo con espectroscopía Raman. El fin de esta sección es en primera instancia ver si es posible detectar alguna especie de óxido de cromo en una película ultradelgada sobre mica, además de analizar el cómo varían los

resultados modificando el espesor de las muestras, como también si hay modificaciones de las señales con el paso del tiempo.

La comparación entre medir solo mica y una muestra de cromo sobre mica se ve en el gráfico de la Figura 36. Para todas las muestras con cromo aparece un leve pico alrededor de los 550 cm^{-1} , lo que concuerda con los datos encontrados en la literatura para el óxido de cromo Cr_2O_3 [29]. Este análisis no descarta la presencia de otros óxidos, en especial es probable la existencia de CrO_3 , el cual sabemos que aparece al oxidar en condiciones ambiente películas de al menos 100 nanómetros [14], pero cuya señal se encuentra en los 980 cm^{-1} , donde la mica muestra algunas señales.

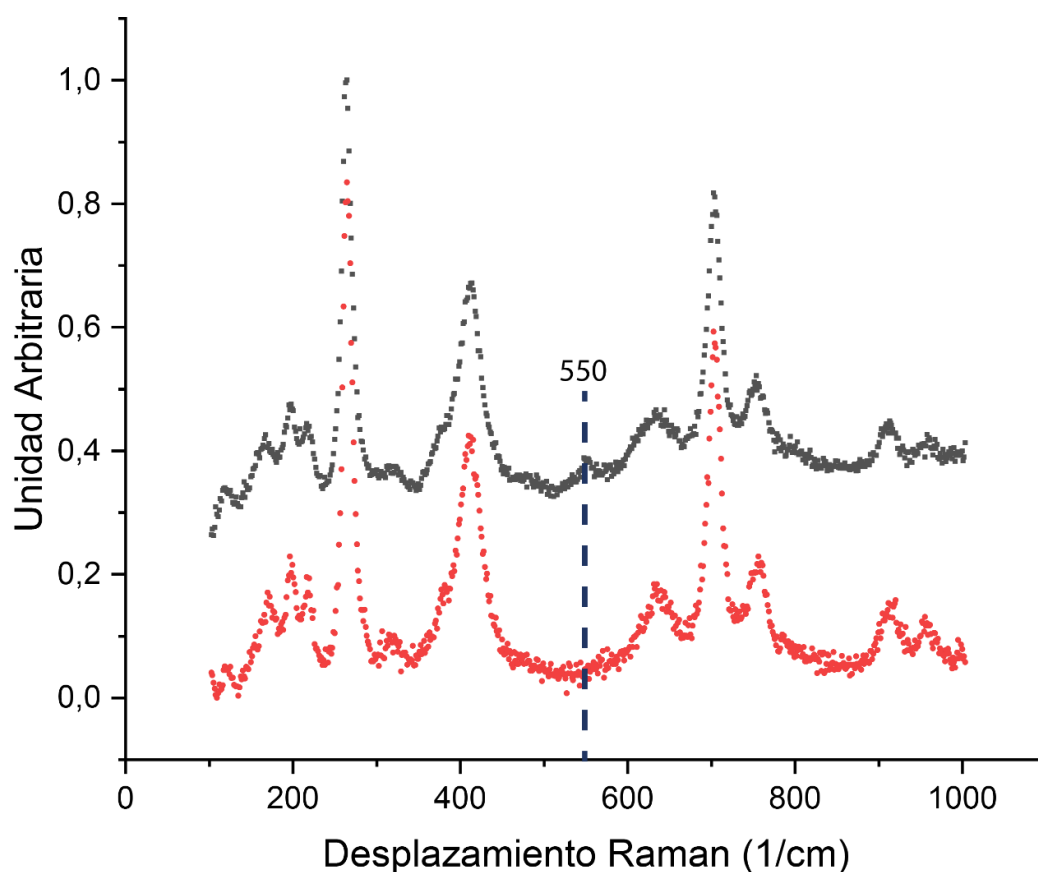


Figura 36: Comparación entre el espectro de una mica limpia (rojo), con una muestra de cromo sobre mica (gris). Se aprecia la aparición de una señal alrededor de los 550 cm^{-1} .

Durante el lapso de un día realizamos distintas mediciones de la muestra Cr08, de 5 nm, para analizar si el crecimiento del óxido podía ser detectado por los datos de espectroscopía Raman. Sin embargo, no hay indicios del crecimiento de la señal correspondiente al óxido.

Esto puede deberse por un lado a la poca intensidad de este, sumado a que la mayor parte de la oxidación ocurre entre que desmontamos la muestra del evaporador y la posicionamos en el espectrómetro.

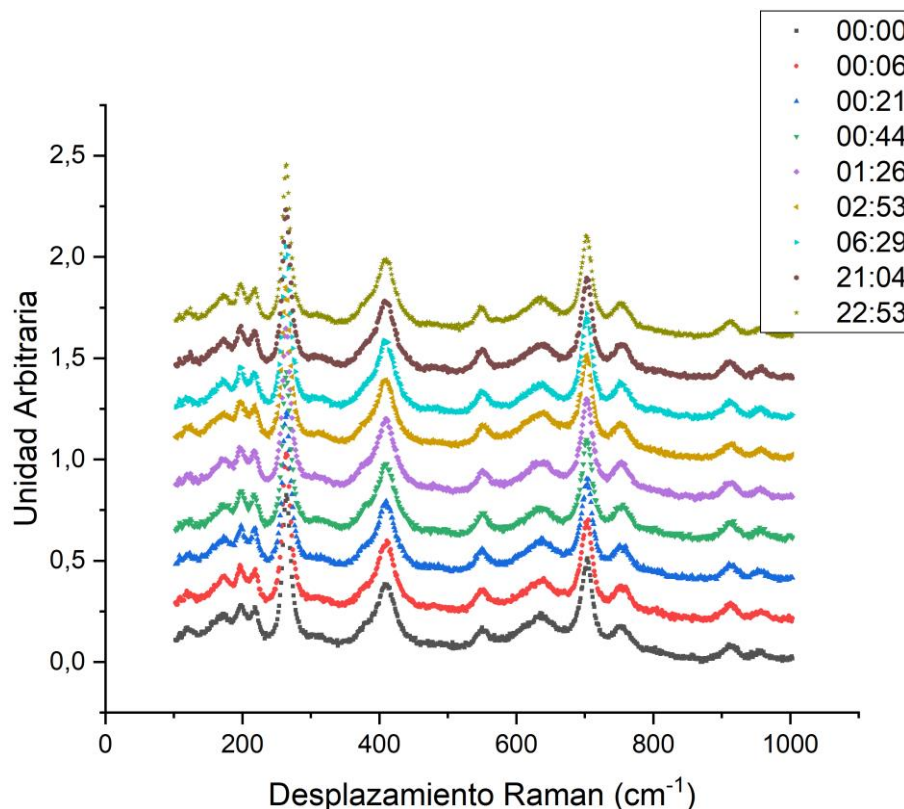


Figura 37: Evolución Temporal del espectro Raman de una muestra de cromo en el lapso de aproximadamente un día.

Obtuvimos el espectro Raman de muestras de distinto espesor, con el fin de notar si existía alguna dependencia en la señal. Para poder realizar la comparativa fijamos el valor de la señal más intensa, ubicada en los 263 cm^{-1} , en una altura de 1000.

Muestra	Espesor (nm)	Altura	Ancho	Área
Cr02	3	83	28	3103
Cr03	3	56	28	2112
Cr04	6	141	32	5978
Cr02*	3	164	45	9751

Tabla 7: Tabla comparativa entre los resultados de espectroscopía Raman para distintas muestras. *Muestra medida 2 meses después de la primera medición.

Podemos notar que la señal de la muestra más gruesa es de mayor intensidad. Una explicación para este fenómeno es que, al ser la muestra más gruesa, apantalla la señal de la mica. Cabe destacar que una medición posterior de la muestra CrO₂ dio cuenta de un aumento de la señal, dando indicios de una posible variación de la señal en el tiempo en el largo plazo.

4.6. Morfología

En esta sección estudiamos la morfología de películas ultradelgadas de cromo. La información entregada en este aspecto es de utilidad para apreciar el estadio de crecimiento de distintas muestras, como observar que se haya formado una película continua de material, o el análisis de la estructura de granos, relacionados estos con la resistencia de la película, según el modelo de Mayadas y Shatzkes.

Para metales con crecimiento Volmer-Weber ya hemos discutido que inicialmente se conforman islas separadas de metal, hasta que en la percolación se forman rutas de material. Para espesores superiores, la película continua tiene un perfil granular, donde existe una dependencia del tamaño de los granos con el espesor de la muestra. Estos estadios se muestran en la Figura 38.

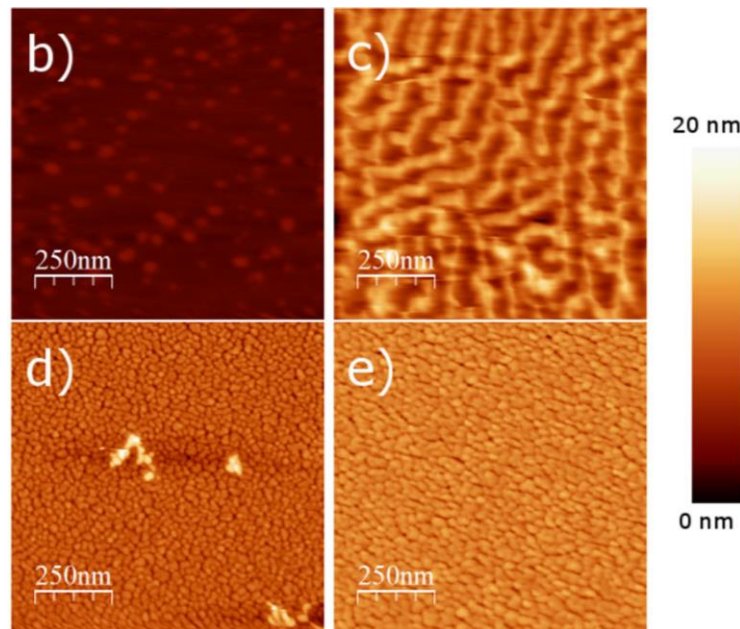


Figura 38: Perfil de muestras representativas de oro para espesores de b) 0.5 nm, c) 3 nm, d) 6 nm y e) 10 nm [12].

Analizamos una película de Cromo de 3 nm con microscopía AFM. Debido a que no hay un sistema de evaporación en el microscopio mismo, la película estudiada se encuentra parcialmente oxidada (alrededor de 20 minutos en condiciones ambiente). Una vez montada tomamos varias imágenes, que posteriormente procesamos en el software WSxM [30].

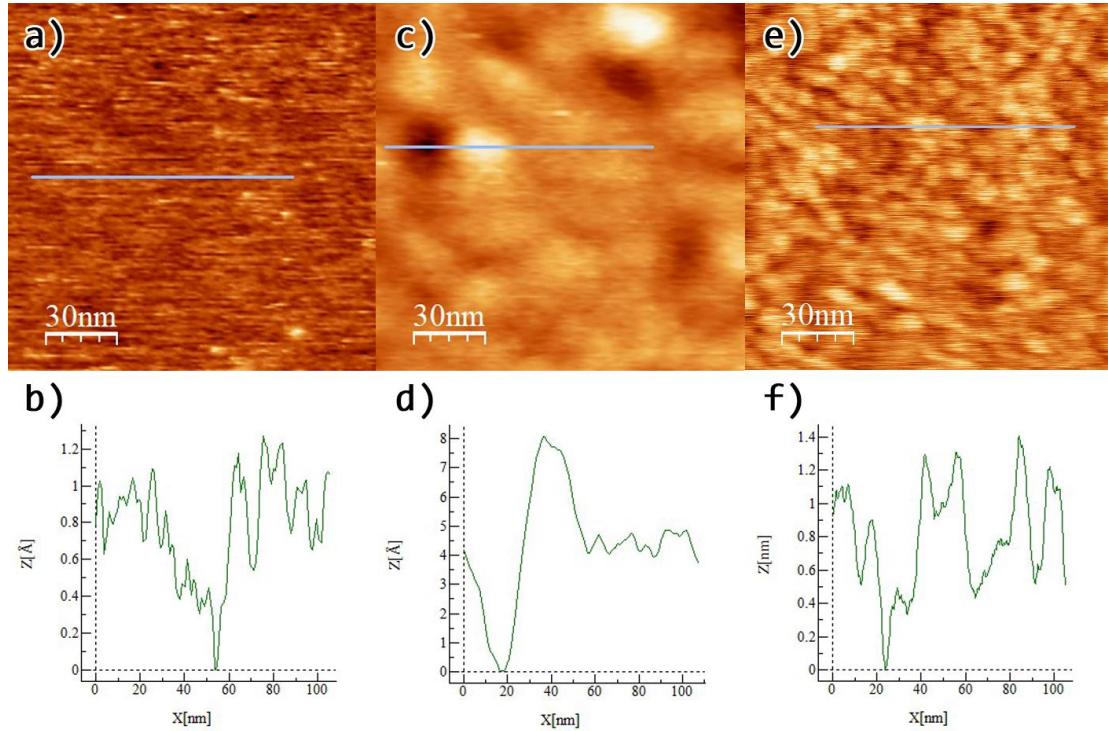


Figura 39: Imagen AFM y perfil respectivamente de: mica en a) y b), película de cromo de 0,8 nm de espesor en c) y d) y película de cromo de 3 nm de espesor en e) y f).

En la Figura 39 podemos comparar los perfiles de mica limpia, una muestra de cromo de 0,8 nm (medida anteriormente) y otra de 3 nm de espesor. Tenemos que para la mica la variación de alturas es del orden del Angstrom. En el caso de la muestra de 0,8 nm tomamos el perfil en una zona donde se aprecie la variación de altura, pero en general tiene un perfil plano, pero donde se pueden apreciar estructuras granulares de gran diámetro y poca altura. Finalmente, en la muestra de 3 nm existen notorias estructuras granulares de un diámetro menor que en la muestra de menor espesor.

Con el *software ImageJ* analizamos el tamaño de los granos de la muestra de 3 nm, donde de un total de 200 granos, obtuvimos que el diámetro de los granos en promedio es de 10 ± 6 nm. Este diámetro es el equivalente al de un círculo con la misma área que la de los granos tomados.

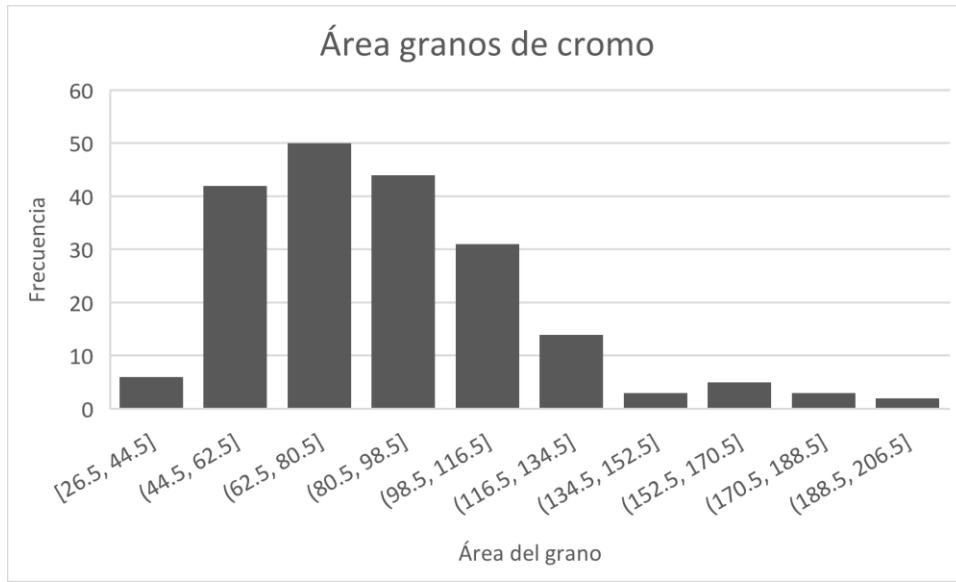


Figura 40: Histograma del área medida en los granos de las imágenes tomadas en AFM.

Usando la información de tamaño de grano obtenida, realizamos ajuste con el modelo de Mayadas-Shatzkes [7], para analizar la contribución de las estructuras granulares a la resistividad, encontrando como ajuste un valor de $S=0,88$ (independiente del valor del parámetro p). Hay que tener en cuenta que la teoría de Mayadas-Shatzkes considera que la perturbación generada por los granos es pequeña, y no toma en cuenta el desorden de estos.

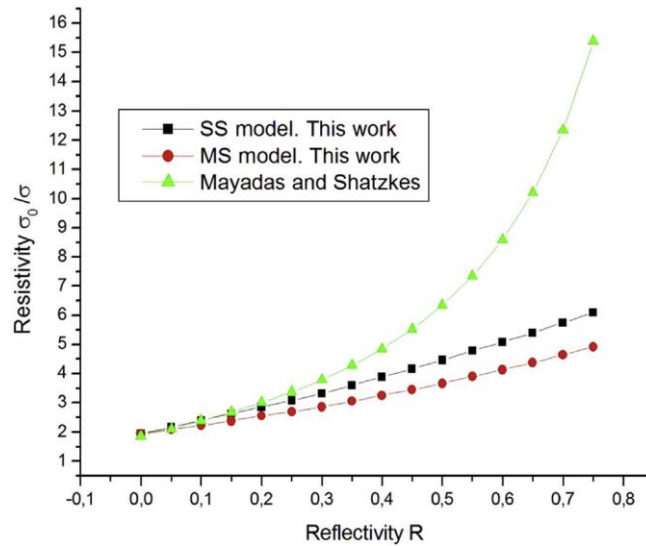


Figura 41: Modelos de cambio de resistividad para distintos modelos [19].

La Figura 41 muestra la variación de la resistividad al modificar el parámetro de reflectividad S (R en la referencia) [19], mostrando la sobreestimación del modelo de Mayadas-Shatzkes. La conclusión que se obtiene es que el modelo no aplica en este caso, la variación de resistividad no se puede considerar producto de una pequeña perturbación, y finalmente es necesario sobredimensionar el valor de S para compensar esta situación.

4.7. Resistencia en Temperatura

En esta sección mostramos los resultados de medir la resistencia de muestras de cromo parcialmente oxidadas, variando la temperatura entre aproximadamente los 12 y 300 Kelvin.

Los datos obtenidos en esta Tesis se muestran en la Figura 42. Al medir curvas de resistencia en temperatura para muestras de 3 nm se reconocen tres zonas, si bien en general la resistencia baja al subir la temperatura, hay una zona intermedia donde la curva tiene una forma cóncava.

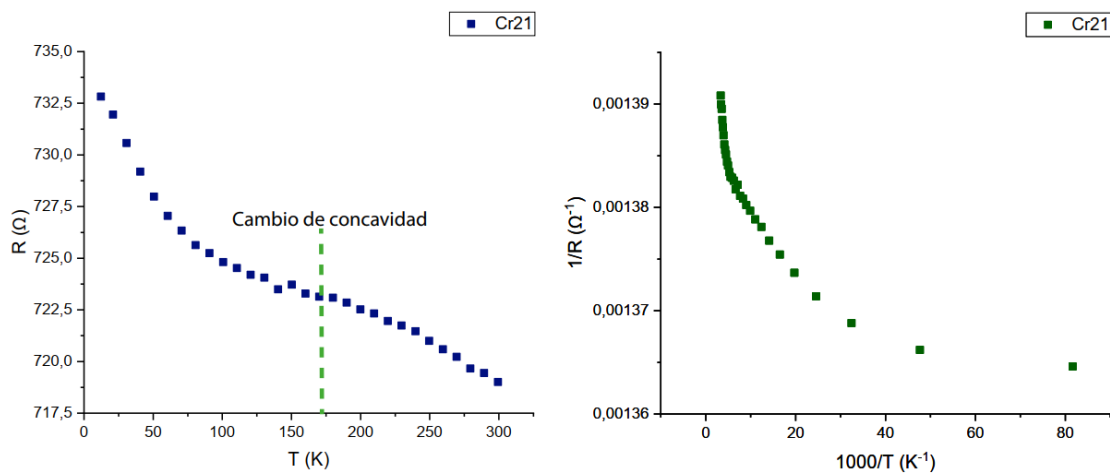


Figura 42: Gráficos representativos de la dependencia de la resistencia en función de la temperatura (e inversos). En el gráfico de la izquierda se puede observar que hay un cambio de concavidad en la curva.

Realizamos mediciones para distintos espesores, como muestra la Figura 43, obteniendo que este comportamiento es notorio cuando el espesor de las muestras es de 3 nm, pero que en espesores superiores se atenúa.

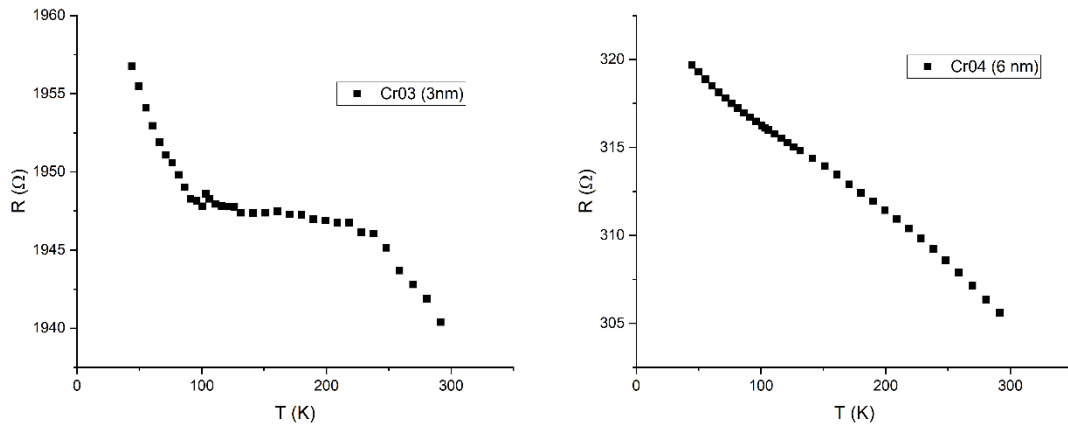


Figura 43: Gráficos de resistencia en temperatura para distintos espesores, 3 nm (izquierda) y 6 nm (derecha).

Es bien sabido que la dependencia de la resistencia en temperatura presenta un comportamiento distinto en metales que en semiconductores. Para los primeros, donde los electrones tienen libertad de moverse a través del material, el aumento de temperatura provoca que estos tengan mayor posibilidad de colisionar con algún ion, lo que se traduce en un aumento de resistencia. Para el caso de los semiconductores, en cambio, una mayor temperatura implica una mayor cantidad de portadores de carga libres para producir corriente, lo que se refleja en una disminución de la resistencia.

Además, el comportamiento en temperatura depende del estadio de crecimiento de las películas. En particular, al tener una película tipo Volmer-Weber que aún no alcanza la percolación, la conducción se facilita a temperaturas mayores, debido a que la película es en realidad un arreglo de islas donde la conducción se produce por efecto túnel.

Incluso en una película lo suficientemente gruesa para ser continua, no es posible asegurar un comportamiento de tipo metálico. Se ha reportado [31] que en crecimientos de ultra alto vacío ($1 \cdot 10^{-10}$ Torr), películas de cromo presentan un coeficiente de resistencia en temperatura negativo bajo los 20 nanómetros.

En una muestra de metal parcialmente oxidada, pueden competir distintos mecanismos. Por ejemplo, para el caso de las muestras de cobre no percoladas presentadas en el trabajo de Marín [23], se obtiene de los ajustes que hay una zona análoga al oro no percolado (sin óxido), y otra zona que se comporta como una película ultradelgada de cromo (oxidado), tal como se muestra en la Figura 44.

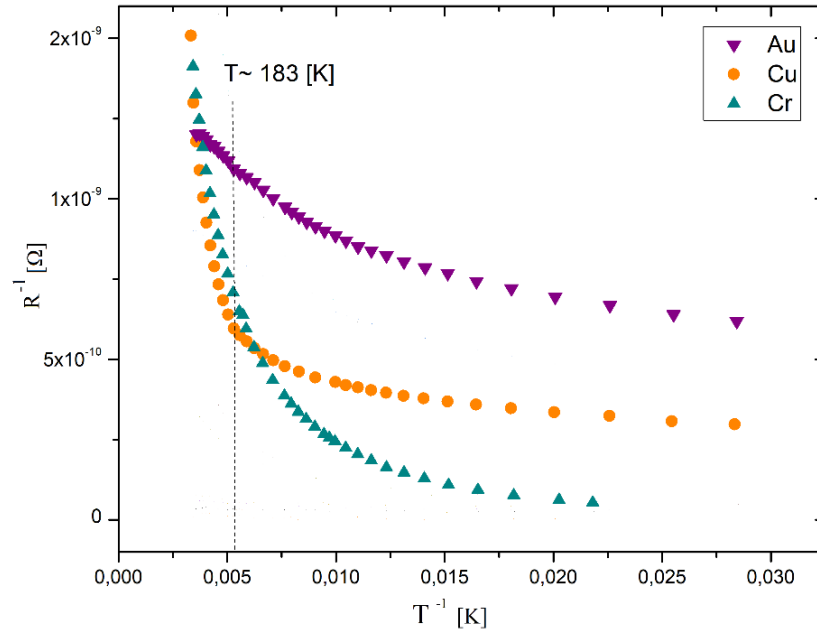


Figura 44: Gráfico R^{-1} vs T^{-1} de oro, cobre y cromo. El oro y el cromo tienen distinto comportamiento, mientras el cobre se comporta como una mezcla de los otros dos [23].

Nuestros resultados son interesantes debido a que, para el caso del cobre, por ejemplo, notamos dos mecanismos de conducción en temperatura que pueden dominar, por un lado, el de exponencial negativa para sus islas metálicas, y por el otro, el dominio del mecanismo semiconductor debido al óxido. Para el caso del cromo, no es claro el porqué de la presencia de una zona intermedia. Para replicar el comportamiento, nos basamos en los resultados reportados por Cortázar *et al.* [14], donde se da cuenta que la distribución del óxido en películas delgadas de cromo no aparece como una capa sobre la fase metálica, sino que se generan nucleaciones de óxido entremedio del metal. Por lo tanto, en vez de pensar en un modelo donde el metal y el óxido van como resistencias en paralelo, debemos considerar una distribución aleatoria de resistencias, tal como plantea el trabajo de Landauer *et al.* [32]. Sin embargo, usando este modelo no logramos encontrar curvas similares a los datos experimentales obtenidos, lo que implica la necesidad de agregar más mecanismos de transporte.

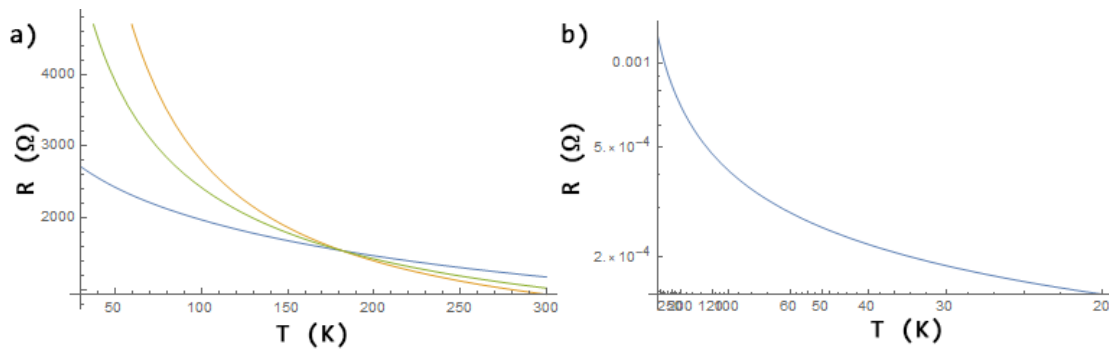


Figura 45: Gráficos representativos del modelo Landauer, en a) se muestran (azul y naranja) distintos mecanismos de resistencia en temperatura, junto con el comportamiento mixto (verde), en b) se muestra el comportamiento mixto con los ejes ajustados para representar $\text{Log}(1/R)$ vs T .

Es importante considerar que este comportamiento se da principalmente cuando las muestras tienen un espesor de 3 nm, pero tanto para películas más delgadas (espesor menor al nanómetro, Figura 44) y muestras más gruesas (6 nm), este comportamiento desaparece. Ya discutimos en las secciones anteriores que en el rango cercano a los 3 nm ocurre la transición a película continua y la formación de estructuras granulares. Por lo tanto, podemos considerar que en espesores menores aún tenemos un crecimiento tipo 2D, y en espesores mayores la película sería principalmente granular. Con base en lo anterior, una forma de explicar cualitativamente la presencia de más de dos mecanismos de conducción es que en efecto hay tres estructuras distintas a considerar: una fase cristalina, estructuras granulares, y finalmente los óxidos. Esta configuración se representa en la Figura 46.



Figura 46: Esquema de las tres estructuras de una película ultradelgada de cromo: óxido (café), naranja (granos), amarillo (monocapas).

Este esquema da cuenta de la complejidad del transporte eléctrico en las películas ultradelgadas de cromo. Además de presentarse estas tres fases, sea en serie o paralelo, es necesario tener en cuenta la posibilidad de interacción entre estas. Por ejemplo, el trabajo de Henríquez *et al.* [22] muestra que la adsorción de tioles en películas ultradelgadas de oro aumenta la resistividad de la película, lo que puede interpretarse como la aparición de centros de dispersión en donde se posicionan los tioles, lo cual puede ser extrapolable a las distintas estructuras de cromo.

Cabe destacar para rangos de temperatura sobre las condiciones ambiente (entre 300 y 470 K), sabemos por el trabajo de Julkarnain *et al.* [33] que la resistividad del Cr_2O_3 presenta un comportamiento similar al recientemente expuesto, por lo tanto, no es posible descartar que el comportamiento mostrado se deba a alguna propiedad del óxido.

5. Conclusiones

Estudiamos las propiedades de películas ultradelgadas de cromo entre 2 y 6 nm, realizando los procesos de medición de la resistencia durante el crecimiento, envejecimiento, oxidación controlada y oxidación ambiente, como también las caracterizaciones de resistencia en temperatura, medición de la morfología a través de un microscopio AFM y la caracterización elemental con un espectrómetro Raman. Comparamos los resultados con los de películas ultradelgadas de cobre (percoladas y no percoladas) y películas de cromo con espesores menores al nanómetro.

Para el crecimiento tenemos que bajo nuestro método de evaporación logramos una buena reproducibilidad en los resultados. A partir de la medición de la resistencia en función del espesor, obtuvimos que la percolación ocurre en los 0,9 nm y determinando punto mínimo de Rt^2 vs t encontramos que alrededor de los 2,3 nm ocurre la transición de película semicontinua a continua. Además, encontramos un mínimo de resistividad en los 3 nm de espesor, atribuibles a la aparición de estructuras granulares sobre capas ordenadas de átomos en espesores mayores.

Para el envejecimiento encontramos que las muestras entre 2 y 6 nm presentaron un aumento en sus resistencias, a diferencia del cobre percolado, donde ocurre una disminución de la resistencia debido a la unión de las islas de material; y en contraposición con películas de cromo de espesores inferiores al nanómetro, las cuales no presentan un comportamiento uniforme.

Para la oxidación controlada, todas las muestras entre 2 y 6 nm tuvieron el máximo aumento de resistencia con una presión de aire de $1 \cdot 10^{-3}$ Pa dentro de la cámara. Este máximo aumento de la resistencia lo que relacionamos con una mayor oxidación. El resultado contrasta con las muestras de cromo con un espesor menor al nanómetro, donde no hay una uniformidad respecto al mayor aumento de resistencia, mientras que el cobre presenta este aumento a una mayor presión.

Para la oxidación en condiciones ambiente, en general, las muestras siguieron un comportamiento tipo Cabrera-Mott (inverso de logaritmo), al igual que las películas percoladas de cobre. Además, este comportamiento se mantiene al oxidar una muestra a una

presión de $1 \cdot 10^{-3}$ Pa, lo que da cuenta de que en este orden de presión no se detiene la oxidación por falta de aire.

A través del análisis Raman, encontramos la señal correspondiente del Cr_2O_3 , lo cual implica que: en las películas ultradelgadas de cromo se forma este óxido en condiciones ambiente, y que es posible detectar su señal sobre mica. Realizamos la comparación entre distintos espesores, obteniendo que en un espesor mayor es más notoria la señal del óxido. Respecto a la evolución temporal de la señal, concluimos que en el lapso de un día no se aprecian variaciones en el tamaño de la señal del óxido. Sin embargo, encontramos un aumento de la señal en un rango de tiempo del orden de meses.

Con el equipo AFM determinamos que el tamaño de los granos de una muestra de 3 nanómetros de cromo es de 10 ± 6 nm. Usamos esta información para realizar un ajuste de la resistividad con el modelo de Mayadas-Shatzkes, obteniendo un valor de $R=0,88$, lo cual es inconsistente para esta teoría, por lo que el valor de resistividad no puede ser atribuible a los mecanismos estándar de resistividad.

Respecto al comportamiento de la resistencia en función de la temperatura, encontramos que para muestras de 3 nm de espesor no se tiene un comportamiento monótonico, sino que la curva presenta un cambio de concavidad. Esto indica que tenemos más de dos mecanismos de transporte eléctrico, los cuales dominan en distintos rangos de temperatura.

El conjunto de resultados apunta a que la resistencia eléctrica de las muestras de cromo está controlada por el modo de crecimiento mixto que este presenta. En una primera etapa, se tiene capas ultradelgadas a través de gran parte del sustrato y posteriormente, se cambia a la formación de islas sobre estas. Esto redundará además en los problemas de ajuste de distintos modelos usados en esta Tesis.

En este trabajo se puede concluir que entre los 0,9 nm (percolación) y 2,3 nm (transición de semi continuidad a continuidad) se encuentra espesor óptimo del cromo como surfactante de cobre y oro, para que estos percolen en el espesor mínimo posible. Respectivamente, fuera de este límite no se tendría provecho de la cobertura del metal sobre el sustrato, o ya la presencia de estructuras granulares no serían beneficiosas para una buena resistividad.

El presente trabajo plantea a futuro estudiar a través de la morfología de películas ultradelgadas de cromo el cómo ocurre la transición del crecimiento 2D a 3D, así como el

comportamiento de resistencia en temperatura de películas ultradelgadas oxidadas y no oxidadas de cromo, con tal de entender los mecanismos presentes en el transporte eléctrico.

Bibliografía

[1] <https://research.ibm.com/blog/2-nm-chip>

[2] Henriquez, R., Roco, R., Bravo, S., Del Campo, V., Gonzalez-Fuentes, C., Donoso, S., & Häberle, P. (2019). Effect of a metallic surfactant on the electrical percolation of gold films. *Applied Surface Science*, 489, 403-408.

[3] Miremadi, B. K., Singh, R. C., Chen, Z., Morrison, S. R., & Colbow, K. (1994). Chromium oxide gas sensors for the detection of hydrogen, oxygen and nitrogen oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 21(1), 1-4.

[4] J.A. Venables, G D T Spiller and M. Hanbucken. Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*.47.4. (1984)

[5] K. Fuchs. The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 34 (1937)

[6] Y. Namba, “Resistivity and Temperature Coefficient of Thin Metal Films with Rough Surface”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 9, no. 11, pp. 1326–1329, 1970

[7] Mayadas, A. F., & Shatzkes, M. (1970). Electrical-resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces. *Physical review B*, 1(4), 1382.

[8] S. L. Udachan, N. H. Ayachit, and L. A. Udachan, “Impact of substrates on the electrical properties of thin chromium films,” *Ing. Univ.*, vol. 23, no. 2, 2019. <https://doi.org/10.11144/Javeriana.iyu23-2.isep>

[9] Broadbent, S. R., & Hammersley, J. M. (1957, July). Percolation processes: I. Crystals and mazes. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* (Vol. 53, No. 3, pp. 629-641). Cambridge University Press.

[10] Taubert, F., Fischer, R., Groeneveld, J., Lehmann, S., Müller, M. S., Rödig, E., ... & Huth, A. (2018). Global patterns of tropical forest fragmentation. *Nature*, 554(7693), 519-522.

[11] Andersson, T. (1976). The electrical properties of ultrathin gold films during and after their growth on glass. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 9(6), 973.

- [12] Henriquez, R., Bravo, S., Roco, R., Del Campo, V., Kroeger, D., & Häberle, P. (2019). Electrical percolation and aging of gold films. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 50(1), 493-503.
- [13] Lourens, J. A. J., Arajs, S., Helbig, H. F., Cheriet, L., & Mehanna, E. S. A. (1988). The electrical resistance of Cr films. *Journal of applied physics*, 63(8), 4282-4284.
- [14] Cortazar-Martínez, O., Torres-Ochoa, J. A., Raboño-Borbolla, J. G., & Herrera-Gomez, A. (2021). Oxidation mechanism of metallic chromium at room temperature. *Applied Surface Science*, 542, 148636.
- [15] N. Cabrera. N. F. Mot. Theory of the oxidation of metals. *Reports on Progress in Physics*, Volume 12, Issue 1, pp. 163-184 (1949).
- [16] Norrman, S., & Andersson, T. (1982). Temperature-dependent conductivity of discontinuous gold films on glass substrates. *Thin Solid Films*, 89(1), 65-71.
- [17] Bowen, R., & Hilal, N. (2009). *Atomic force microscopy in process engineering: An introduction to AFM for improved processes and products*. Butterworth-Heinemann.
- [18] Smith, E., & Dent, G. (2019). *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Wiley & Sons.
- [19] <https://www.renishaw.es/es/raman-bands-explained--25808>
- [20] Moraga, L., Arenas, C., Henriquez, R., Bravo, S., & Solis, B. (2016). The electrical conductivity of polycrystalline metallic films. *Physica B: Condensed Matter*, 499, 17-23.
- [21] Marín, F., Gray, G., Gonzalez-Fuentes, C., del Campo, V., Häberle, P., & Henríquez, R. (2020). Electrical transport during growth, aging and oxidation of copper ultrathin films before percolation. *Results in Physics*, 19, 103691.
- [22] Henríquez, R., Gonzalez-Fuentes, C., del Campo, V., Correa-Puerta, J., Parra, C., Marín, F., & Häberle, P. (2019). Quantum model for the effect of thiols adsorption on resistivity of gold ultrathin films. *Results in Physics*, 15, 102749.
- [23] F. Marín, “Percolación eléctrica y oxidación en películas ultradelgadas de cobre”, PhD thesis, UTFSM, 2020

- [24] G. Gray. Adsorción de tioles y su efecto sobre el transporte eléctrico de películas ultradelgadas de cobre. Universidad Técnica Federico Santa María (2020)
- [25] Maarooft, A. I., & Evans, B. L. (1994). Onset of electrical conduction in Pt and Ni films. *Journal of applied Physics*, 76(2), 1047-1054.
- [26] Rycroft, I. M., & Evans, B. L. (1996). The in situ characterization of metal film resistance during deposition. *Thin Solid Films*, 290, 283-288.
- [27] Burgmann, F. A., Lim, S. H. N., McCulloch, D. G., Gan, B. K., Davies, K. E., McKenzie, D. R., & Bilek, M. M. M. (2005). Electrical conductivity as a measure of the continuity of titanium and vanadium thin films. *Thin Solid Films*, 474(1-2), 341-345.
- [28] Wu, J., Wang, Z., Wu, K., Zhang, J., Li, C., & Yin, D. (1997). Observation of post-deposition resistance relaxation during growth of semicontinuous metal films. *Thin solid films*, 295(1-2), 315-319.
- [29] <https://spectrabase.com/>
- [30] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) 013705.
- [31] Gould, P. A. (1965). The resistivity and structure of chromium thin films. *British Journal of Applied Physics*, 16(10), 1481.
- [32] Landauer, R. (1952). The electrical resistance of binary metallic mixtures. *Journal of Applied Physics*, 23(7), 779-784.
- [33] Julkarnain, M. D., Hossain, J., Sharif, K. S., & Khan, K. A. (2011). Temperature effect on the electrical properties of chromium oxide (Cr₂O₃) thin films. *Journal of Optoelectronics and advanced materials*, 13(5), 485.

Anexo A

A.1. Protocolo de Evaporación

A.1.1 Montaje

Antes de iniciar el montaje, es necesario el uso de guantes sin polvo y/o pinzas, debido a que no se debe tocar directamente con las manos ningún elemento que vaya a someterse a vacío.

Para preparar el sustrato de mica moscovita, se realiza un corte de clivaje con tal de evitar la presencia de materiales que se hayan podido adosar previamente. Una vez hecho esto, es necesario revisar que no se hayan generado trizaduras en las zonas donde se planea evaporar.

Para el caso de mediciones *in situ*, se coloca una máscara de dos contactos sobre la mica y se le evapora oro (espesor de 50 nm) a través de la técnica de sputtering. Posteriormente, se recorta la mica para que tenga las dimensiones necesarias para equiparla en el brazo de inserción. Una vez posicionado el sustrato, se sueldan los contactos de oro a los cables de cobre del brazo, usando indio como material de soldadura. Hecho esto se coloca una máscara metálica sobre la mica, teniendo en cuenta que ni la mica ni los cables de cobre deben estar en contacto con partes metálicas, por lo que se usan tuercas para mantener la distancia. Con la ayuda de un multímetro se verifica que no se hayan producido contactos eléctricos indeseados.

Si no se realizan mediciones *in situ*, la máscara a utilizar se coloca directamente sobre la mica y posteriormente se afirman atornillando piezas metálicas.

A.1.2. Vacío

Una vez montado el sustrato en el brazo de inserción, se ingresa este último a la cámara de vacío y se enroscan pernos para sellar el sistema. Además de los pernos, se usa un anillo de cobre para evitar fugas de gas al interior de la cámara. Al realizar esta operación hay que tener en cuenta que el anillo de cobre debe estar concéntrico al brazo y los pernos deben enroscarse de la forma uniforme, lo suficiente para que no escape gas.

Una vez sellado el sistema, se expone la cámara al funcionamiento de una bomba mecánica hasta alcanzar una presión aproximada de 50 Pa. Ya en este rango de presiones se enciende la bomba turbomolecular, la cual debería tener una presión del orden de 0,1 Pa al alcanzar una

velocidad de giro de 1000 Hz. Posteriormente se espera hasta que la presión esté en el orden de $5 \cdot 10^{-3}$ Pa y luego se deja vaciar hasta el día siguiente o subsiguiente. Si en algún paso la presión deja de bajar, se debe revisar que el brazo se haya sellado correctamente. La presión final debe estar bajo los $1 \cdot 10^{-4}$ Pa.

A.1.3. Evaporación

El proceso de evaporación se lleva a cabo calentando el canastillo donde se encuentra la carga de material, a través de la aplicación de una corriente. En medida que la temperatura del canastillo aumenta, también aumenta la presión, por lo tanto, la corriente debe aumentarse de forma paulatina con tal de que la presión vuelva al rango deseado. Una vez que la velocidad de evaporación alcance de forma estable una tasa de 0,1 Å/s, se expone el sustrato por un tiempo determinado con tal de obtener el espesor deseado.

A.2. Protocolo Dedo Frío (*ex situ*)

Se recorta la mica para que sea de las mismas dimensiones que el portamuestras del dedo frío.

Se aplica adhesivo instantáneo La Gotita por el reverso de la muestra y se coloca en el portamuestras.

Se sueldan las conexiones eléctricas, teniendo cuidado con no calentar en exceso la muestra.

Se coloca la tapa de cobre

Se aísla el sistema del exterior

Se vacía la cámara con una bomba mecánica y una bomba turbomolecular.

Se deja enfriar el sistema de un día para otro, con tal de alcanzar la temperatura mínima.

A.3. Protocolo Dedo Frío (*in situ*)

Se posiciona la muestra en el dedo frío y se engancha con las patas sujetadoras.

Se sueldan las conexiones eléctricas

Se aísla el sistema del vacío

Se vacía la cámara con una bomba mecánica y una bomba turbomolecular.

Se deja enfriar el sistema de un día para otro, con tal de alcanzar la temperatura mínima.

A.4. Protocolo Espectrómetro Raman

A.4.1. Encendido

Encender Computador

Encender Espectrómetro

Iniciar Software

Encender Láser

A.4.2. Apagado

Salir del Software

Apagar el Láser

Apagar el espectrómetro

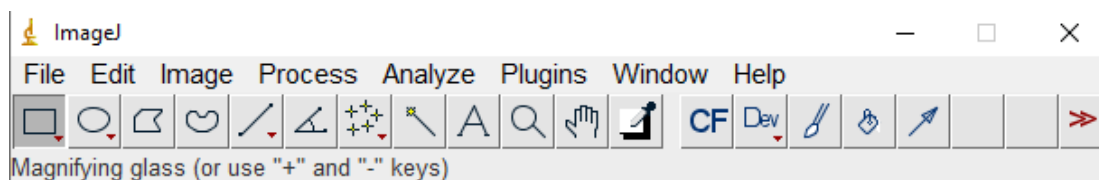
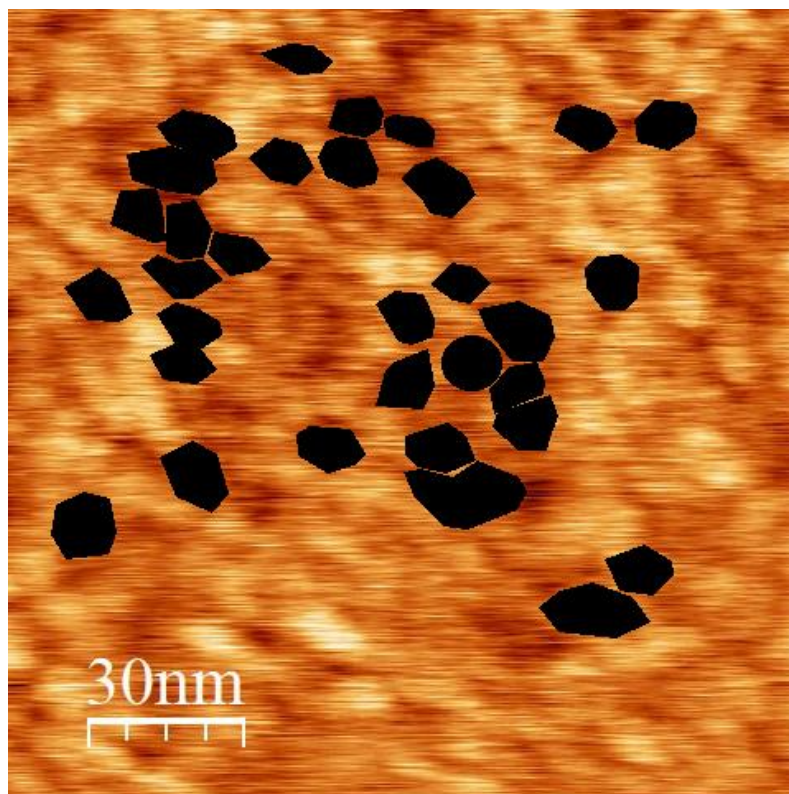
Apagar el computador

Apagar luz del microscopio

Anexo B

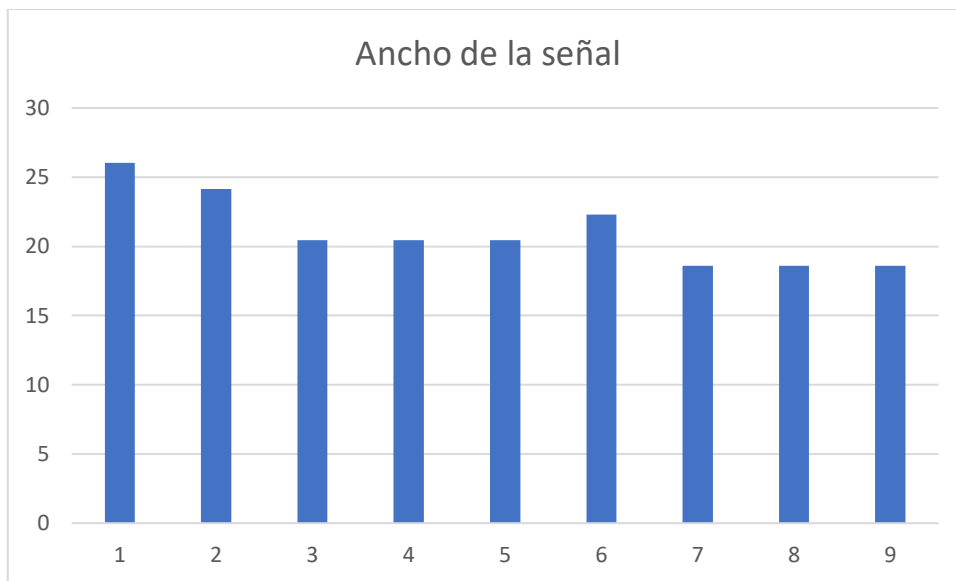
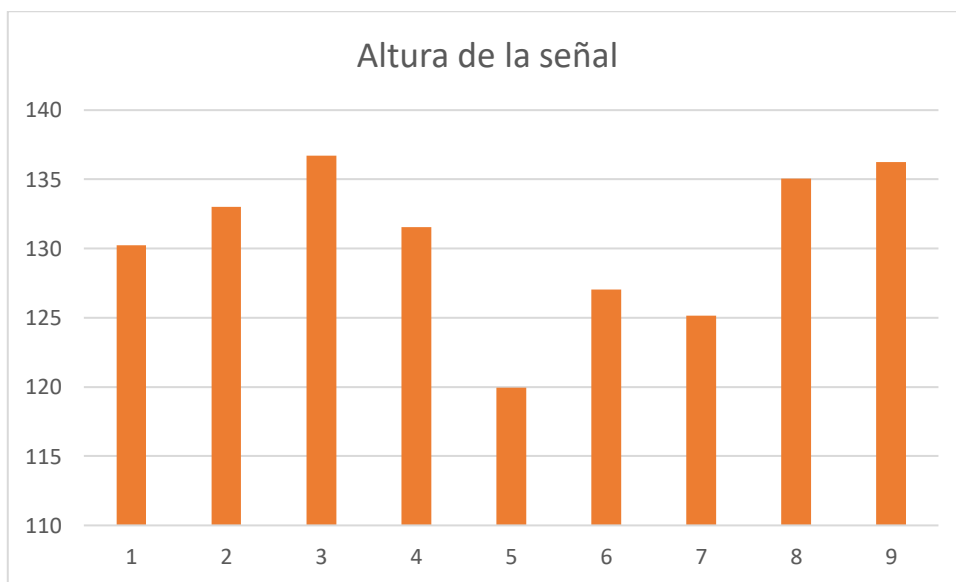
Uso del software ImageJ

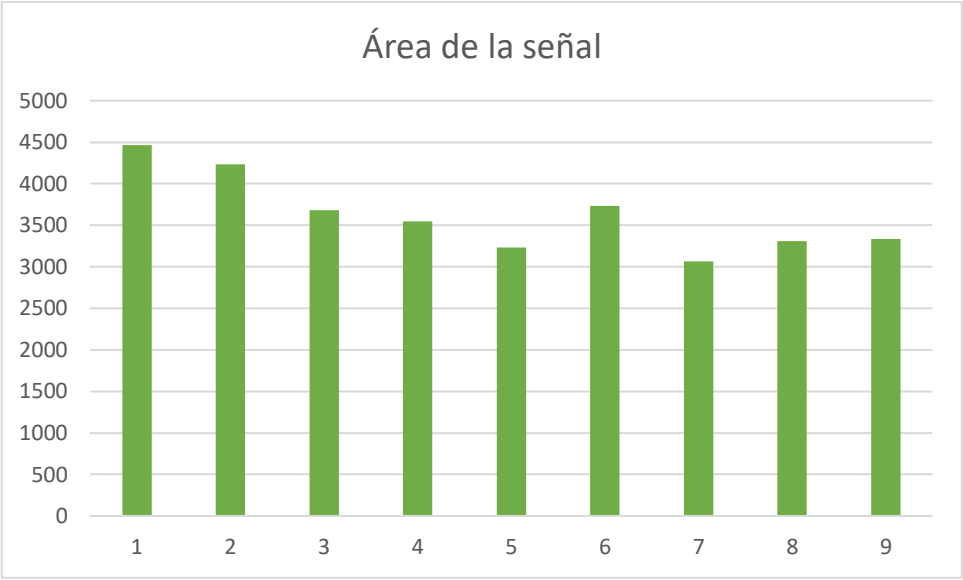
Usamos este software para la recopilación de datos sobre los granos de cromo. El programa permite seleccionar los granos de forma manual y desde ahí indica el área y el diámetro asociado a un círculo de igual área.



Anexo C

Gráficos de la evolución de la señal de la espectroscopía Raman de la muestra Cr08,





Anexo D

Modelo Mayadas-Shatzkes en Mathematica, la función razón[a,l, α ,p] es la razón entre la resistividad final y la resistividad del grueso.

```
H[t_?NumericQ,\[Phi]_?NumericQ,\[Alpha]_?NumericQ]:=1+\[Alpha]/(Cos[\[Phi]](1-1/t^2)^(1/2))
```

```
F[a_,l_,\[Alpha]_,p_,\[Phi]_]:=NIntegrate[(Cos[\[Phi]])^2/(H[t,\[Phi],\[Alpha]]^2 (1/t^3-1/t^5) (1-Exp[-a/l t*H[t,\[Phi],\[Alpha]]])/(1-p*Exp[-a/l t*H[t,\[Phi],\[Alpha]]]),{t,1,\[Infinity]}}
```

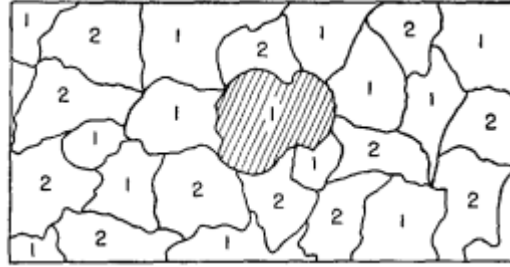
```
g[\[Alpha]_]:=3(1/3-\[Alpha]/2+\[Alpha]^2-\[Alpha]^3 Log[1+1/\[Alpha]])
```

```
razon[a_,l_,\[Alpha]_,p_]:= (1-(6l(1-p))/(\[Pi]*a*g[\[Alpha]]))
NIntegrate[F[a,l,\[Alpha],p,\[Phi]],{\[Phi],0,\[Pi]/2}]]^-1
```

Anexo E

E.1. Modelo de Landauer

Este modelo considera la presencia de dos tipos de resistencias en una región, distribuidas de forma aleatoria.



Según este modelo, la conductividad viene dada por:

$$\sigma_m = \frac{1}{4} \left\{ (3x_2 - 1)\sigma_2 + (3x_1 - 1)\sigma_1 + \left[((3x_2 - 1)\sigma_2 + (3x_1 - 1)\sigma_1)^2 + 8\sigma_1\sigma_2 \right]^{1/2} \right\}$$

Donde σ_m es la conductividad final, σ_1 y σ_2 son las conductividades de cada tipo, así como x_1 y x_2 sus respectivas proporciones.

E.2. Modelo de Landauer en Mathematica

```
sigm[sig1_,sig2_,equis1_,equis2_]:=0.25000*((3.00000*equis2-
1.00000)*sig2+(3.00000*equis1-1.00000)*sig1+(((3.00000*equis2-
1.00000)*sig2+(3.00000*equis1-1.00000)*sig1)^2.00000+8.00000*sig1*sig2)^0.50000);

sigmserie[sig1_,sig2_,equis1_,equis2_]:=(equis1/sig1+equis2/sig2)^-1.00000;

sigmparalelo[sig1_,sig2_,equis1_,equis2_]:=(equis1*sig1+equis2*sig2);

Cambio[t_,ti_,tau_,sig1_,sig2_]:=1/sigm[sig1,sig2,Exp[-(t-ti)/tau],1.00000-Exp[-(t-ti)/tau]]-
1.0;

Cambioser[t_,ti_,tau_,sig1_,sig2_]:=1/sigmserie[sig1,sig2,Exp[-(t-ti)/tau],1.00000-Exp[-(t-
ti)/tau]]-1.0;
```

```
Cambiopar[t_,ti_,tau_,sig1_,sig2_]:=1/sigmparalelo[sig1,sig2,Exp[-(t-ti)/tau],1.00000-Exp[-(t-ti)/tau]]-1.0;
```

```
Cambiomod3[t_,ti_,tau_,sig1_,sig2_]:=1/sigm[sig1,sig2,1/(1+(t-ti)/tau),1.00000-1/(1+(t-ti)/tau)]-1.0;
```

```
tau=500.00000;
```

```
Plot[{1/sigm[1,1/1.05,Exp[-Sqrt[t]/tau],1.00000-Exp[-Sqrt[t]/tau]]-1.0,1/sigmserie[1,1/1.05,Exp[-Sqrt[t]/tau],1.00000-Exp[-Sqrt[t]/tau]]-1.0,1/sigmparalelo[1,1/1.05,Exp[-Sqrt[t]/tau],1.00000-Exp[-Sqrt[t]/tau]]-1}, {t,0,200*tau},PlotStyle->{Black,Blue,Red},AxesOrigin->{0,0}]
```

