



Universidad Técnica Federico Santa María.  
Departamento de Física.

---

# Colisiones electrón-superficie y resistividad eléctrica en películas delgadas metálicas

---

**Fernando Enrique Álvarez Asencio**

Profesor guía: Ricardo Henríquez Correa

Tesina para optar al grado de licenciado en ciencias mención física de la  
universidad técnica Federico Santa María

Marzo, 2022



---

TÍTULO DE LA TESIS:

COLISIONES ELECTRÓN-SUPERFICIE Y RESISTIVIDAD  
ELÉCTRICA EN PELÍCULAS DELGADAS METÁLICAS

AUTOR:

FERNANDO ENRIQUE ÁLVAREZ ASENCIO

Tesina para optar al grado de licenciado en ciencias mención  
física de la universidad técnica Federico Santa María

COMISIÓN EXAMINADORA:

Tomás Corrales (USM) .....

Valeria del Campo (USM) .....

Patricio Häberle (USM) .....

15 de abril de 2022

---

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>2</b>
1.1. Motivación personal . . . . .	2
<b>2. Antecedentes y objetivos</b>	<b>3</b>
2.1. Películas delgadas . . . . .	3
2.1.1. Sputtering . . . . .	3
2.1.2. Técnicas de vacío . . . . .	4
2.2. Resistencia eléctrica . . . . .	5
2.2.1. Método de Kelvin . . . . .	5
2.3. Tioles . . . . .	6
2.4. Microscopía . . . . .	8
2.4.1. Aumento . . . . .	8
2.4.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM) . . . . .	8
2.5. Resistividad y morfología . . . . .	9
2.5.1. Modelo de Drude . . . . .	9
2.5.2. Resistividad en láminas delgadas con superficie rugosa . . . . .	11
<b>3. Metodología experimental</b>	<b>14</b>
3.1. Muestra F01 . . . . .	16
3.2. Muestra F02 . . . . .	16
3.3. Muestra F03 . . . . .	16
<b>4. Resultados y Análisis</b>	<b>17</b>
4.1. Muestra F01 - Au 50[nm] . . . . .	18
4.2. Muestra F02 - Au 50[nm] Recocido . . . . .	24
4.3. Muestra F03 - Au 50[nm] . . . . .	29
<b>5. Conclusiones</b>	<b>35</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>36</b>

# Agradecimientos

- A mi familia Osvaldo Álvarez, Isabel Asencio, Natalia Álvarez y Daniel Álvarez por darme su apoyo incondicional en todo este proceso, preocupándose para que nada me faltase, sin su ayuda no podría haber llegado al lugar en el que estoy en estos momentos.
- A Bárbara Rath Por ser una excelente compañera de vida y una excelente amiga que ha estado a mi lado durante todo momento, durante todas las alegrías y tristezas, por darme la tranquilidad, la confianza y el ánimo cada instante.
- A Ricardo Henríquez Por la oportunidad de trabajar con él, otorgándome toda su disposición y su conocimiento para hacerme crecer como científico. Un excelente profesor, un excelente tutor, un investigador al que admiro.
- A Gabriel Gray Por su constante ayuda en el proceso de la investigación presentada en esta tesina, sin él, muchos de los resultados habrían quedado en nada. Un segundo tutor que se convirtió en un amigo.
- A todos mis amigos Por su compañía y alegrías que me ayudaron siempre que lo necesité, sin todas las personas que me topé en la vida, no sería la persona que soy hoy en día.

---

№

# Introducción

---

La industria tecnológica, día a día, busca miniaturizar los dispositivos electrónicos, a su vez, encontrar la forma de reducir el exceso de material y así obtener la mayor eficiencia posible. En los últimos 20 años, se ha intensificado el estudio de las distintas propiedades físicas de los materiales a escala nanométrica. Una forma de estudiar las propiedades físicas en dimensiones nanométricas, es en sistemas con una dimensión reducida, esto es en películas delgadas.

Una de las propiedades más estudiadas durante este último tiempo es la resistividad, debido a su enorme importancia en el mundo de los circuitos electrónicos y dentro del mundo de la tecnología. La morfología del objeto afecta en gran medida a la resistividad de este, debido a que la interacción electrón-superficie es diferente dependiendo de la “forma” de la superficie.

Una forma de analizar la resistividad y como la morfología del objeto estudiado afecta a esta, es realizando cambios en la superficie de la película a través de la adsorción de tioles, que tienen la particularidad de formar monocapas autoensambladas (SAMS), permitiendo así un depósito homogéneo sobre toda la superficie.

En este trabajo se buscará estudiar el efecto de las colisiones electrón-superficie sobre la resistividad de películas delgadas de oro, a través de la adsorción de tioles en la superficie.

## 1.1. Motivación personal

La electrónica es una rama que toda la vida ha estado rodeándome, debido al hecho de que mi padre es técnico electrónico. Siempre ha estado arreglando aparatos, tanto eléctricos como electrónicos de nuestro hogar. Desde pequeño, cada vez que veía que iba a arreglar algo, yo estaba presente preguntado que era cada pieza y que trataba de hacer.

Tanto me llamó ese mundo, que me planteé estudiar ingeniería civil electrónica, pero finalmente me decidí por estudiar física debido a que quería adquirir el conocimiento de los fundamentos de todo lo que nos rodea y que ocurren en el día a día.

El transporte eléctrico es algo que me llamo la atención cuando lo vi, debido a que está muy ligado a lo que es la electrónica, para mejorar tanto su eficiencia tanto de energía como de espacio, miniaturizando cada vez más llegando a escalas nanométricas, sumándole al hecho de que yo quería incursionar en una física más experimental que teórica.

# Antecedentes y objetivos

## 2.1. Películas delgadas

Una película delgada es un material que consta de un espesor del orden de los nanómetros ( $10^{-9}[m]$ ), hasta el orden de los micrómetros ( $10^{-6}[m]$ ). Existe un consenso que indica que una película ultradelgada es aquella película con un espesor menor a  $20[nm]$ , por lo que una película delgada es aquel material que posee un grosor entre los  $20[nm]$  y  $1[\mu m]$ .

Existen distintos métodos para la fabricación de películas delgadas, siendo la “pulverización catódica” (Sputtering) el método principal que ocuparemos a lo largo de esta investigación.

### 2.1.1. Sputtering

La pulverización catódica, o mejor conocida como sputtering, es un proceso en el que un “blanco” se bombardea con partículas atómicas altamente energéticas, provocando que las partículas superficiales del blanco logren escapar, para luego ser depositadas sobre un sustrato. [1]

#### Funcionamiento del Sputtering

Para lograr condiciones cuasi ideales tanto el sustrato como el blanco deben encontrarse en una cámara que permita alcanzar condiciones de alto vacío. Esto se logra a través de una bomba de vacío, el cual debe contar con una presión parcial de un gas inerte para generar iones. Estos iones resultan del plasma obtenido al aplicar una corriente alterna, estos golpean la superficie del blanco entregándole energía a través de colisiones, provocando que las partículas de la superficie escapen de esta. Esto se logra apreciar pictóricamente en la Figura 2.1. Dado que estos átomos no se encuentran en su estado de equilibrio termodinámico tienden a condensarse, generando así películas en todas las superficies de la cámara, como se aprecia en la Figura 2.2. En palabras concisas, las condiciones ideales de trabajo se consiguen al obtener una baja presión parcial de gas reactivo (aire) y altas velocidades de bombardeo, de este modo, se asegura que toda la síntesis ocurrirá en la superficie del sustrato.

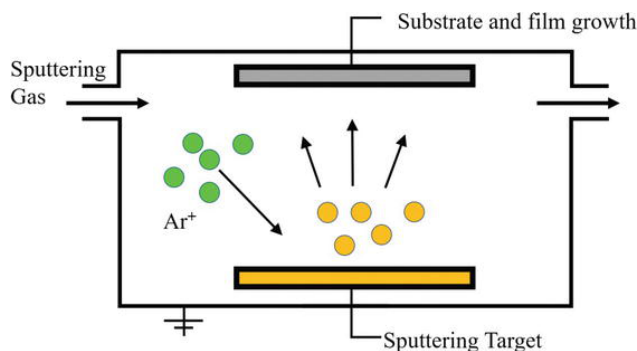


FIGURA 2.1: Funcionamiento principal del proceso de pulverización catódica

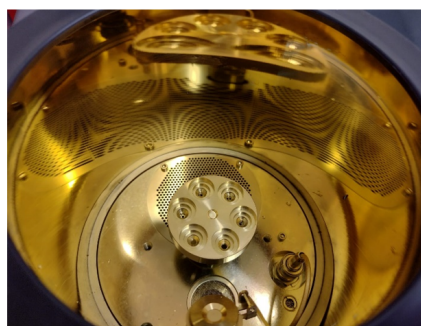


FIGURA 2.2: Cámara de vacío recubierta de oro debido al blanco utilizado condensado en toda la superficie

En el caso de que no se consigan las condiciones cuasi ideales, es decir, altas presiones de gas reactivo (no tener condiciones de vacío) y bajas velocidades de bombardeo, disminuye drásticamente la velocidad de sputtering y provocando irregularidades en la película delgada.

### 2.1.2. Técnicas de vacío

Para generar vacío en la cámara de la máquina de Sputtering utilizada (véase Figura 3.1) se utiliza una bomba de vacío mecánica y una bomba de vacío turbomolecular, a continuación se presentan algunas bombas de vacío.

#### Bomba rotativa de paletas

Una bomba rotativa de paletas es una bomba que consta de paletas montadas en un rotor (componente móvil de una máquina giratoria) que gira dentro de un estator (parte fija de una máquina rotativa). En general estas paletas pueden tener una longitud variable, debido a la acción de un resorte unidos a estas paletas, lo que sirve para mantener siempre el contacto con las paredes de la bomba, se puede apreciar bien la estructura en la Figura 2.3

Este tipo de bombas funcionan mejor para fluidos de baja viscosidad, en el caso de generar vacío se pueden llegar a presiones del orden de  $10^{-3}$  [mbar] ;  $1$  [bar] =  $10^5$  [ $P_a$ ], todo dependiendo de la calidad de la bomba y de sus componentes.

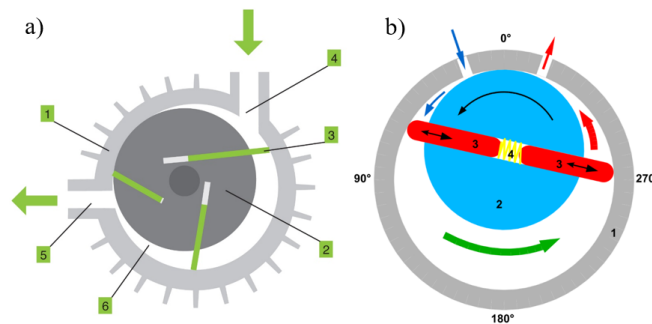


FIGURA 2.3: **Bombas rotativas de paletas** donde en a) y b) se corresponden: 1. carcasa, 2. Rotor, 3. paletas

#### Bomba de membrana

La bomba de membrana utiliza la acción recíproca de una membrana (diafragma de caucho o teflón) que varían el volumen de una cámara, aumentándolo y disminuyéndolo alternadamente, y de unas válvulas de retención que controlan que el movimiento del fluido se realice de la zona de menor presión a la de mayor presión. Se pueden apreciar las componentes y funcionamiento en la Figura 2.4. Con este tipo de bombas se pueden llegar a presiones del orden de  $10^{-3}$  [bar]

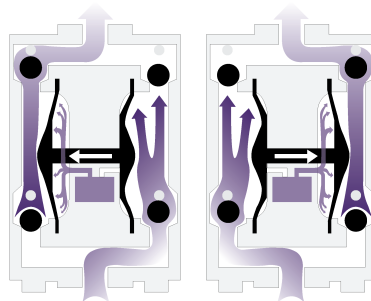


FIGURA 2.4: *funcionamiento de la Bomba de membrana*

## Bomba turbomolecular

La bomba turbomolecular es un tipo de bomba de vacío usada para obtener y mantener alto vacío. El funcionamiento de estas bombas es a través de la transferencia de momentum a las moléculas de gas en una dirección deseada mediante colisiones sucesivas contra una superficie móvil sólida.

Este tipo de bombas en su interior poseen varias capas de pares rotor/estator, las moléculas capturadas en las primeras etapas son empujadas hacia las etapas posteriores, cada rotor posee varios álabes (paletas curvas de una turbobomba) en ángulo, y cada nivel posee un ángulo menor al anterior, esto puede apreciarse en la Figura 2.5, las turbobombas pueden mantener presiones del orden de  $10^{-7}$ [mbar] aunque se han llegado a obtener presiones del orden de  $10^{-12}$ [mbar]



FIGURA 2.5: Turbobomba molecular

## 2.2. Resistencia eléctrica

### 2.2.1. Método de Kelvin

El método de Kelvin, también conocido como el método de medición de cuatro puntas, es una técnica de medición de impedancia eléctrica (oposición que presenta un circuito a una corriente cuando se aplica un potencial) donde se utilizan un amperímetro y un voltímetro, tal como se puede apreciar en la Figura 2.7. Esto para lograr mediciones más precisas de resistencia en comparación el método convencional de dos puntas presente en la Figura 2.6.

El método de Kelvin es útil para determinar resistencias pequeñas debido a los distintos problemas de precisión que el método tradicional presenta.

Los problemas de precisión que el método de dos puntas posee se debe a que, al medir la resistencia de una muestra, no estamos midiendo sola y únicamente la resistencia de esta muestra, sino también la resistencia del cable y los distintos efectos de los potenciales de contacto que pueden estar presentes al conectar dos o más metales distintos.

Para resistencias altas estos problemas son casi despreciables, por lo que se obtiene un valor de la resistencia bastante cercano al valor real. El circuito para el método de Kelvin se compone de una fuente de corriente continua (o alterna), que es medida por un amperímetro en el tramo exterior, mientras que en el tramo interior se encuentra, en paralelo a la resistencia que queremos medir, un voltímetro. Este, al tener una resistencia comparablemente más grande (teóricamente infinita, en la práctica del orden de  $10[M\Omega]$ ), prácticamente no circula corriente por el tramo interno. Por lo que, al medir el voltaje, utilizando de la ley de tensiones de Kirchoff, se obtiene:

$$V^+ = \varepsilon_A + I^+ R - \varepsilon_B \quad (2.1)$$

Donde el superíndice (+) indica la polaridad de la primera medición de corriente y tensión, los términos  $\varepsilon_A; \varepsilon_B$  representan los potenciales de contacto en los puntos A y B respectivamente. Ahora, si se invierte la

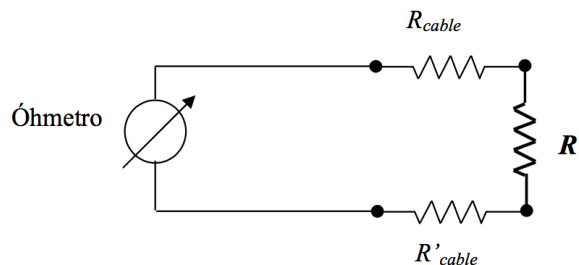


FIGURA 2.6: Medición de resistencia a dos puntas

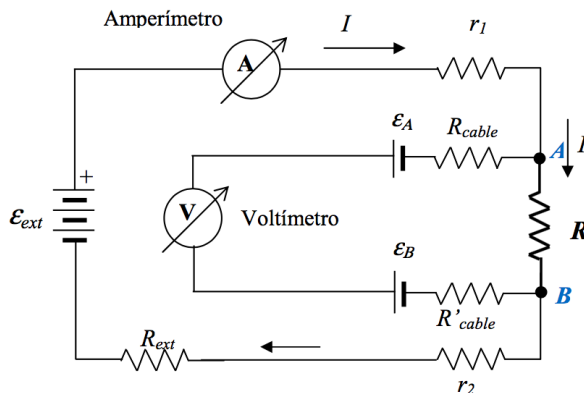


FIGURA 2.7: Medición de resistencia a cuatro puntas

polaridad de la fuente, el potencial medido es:

$$V^- = -\varepsilon_A + I^- R + \varepsilon_B \quad (2.2)$$

Sumando las ecuaciones 2.1 y 2.2 obtenemos:

$$V^+ + V^- = (I^+ + I^-)R$$

Por lo que la expresión del valor de la resistencia queda únicamente en términos de los valores de la tensión y la corriente medidos al polarizar la fuente en sentidos contrarios.

$$R = \frac{V^+ + V^-}{I^+ + I^-}$$

Otra forma simplificada de estudiar el método de kelvin es midiendo tanto el voltaje en la resistencia de prueba como en la resistencia de la muestra.

$$R_m = \frac{V_m}{i_m}$$

Donde  $i_m$  es la corriente que circula por la muestra. Dado a la configuración del circuito, la corriente que circula por la resistencia de prueba es la misma corriente que circula por la muestra, por lo tanto tenemos que la corriente puede escribirse como:

$$i_p = i_m = \frac{V_p}{R_p}$$

Juntando estas dos últimas ecuaciones se obtiene la resistencia de la muestra

$$R_m = \frac{V_m}{V_p} R_p$$

### 2.3. Tioles

Un tiol es un compuesto que contiene el grupo funcional formado por un átomo de azufre y un átomo de hidrógeno. Estos son el análogo de azufre de los alcoholes, es decir, el azufre ocupa el lugar del oxígeno en el grupo hidroxilo de un alcohol (-OH).

Los alcoholes y los tioles contienen propiedades de enlaces similares debido a que el azufre y el oxígeno pertenecen al mismo grupo en la tabla periódica (grupo 16). Los alcanotioles (tioles unidos a una cadena de hidrocarburos (CH<sub>2</sub>-)) tienen una propiedad bastante interesante y bastante importante para la física de superficies: la capacidad de formar monocapas auto ensambladas (SAMS) formadas a partir de la quimisorción de

la cabeza (-SH) en el sustrato. Estas monocapas se unen de una manera desordenada, pero existe una reorganización de las colas (cadena de hidrocarburos) debido a las fuerzas de Van der Waals. Este proceso se puede apreciar en la Figura 2.8.

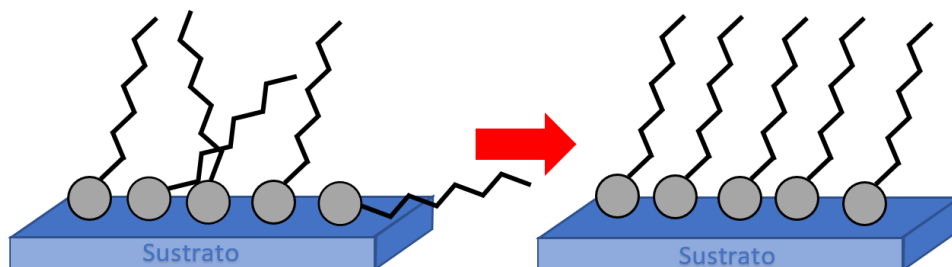


FIGURA 2.8: Grupo de tioles formando una monocapa auto ensamblada (SAMS)

En el caso de un sustrato de oro (Au) se produce un enlace del tipo covalente polar (S-Au), es decir, un enlace donde los electrones entre los átomos se comparten pero no de forma equitativa.

Existe la hipótesis de que el efecto que tienen este enlace ( $S - Au$ ) sobre la resistencia eléctrica es que por el hecho de ser un enlace covalente polar existe un potencial negativo en la superficie del oro presentado en la Figura 2.9.

Una interpretación más sencilla, en vez de un problema de potenciales negativos que hacen de barrera a los electrones, se puede interpretar como un problema de morfología teniendo la lámina de oro con pequeños huecos que hacen que, uno, la lámina de oro se vuelva de cierta manera más delgada lo que implica que el área transversal disminuya provocando que la resistividad y la resistencia aumenten y, dos, que los electrones al encontrarse con un hueco, lo atraviesen debido al efecto túnel. Provocando que el moverse por la lámina de oro requiera más energía y sea más complicado, provocando un aumento en la resistencia, esto se puede apreciar de mejor manera en la Figura 2.10.

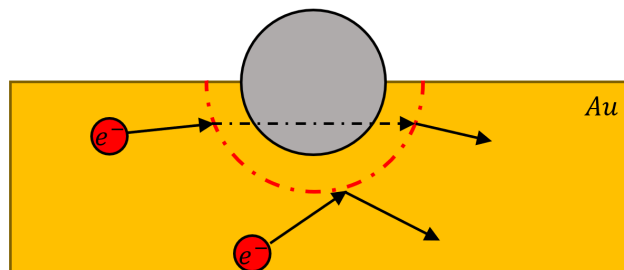


FIGURA 2.9: Formación cualitativa del potencial negativo formado por el enlace entre el oro y la cabeza del tiol

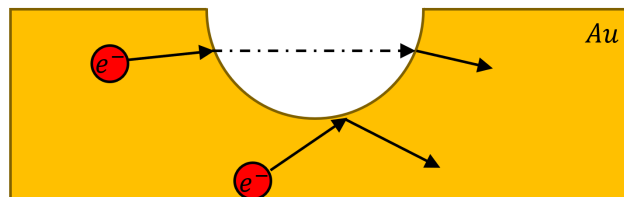


FIGURA 2.10: Analogía del problema del potencial negativo a través de un problema de morfología

## 2.4. Microscopía

La mejor forma de observar la superficie morfológica de las muestras es a través del uso de microscopios, los cuáles nos permiten poder observar objetos a escalas microscópicas, incluso a escalas nanométricas.

### 2.4.1. Aumento

El aumento es la relación entre las dimensiones lineales aparentes vistas a través de un microscopio, si el objeto posee un tamaño  $y_o$  y la imagen posee un tamaño  $y_i$ , entonces el aumento se define como:

$$M = \frac{y_i}{y_o}$$

Como el aumento es un factor que no tiene dimensiones este se denota como  $[X]$ , por lo tanto, si el tamaño de la imagen es el doble que la del objeto entonces su aumento es  $M = 2[X]$ .

Para el aumento tenemos los siguientes casos

$|M| > 1$  : La imagen posee mayor tamaño que el objeto

$|M| < 1$  : La imagen posee menor tamaño que el objeto

$M > 0$  : La imagen es derecha

$M < 0$  : La imagen es invertida

### 2.4.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es un tipo de microscopio electrónico, que, a diferencia de los microscopios ópticos, utilizan haces de electrones en vez de haces de luz. De esta forma se pueden producir imágenes de alta resolución de una superficie gracias a la interacción electrón-materia.

El funcionamiento principal de este microscopio es similar al funcionamiento de una fotocopiadora: los haces de electrones son disparados desde la parte superior del microscopio hasta la parte donde se encuentra la muestra, los electrones interactúan con la materia formando una “gota” que se puede apreciar en la Figura 2.12. Esta gota presenta el recorrido que el haz de electrones toma al interactuar con la materia.

En el primer sector se generan electrones secundarios (Electrón arrancado de la superficie de un sólido) los cuales son captados por un detector de electrones secundarios. Este detector consiste en una jaula de Faraday, un centellador, (material que exhibe luminiscencia cuando por él pasa radiación ionizante a través de él tales como: electrones, positrones; partículas o iones más pesados), un tubo de luz y un fotomultiplicador. El detector usualmente puede ser operado en dos modos, el más común es con una fuente de polarización (BIAS) de alrededor de 500[V] sobre la jaula de Faraday lo que permite desviar la trayectoria de los electrones secundarios emitidos por la muestra hacia el detector, el efecto causado por el BIAS se aprecia en la Figura 2.13

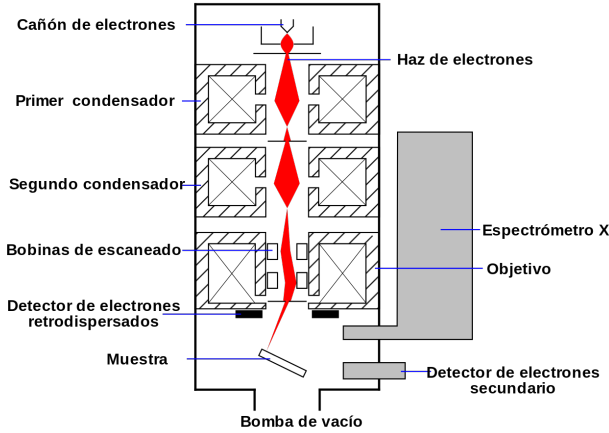


FIGURA 2.11: Diagrama de las partes de un microscopio electrónico de barrido

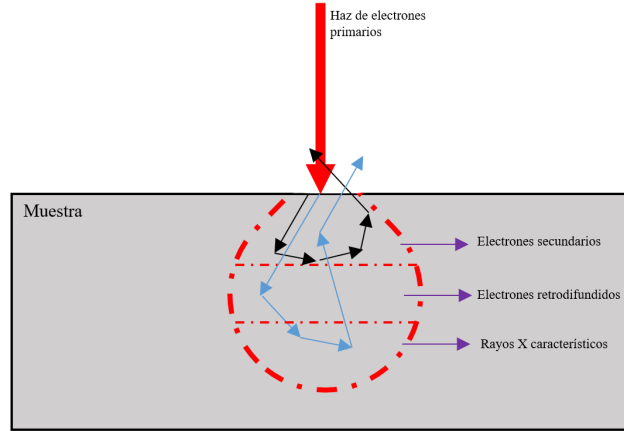


FIGURA 2.12: Forma que toma el recorrido del haz de electrones al interactuar con la materia mostrando las 3 secciones importantes

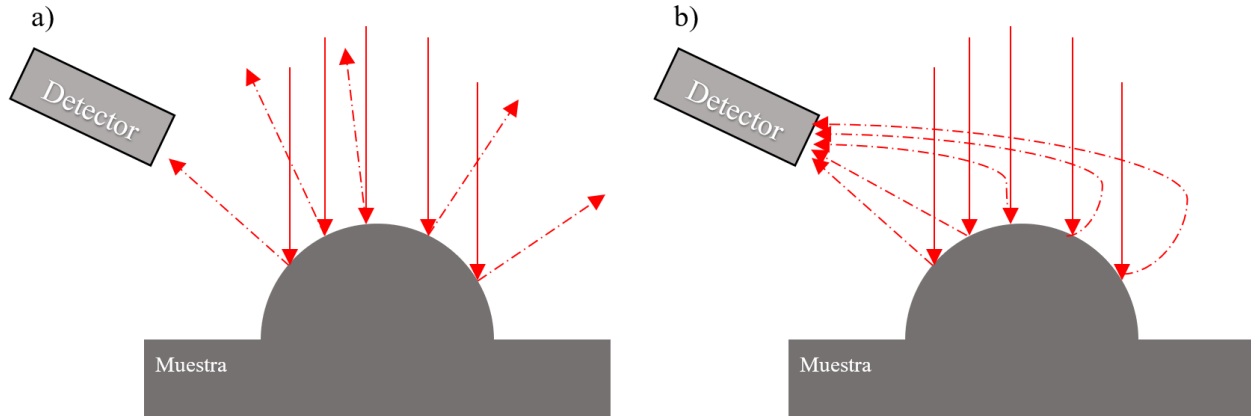


FIGURA 2.13: a) Trayectoria de los electrones secundarios con el BIAS apagado.  
b) Trayectoria de los electrones secundarios con el BIAS encendido.

## 2.5. Resistividad y morfología

### 2.5.1. Modelo de Drude

Los metales verifican la ley de Ohm, que se puede expresar como  $V = I \cdot R$ , o bien

$$V = \rho \frac{L}{A} I$$

Siendo  $\rho$  la resistividad de un hilo metálico de longitud  $L$  y sección transversal  $A$ .

Si suponemos que por un hilo conductor hay  $n$  electrones moviéndose a una velocidad media  $v_m$ , tendremos que la densidad de corriente es:

$$\vec{J} = -ne\vec{v}_m \quad (2.3)$$

Siendo  $-e$  la carga del electrón. Los electrones se mueven de forma aleatoria en todas las direcciones, en equilibrio termodinámico y en ausencia de campo eléctrico, el número de electrones que se mueven en un sentido es aproximadamente igual al número de electrones que se mueven en el sentido opuesto, por lo que la velocidad media es nula.

Si se presenta un campo eléctrico  $\vec{E}$ , cada electrón adquiere una velocidad opuesta al sentido de este campo, adquiriendo una velocidad:

$$\vec{v}_m = -e \frac{\vec{E}\tau}{m}$$

Donde  $\tau$  es el tiempo transcurrido desde la última colisión. Esta ecuación viene dada por el momentum:

$$m\vec{v} = \vec{F}t$$

Si reemplazamos esta velocidad media en la ecuación 2.3, obtenemos:

$$\vec{J} = -ne \cdot \frac{-e\vec{E}\tau}{m} = ne^2\tau \frac{\vec{E}}{m}$$

Y de aquí definimos la conductividad  $\sigma$  como:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (2.4)$$

Donde  $\tau$  es el único parámetro no conocido, pero que, a partir de valores experimentales, podemos estimar que es del orden  $\sim 10^{-14}$ - $10^{-15}$ . De esta forma, obtenemos que la densidad de corriente es:

$$\vec{J} = \sigma\vec{E}$$

### Camino libre medio

El camino libre medio (mean free path) es la distancia entre dos colisiones sucesivas de las moléculas, esta viene dada por la siguiente expresión:

$$\lambda = v_0\tau \quad (2.5)$$

Donde  $v_0$  es la velocidad electrónica media. Esta velocidad se puede calcular a partir de la ley clásica de Boltzmann de equipartición de energía, dado que cada electrón de Drude tiene una energía cinética con 3 grados de libertad de traslación obtenemos:

$$\frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{3}{2}K_B T$$

$$v_0 = \sqrt{\frac{3K_B T}{m}}$$

Y, por otro lado, tenemos de la ecuación 2.5 que  $\tau = \frac{\lambda}{v_0}$  por lo tanto, reemplazando  $\tau$  en la ecuación 2.4 obtenemos que

$$\sigma = \frac{ne^2}{m} \frac{\lambda}{v_0} = \frac{ne^2\lambda}{\sqrt{3mK_B T}}$$

Tomando en cuenta que la conductividad es la función inversa de la resistividad tenemos:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{\sqrt{3mK_B T}}{ne^2\lambda}$$

En el caso de los electrones de conducción en un metal como el oro, se espera que:

$$\tau = \frac{\lambda}{v_F}$$

Donde  $v_f$  representa el módulo de la velocidad de Fermi.

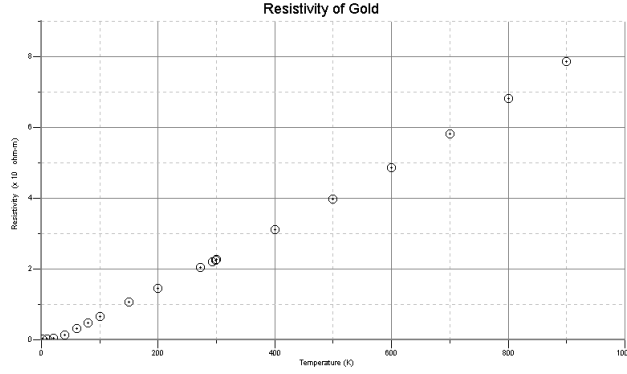


FIGURA 2.14: Gráfica de la resistividad eléctrica del oro en función de la temperatura [2]

Temperatura [K]	Resistividad 10 <sup>-8</sup> [Ω · m]	Temperatura [K]	Resistividad 10 <sup>-8</sup> [Ω · m]
1	0.0220	1	0.0220
20	0.035	20	0.0346*
40	0.141	40	0.141*
100	0.65	100	0.650
200	1.462	200	1.462
293	2.214	293	2.214
300	2.271	300	2.271
400	3.107	400	3.107

CUADRO 2.1: Tabla resistividad vs temperatura del oro[2]

CUADRO 2.2: Tabla de resistividad vs temperatura del oro [4]  
\*Valores provisionales

### Resistividad vs Temperatura del oro

Algo que es interesante de investigar es si existe alguna relación que una la temperatura con la resistividad: en efecto, varios experimentos se han llevado a cabo a lo largo de los años [2, 3, 4]. Esto, con el fin de medir la resistividad eléctrica en función de la temperatura, tal y como se indica en el caso del gráfico de la Figura 2.14. Como caso más específico tenemos el ejemplo del oro, que, como podemos notar, la temperatura es casi directamente proporcional a la resistividad a altas temperaturas, lo cual nos permite avalar la hipótesis planteada al comienzo de este inciso; siendo esta idea confirmada por los datos extraídos de los Cuadros 2.1 y 2.2.

### 2.5.2. Resistividad en láminas delgadas con superficie rugosa

Es bien sabido que la resistividad de láminas delgadas de metales incrementa si el coeficiente de temperatura decrece a medida que su espesor disminuye. [5]

Si consideramos un modelo unidimensional, en el cual el grosor de la película  $D$ , tiene dependencia de  $x$  (La cuál se puede apreciar en la ecuación 2.8) y que el ancho  $W$  de la película en dirección perpendicular al eje  $x$  es uniforme, entonces si conocemos la función de distribución del grosor de la película  $f(D)$ , la resistencia de la película será:

$$R = \frac{l}{W} \int \frac{\rho(D)}{D} f(D) dD \tag{2.6}$$

Cabe recalcar que  $f(D)$  corresponde al radio de la suma de las áreas con un grosor entre  $D$  y  $D + dD$  para el área total de la película, con  $l$  el largo de la película y  $\rho(D)$  la resistividad como una función de  $\lambda$  y  $P$ , si

consideramos  $f(D) > 0$  y  $D = 0$ , entonces:

$$R = \infty$$

Esto debido a que:

$$\lim_{D \rightarrow 0} \rho(D) = \infty \quad ; \quad \lim_{D \rightarrow 0} \frac{1}{D} = \infty$$

Vale señalar que la resistividad promedio de la película es:

$$\rho(D_a) = RW \frac{D_a}{l} \tag{2.7}$$

Donde  $D_a$  representa el grosor promedio de la película. En la gran mayoría de los casos el grosor  $D$  puede ser representado en la forma de serie de Fourier. Recordemos que la serie de Fourier viene dada por:

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

$$a_0 = \frac{1}{L} \int_{-L}^L f(x) dx$$

$$a_n = \frac{1}{L} \int_{-L}^L f(x) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx$$

$$b_n = \frac{1}{L} \int_{-L}^L f(x) \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx$$

Por lo tanto, para nuestro caso obtendremos:

$$D = D_a + h_1 \sin(k_1 x) + \sum_{n=2}^{\infty} h_n \sin(k_n x + \phi_n) \tag{2.8}$$

Donde  $k_n = \frac{2\pi n}{L}$  mientras que,  $h_n$  y  $\phi_n$  corresponden, respectivamente, a la amplitud y a la fase correspondiente a la suma de los senos y cosenos.

$$A \sin(x) + B \sin(x) = \sqrt{A^2 + B^2} \sin(x + \phi)$$

Podemos asumir que la ondulación está representada por  $D_a + h_1 \sin(k_1 x)$ , y que los términos superiores contribuyen exclusivamente a los parámetros de especularidad. Esto significa que el grosor de la película puede ser representado como:

$$D = D_a + h_1 \sin(k_1 x) \tag{2.9}$$

Ahora si reescribimos la ecuación 2.7 de la siguiente forma:

$$R = \int_0^l \frac{\rho(D)}{DW} dx \tag{2.10}$$

Y sustituimos la ecuación 2.9 en 2.10 obtenemos:

$$R = \int_0^l \frac{\rho(D_a + h_1 \sin(k_1 x))}{W(D_a + h_1 \sin(k_1 x))} dx \tag{2.11}$$

y de las ecuación 2.7 podemos obtener la resistencia como:

$$R = \frac{l\rho(D_a)}{WD_a}$$

Y reemplazando esta resistencia en 2.11 obtenemos:

$$\frac{l\rho(D_a)}{WD_a} = \int_0^l \frac{\rho(D_a + h_1 \sin(k_1 x))}{W(D_a + h_1 \sin(k_1 x))} dx$$

Despejando  $\rho(D_a)$  nos queda:

$$\rho(D_a) = \frac{D_a}{l} \int_0^l \frac{\rho(D_a + h_1 \sin(k_1 x))}{D_a + h_1 \sin(k_1 x)} dx \quad (2.12)$$

Se puede obtener una relación entre la conductividad de la película y la conductividad a granel (En el volumen total)[6, 7] la cual viene dada por:

$$\sigma_0 = \frac{8\pi e^2 m^2 r V_f^3}{3h^3}$$

Tenemos además que la resistividad es la inversa de la conductividad ( $\sigma = \frac{1}{\rho}$ ), es decir que la relación entre las conductividades viene dada por:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\rho_0}{\rho}$$

# Metodología experimental

Para crear películas delgadas utilizaremos el método de pulverización catódica, usando la máquina que se presenta en la Figura 3.1. El gas inerte utilizado es el argón debido a que dentro de los gases nobles es de los que poseen menor coste monetario. El blanco será oro y el sustrato a utilizar será mica gracias a que estructuralmente está formado por láminas, por lo que, si separamos la mica a lo largo del grosor, en este caso utilizaremos una hoja de afeitar para conseguir una superficie molecularmente plana. Se debe tener especial cuidado con no tocar o raya la superficie plana de la mica debido a que, para las escalas que queremos trabajar (nanómetros), una raya puede generar un enorme problema en las mediciones. Otro método que cabe mencionar que no será utilizado a lo largo de este trabajo es la exfoliación mecánica a través de cinta adhesiva, la cuál consiste en colocar una cinta adhesiva sobre el sustrato y arrancarlo para obtener una superficie molecularmente plana.

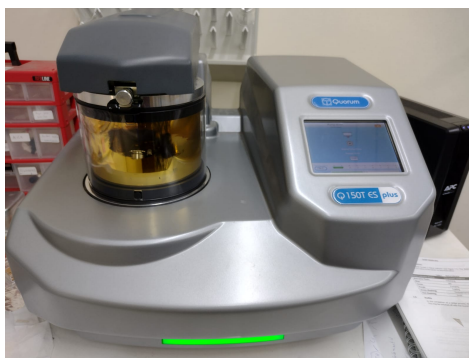


FIGURA 3.1: Máquina de Sputtering Q150T ES Plus  
Quorum technologies Ltd.

Para lograr medir la resistencia eléctrica, debemos utilizar el método de Kelvin, para asemejar el circuito utilizaremos una máscara como el de la Figura 3.2 que colocaremos sobre la mica que a su vez colocaremos al interior de la cámara de la máquina que se presentó en la Figura 2.2, crearemos películas de un grosor de 50 [nm], obteniendo la muestra de la Figura 3.4. Una vez obtenidas la muestra recortaremos el exceso de mica, soldaremos alambres de cobre en cada pata de la muestra con indio. A diferencia del estaño convencional, el indio es un compuesto más puro lo que evita en exceso los potenciales de contacto (el estaño que usualmente se usa para soldar posee un 60 % de estaño y 40 % de plomo, por lo que al poseer una combinación de metales el potencial de contacto es mayor). Cada cable se conectará a un circuito que mida el voltaje que posee la muestra y que mida el voltaje que pasa por una resistencia de prueba  $R_p = 1044[\Omega]$ , como la corriente que pasa por ambos objetivos es la misma, la resistencia de la muestra viene dada por:

$$R_m = \frac{V_m}{V_p} R_p$$

Se medirá con corriente alterna de 530[Hz], este valor es para evitar posibles armónicos de la frecuencia usual de la corriente alterna en Chile (50[Hz]).

Se medirán 3 procesos distintos, la muestra al aire libre, la muestra sumergida en solución de tiol 20[mM] y la muestra extraída de la solución de tiol. Procesos mostrados gráficamente en la Figura 3.5

Para crear la solución de tiol 20[mM] (mili molar) utilizamos una mezcla de etanol para análisis (ACS, ISO, Reag.Ph Eur) y 69[μl] de tiol para una solución total de 20[ml], luego esta solución se coloca dentro de



FIGURA 3.2: Máscara que asemeja al circuito del metodo de Kelvin

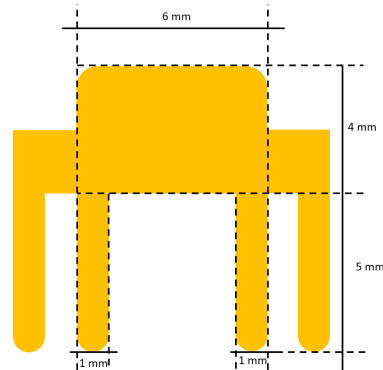


FIGURA 3.3: Medidas de las muestras

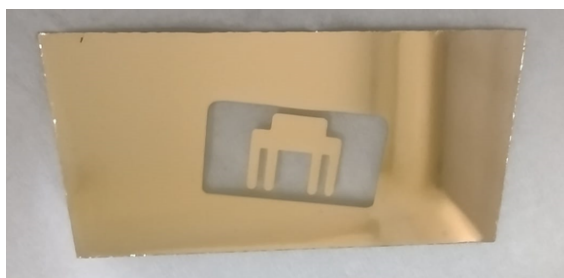


FIGURA 3.4: Muestra obtenida en el sputtering

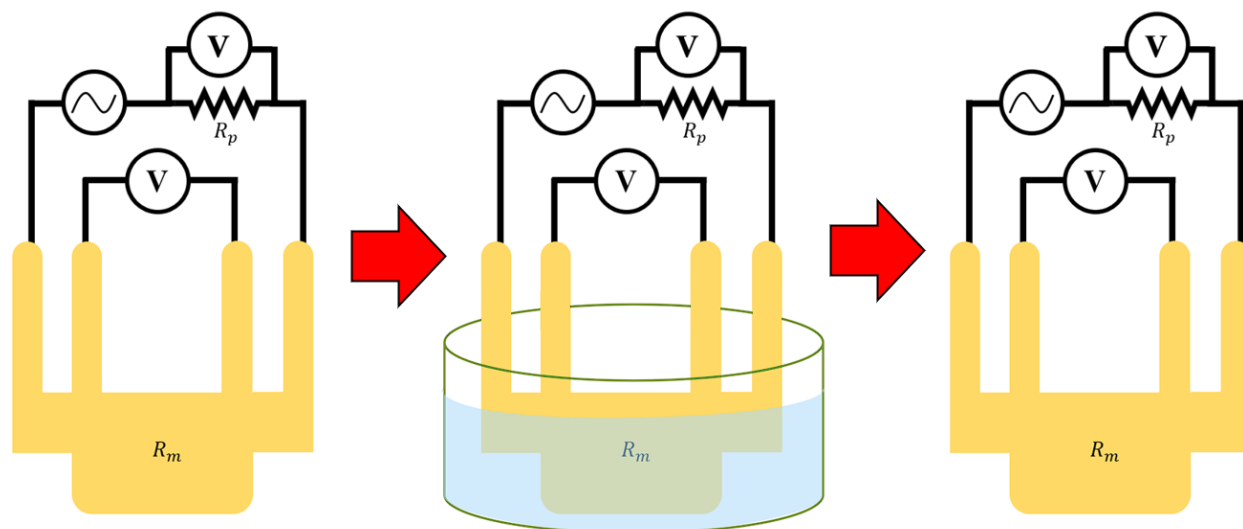


FIGURA 3.5: Procesos de medición de la resistencia en orden temporal. Primer proceso con la muestra al aire libre, segundo proceso con la muestra sumergida en la solución de tiol, tercer proceso con la muestra al aire libre, de izquierda a derecha respectivamente

un baño de ultrasonido para que los tiols dentro de la solución se esparzan por todo el volumen, este baño provoca un alza en la temperatura respecto a la temperatura ambiente.

### 3.1. Muestra F01

La muestra F01 es una muestra de oro de un grosor de 50[nm], se medirá la resistencia eléctrica en los 3 procesos, luego será llevado al microscopio electrónico de barrido para observar la morfología.

### 3.2. Muestra F02

La muestra F02 es una muestra de oro de un grosor de 50[nm], esta muestra será calentada en el CVD (Deposición química de vapor por sus siglas en ingles) en ultra-vacío, durante 3 horas a 300[°C] con argón, luego será llevado al microscopio electrónico de barrido para observar su morfología, luego mediremos la resistencia eléctrica en los 3 procesos antes mencionados.

### 3.3. Muestra F03

La muestra F03 es una muestra de oro de un grosor de 50[nm], esta muestra será llevada directamente al microscopio electrónico de barrido y luego se le medirá la resistencia eléctrica en los 3 procesos.

# Resultados y Análisis

Con el objetivo de conocer el efecto de las colisiones electrón-superficie sobre la resistividad de películas delgadas de oro, a través de la adsorción de tioles en la superficie, se medirá la resistencia de las 3 muestras de 50[*nm*] de oro en tres procesos distintos. Procesos que pueden diferenciarse claramente en las gráficas de Resistencia vs Tiempo que se obtendrán de cada una de las muestras. Estos se detallan en la Figura 4.1. En cada una de las gráficas se podrán identificar 4 tramos importantes, representados en distintos colores, los cuáles serán:

- **Rojo:** Resistencia medida en el primer proceso.
- **Celeste:** Resistencia medida en el segundo proceso.
- **Morado:** Resistencia medida en tiempos tempranos del tercer proceso.
- **Verde:** Resistencia medida en tiempos tardíos del tercer proceso

En cada uno de estos tramos, si es posible, se realizarán curvas de ajuste para obtener una resistencia promedio que se pueda modelar a través de una función. Para así establecer una comparación entre la resistencia eléctrica de las muestras en presencia de tioles en la superficie o no.

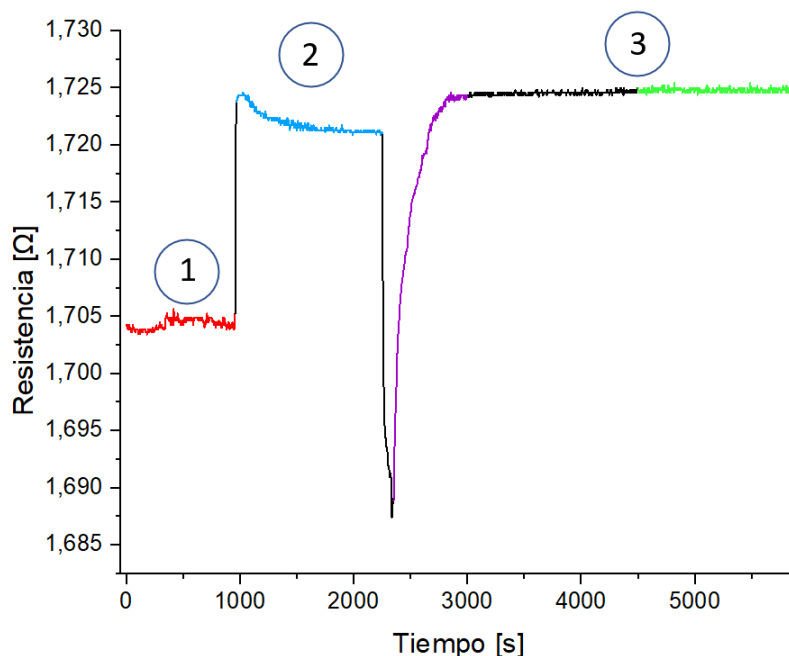


FIGURA 4.1: 1) Medición de la resistencia con la muestra al aire libre  
 2) Medición de la resistencia con la muestra sumergida en la solución de tiol  
 3) Medición de la resistencia con la muestra extraída de la solución de tiol

Se obtendrán imágenes de cada muestra, bajo el microscopio electrónico de barrido, para conocer si la morfología de la superficie tiene una relación significativa sobre la resistencia de cada una de las muestras.

## 4.1. Muestra F01 - Au 50[nm]

Los tres procesos se realizaron durante: 958[s], 1280[s] y 3534[s], respectivamente. Obteniéndose la gráfica de Resistencia vs. Tiempo de la Figura 4.2.

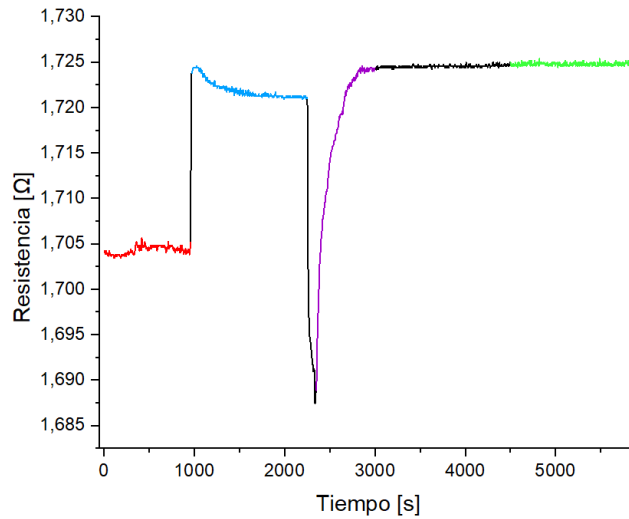


FIGURA 4.2: Gráfica de Resistencia vs Tiempo de la muestra F01, los colores representan distintos tramos.

*Rojo:* Resistencia medida en el primer proceso.  
*Celeste:* Resistencia medida en el segundo proceso, *Morado:* Resistencia medida en tiempos tempranos del tercer proceso, *Verde:* Resistencia medida en tiempos tardíos del tercer proceso

### Tramo 1

El primer tramo que corresponde a la resistencia medida en el primer proceso, correspondiente a la gráfica de la Figura 4.3, se puede apreciar que la resistencia oscila en el tiempo en torno a una resistencia media, haciendo una regresión lineal obtenemos la siguiente ecuación:

$$R_{11} = (1,70392 + 7,9904 \cdot 10^{-7}t)[\Omega] \quad (4.1)$$

Presentando un coeficiente de determinación  $R^2 = 0,26406$ , teniendo un valor aproximadamente 0 debido a la oscilación constante de la resistencia.

La resistencia media de este tramo es  $\langle R_{11} \rangle = 1,70496$ , lo que, tomando las medidas de la muestra podemos calcular la resistividad que esta posee a través de la ecuación:

$$\langle \rho \rangle = \langle R \rangle \frac{A}{l}$$

Las medidas de la muestra se presenta en la Figura 3.3, por lo que, como la muestra presenta un grosor de 50[nm], el área transversal es:

$$A = 50[nm] \cdot 4[mm] = 2 \cdot 10^{-10}[m^2]$$

Por lo que la resistividad promedio del oro en este tramo viene dada por:

$$\langle \rho_{11} \rangle = 1,70496 \cdot \frac{2 \cdot 10^{-10}}{6 \cdot 10^{-3}} = 5,6832 \cdot 10^{-8}[\Omega \cdot m]$$

Considerando una temperatura ambiente de  $293[K]$ , y comparando con los valores de la resistividad del oro en función de la temperatura de las tablas 2.1 y 2.2, observamos que la medición que obtuvimos presenta un error del 156,69%. Cabe recalcar que los datos obtenidos en esta tabla fueron hechos en bultos de oro, por lo que esta diferencia es en gran medida a los efectos de tamaño que tiene la muestra.

El cambio relativo  $\Delta R/R$  en función del tiempo, se presenta en la Figura 4.4, aplicándole una regresión lineal se obtiene:

$$\frac{\Delta R_{11}}{R_{11}} = (-1,62134 \cdot 10^{-6} + 5,61784 \cdot 10^{-9}t) \left[ \frac{\Omega}{s} \right] \quad (4.2)$$

Obteniéndose un coeficiente de determinación  $R^2 = 1,86957 \cdot 10^{-4}$ . Entre el primer y segundo tramo existe un tramo donde existe un aumento de la resistencia debido a la introducción de la muestra en la solución de tiol, el cambio relativo  $\Delta R/R$  en función del tiempo viene dado por la Figura 4.5. Esta gráfica no puede indicar mucho el efecto del sumergimiento de la muestra en los tiols debido a que la solución se encontraba a una temperatura mayor a la temperatura ambiente, esto se verá con mayor en el análisis del tramo 2.

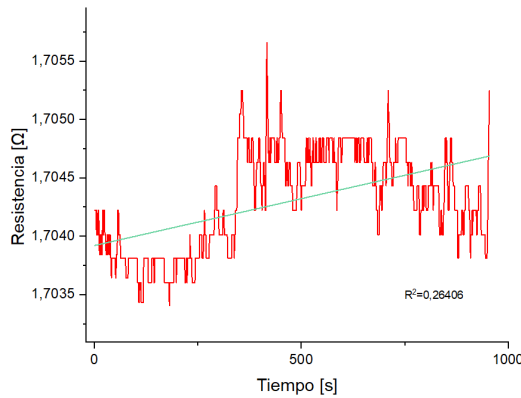


FIGURA 4.3: Primer tramo: Resistencia medida de la muestra F01 al aire libre

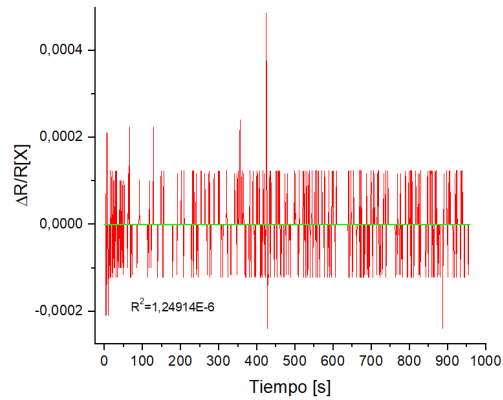


FIGURA 4.4: Primer tramo: Variación de la resistencia medida con la muestra al aire libre en función del tiempo

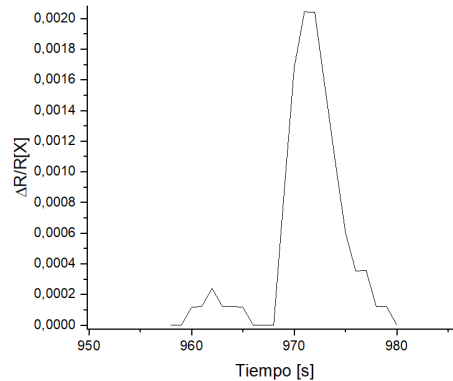


FIGURA 4.5: Tramo de transición entre el primer y segundo proceso de la muestra F01

## Tramo 2

En el segundo tramo el cual corresponde al segundo proceso, presentado en la Figura 4.6, se puede ver una caída en la resistencia eléctrica que después de un tiempo considerable comienza a tender a un valor de aproximadamente  $\langle R_{12} \rangle \approx 1,7212$ .

Este cambio de resistencia se puede explicar a través de la ecuación 2.5.1, ya que la solución de tioles se encontraba a una temperatura mayor a la ambiente en el momento de sumergir la muestra. Implicando que la resistencia sea mayor en los momentos iniciales, al transcurrir el tiempo la solución fue disminuyendo su temperatura hasta alcanzar el estado de equilibrio térmico a temperatura ambiente, de este modo, tomando en cuenta este valor, en este proceso hubo un aumento del 0,952 %.

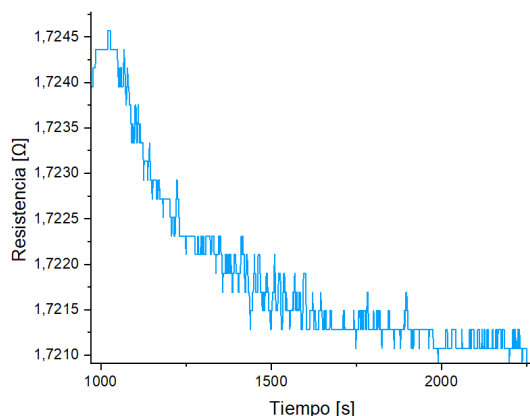


FIGURA 4.6: Segundo tramo: Resistencia medida de la muestra F01 sumergida en la solución de tiol 20[mM]

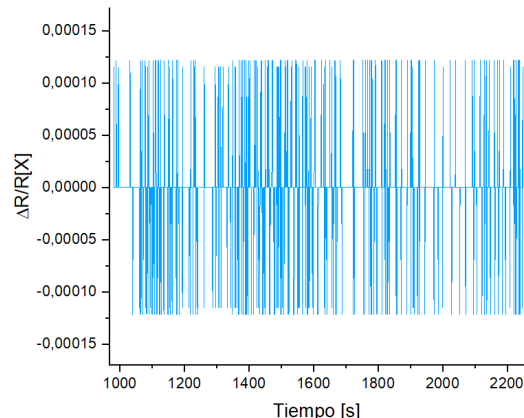


FIGURA 4.7: Segundo tramo: Cambio relativo de la resistencia medida de la muestra F01 sumergida en la solución de tiol 20[mM]

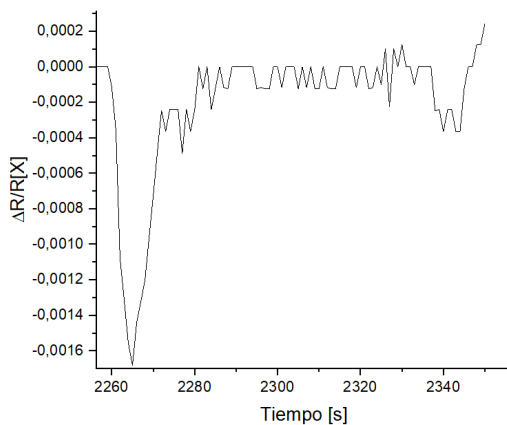


FIGURA 4.8: Tramo de transición entre el segundo y tercer proceso de la muestra F01

Entre el segundo y tercer tramo existe una caída de la resistencia debido a que existe una alta transferencia de calor al ambiente debido a la evaporación del etanol y de los tioles que rodeaban a la muestra, lo que en otras palabras se le conoce como un golpe de frío, el porcentaje de variación  $\Delta R/R$  en función del tiempo viene dado por la Figura 4.8.

### Tramo 3

El tercer tramo corresponde a la medición de la resistencia en los momentos tempranos del tercer proceso, la cual se presenta en la Figura 4.9. Como se puede observar, el aumento de la resistencia presenta un comportamiento logarítmico  $R \propto \ln(t)$ , donde, la regresión logarítmica tiene la siguiente forma:

$$R_{13} = 1,67076 + 0,00854 \ln(t - 2344,05234)[\Omega] \quad (4.3)$$

Presentando un coeficiente de determinación  $R^2 = 0,9758$ . Por otro lado el cambio relativo de la resistencia en función del tiempo, presentado en la Figura 4.4, utilizando una regresión de la forma  $y = A + B(X + C)^{-1}$ , tiene la siguiente forma:

$$\frac{\Delta R_{13}}{R_{13}} = -1,67833 \cdot 10^{-4} + \frac{0,13239}{(t - 2022,89055)}$$

Esta ecuación presenta un coeficiente de determinación  $R^2 = 0,25417$ . Este valor cercano a 0 se explica por el ruido que presentó la toma de datos.

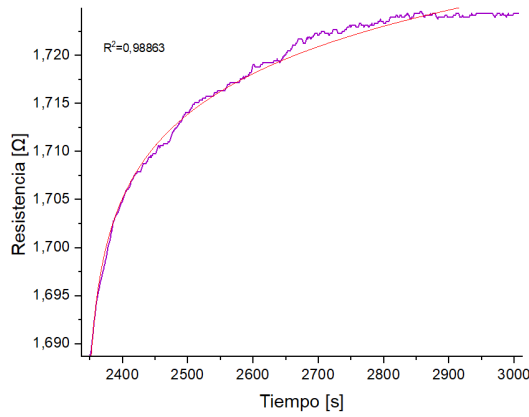


FIGURA 4.9: Tercer tramo: Resistencia medida de la muestra F01 en los tiempos tempranos tras la retirada de la solución de tiol 20[mM]

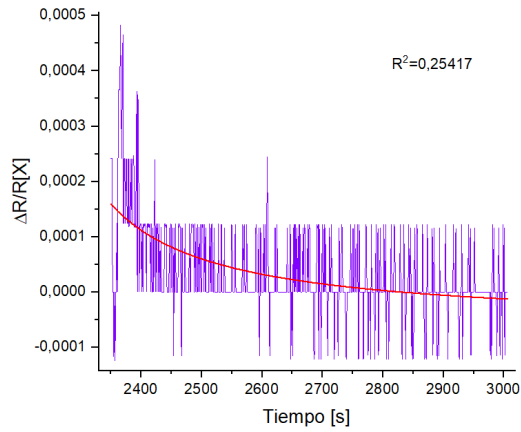


FIGURA 4.10: Tercer tramo: Cambio relativo de la resistencia medida de la muestra F01 en los tiempos tempranos tras la retirada de la solución de tiol 20[mM]

### Tramo 4

El tramo final, correspondiente a los tiempos tardíos del tercer proceso, se presenta en la Figura 4.11, este tiene un comportamiento parecido al primer tramo mostrado en la Figura 4.3, presentando una regresión lineal de la forma:

$$R_{14} = (1,72462 + 2,8470 \cdot 10^{-8}t)[\Omega]$$

Siendo la resistencia promedio:

$$\langle R_{14} \rangle = 1,72477[\Omega]$$

La gráfica de la variación de la resistencia viene dada en la Figura 4.12, la cual, usándose una regresión lineal se obtiene la siguiente ecuación

$$\frac{\Delta R_{14}}{R_{14}} = (2,47267 \cdot 10^{-6} - 5,59642 \cdot 10^{-10}t) \left[ \frac{\Omega}{s} \right]$$

Esta ecuación presenta un coeficiente de determinación  $R^2 = 4,32267 \cdot 10^{-6}$ . Al igual que la variación de la resistencia en el tiempo del tramo 1 es muy cercana a  $R^2 \approx 0$ .

El aumento en promedio en relación a la resistencia eléctrica del primer tramo es aproximadamente del 1,16 %

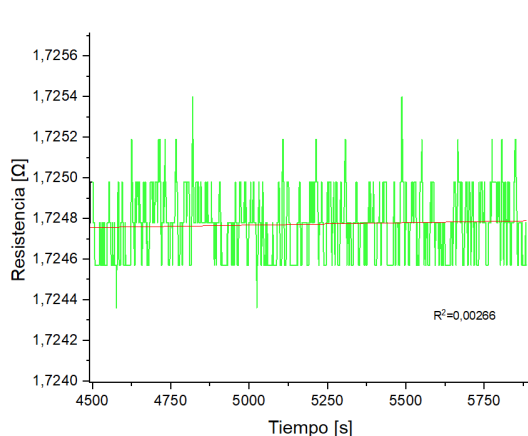


FIGURA 4.11: Cuarto tramo: Resistencia medida de la muestra F01 en los tiempos tardíos tras la retirada de la solución de tiol 20[mM]

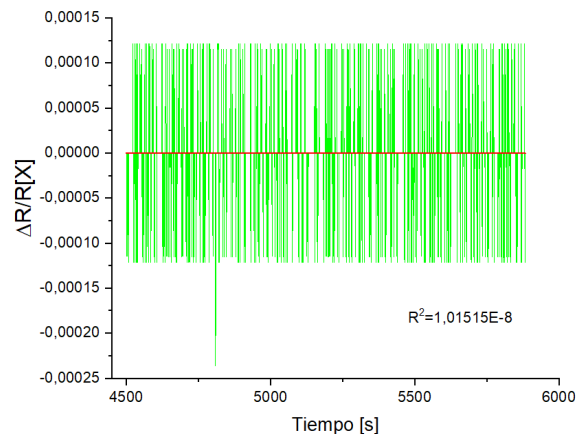


FIGURA 4.12: Cuarto tramo: Cambio relativo de la resistencia medida de la muestra F01 en los tiempos tardíos tras la retirada de la solución de tiol 20[mM]

## Morfología

La muestra F01 fue colocada en el microscopio electrónico de barrido (SEM) para observar la morfología superficial, esto se puede ver en las Figuras 4.13-4.18, en estas imágenes se puede apreciar la muestra a distintas escalas y en distintos puntos de esta.

Algo particular que se puede ver en la Figura 4.13, es el hecho de que existen tantas manchas negras como manchas grises, las manchas negras corresponden a materiales compuestos por elementos que se encuentran en el sector superior de la tabla periódica. Esto implica que en esos sectores podríamos tener compuestos orgánicos o azufre, que corresponde precisamente al elemento principal del tiol que queda adherido a la lámina de oro.

Por otro lado, las manchas grises pueden corresponder a basura del ambiente, ya que la muestra permaneció bastante tiempo al aire libre, quedando expuesto a la suciedad y a la humedad.

Estas manchas no tienen un tamaño mínimo y se pueden encontrar en cualquier sector de la superficie, esto se puede apreciar de mejor forma en las Figuras 4.17 y 4.18.

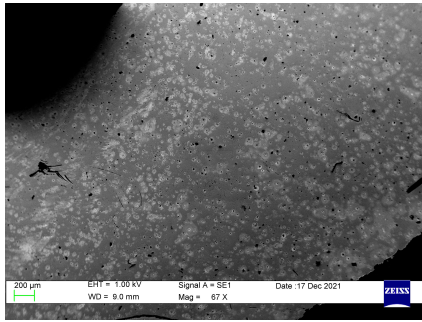


FIGURA 4.13: *Muestra F01*  
*Mag: 67[X]*  
*Escala: 200[μm]*

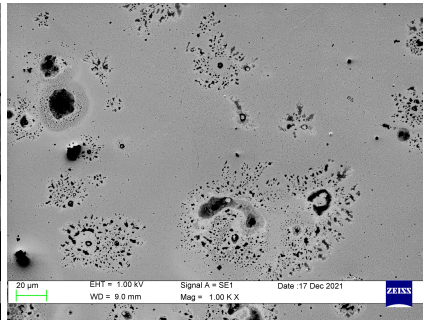


FIGURA 4.14: *Muestra F01*  
*Mag: 1[KX]*  
*Escala: 20[μm]*

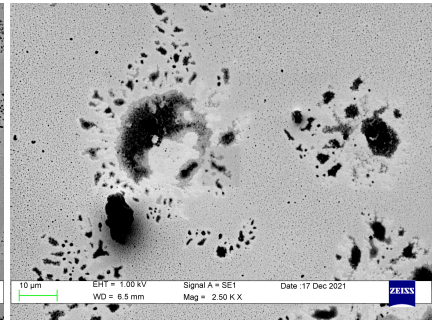


FIGURA 4.15: *Muestra F01*  
*Mag: 2,5[KX]*  
*Escala: 10[μm]*

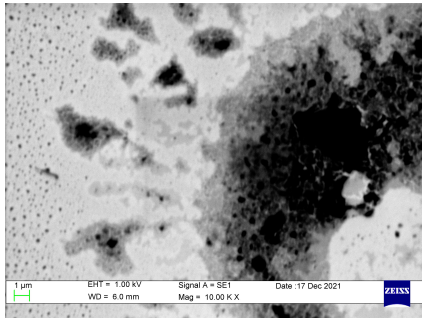


FIGURA 4.16: *Muestra F01*  
*Mag: 10[KX]*  
*Escala: 1[μm]*

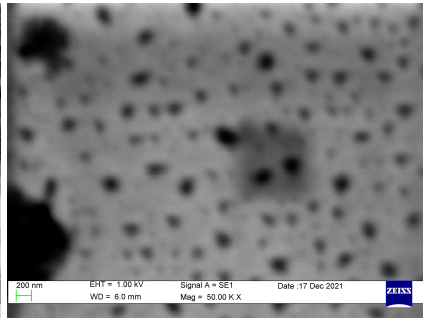


FIGURA 4.17: *Muestra F01*  
*Mag: 50[KX]*  
*Escala: 200[nm]*

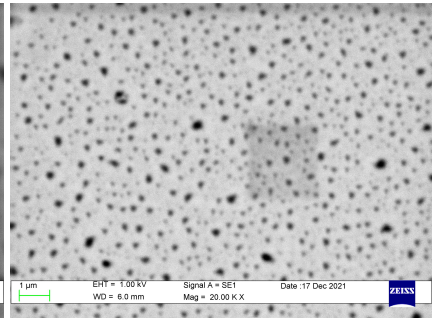


FIGURA 4.18: *Muestra F01*  
*Mag: 20[KX]*  
*Escala: 1[μm]*

### Análisis muestra F01

Se obtuvo un aumento significativo entre la resistencia eléctrica antes y después de sumergir la muestra en la solución de tiol. Obteniéndose un aumento porcentual del 1,16 %, demostrando un cambio en las colisiones electrón-superficie debido a la adsorción de tioles en la superficie.

	Proceso 1	Proceso 3	Aumento porcentual
$R[\Omega]$	1,70496	1,72477	1.16 %

## 4.2. Muestra F02 - Au 50[nm] Recocido

Los tres procesos se realizaron durante: 3250[s], 1950 y 2704[s], respectivamente. Obteniéndose la gráfica de Resistencia vs. Tiempo de la Figura 4.2.

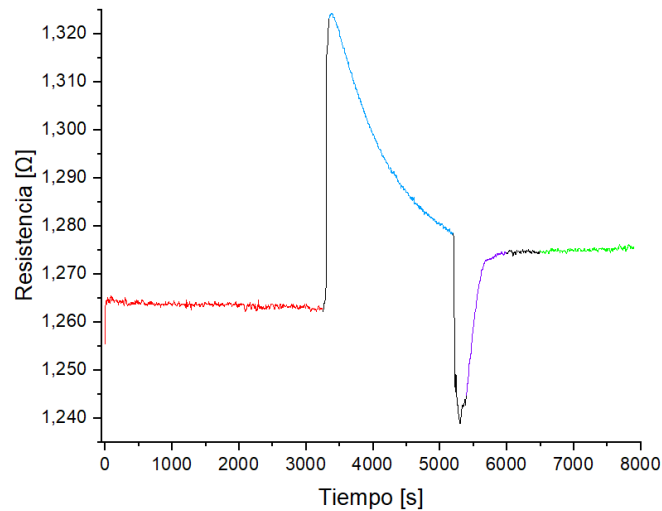


FIGURA 4.19: Gráfica de Resistencia vs Tiempo de la muestra F02, los colores representan distintos tramos. **Rojo:** Resistencia medida en el primer proceso. **Celeste:** Resistencia medida en el segundo proceso, **Morado:** Resistencia medida en tiempos tempranos del tercer proceso, **Verde:** Resistencia medida en tiempos tardíos del tercer proceso

Durante la medición de la resistencia de esta muestra, en el laboratorio se estaba realizando un experimento que requería de altos niveles de electricidad, por lo que durante la toma de datos se detectó caídas de potencial que afectaban en la medición. También se estaban realizando trabajos de mantenimiento, por lo que existía mucho movimiento de personas que provocaba ruido en las mediciones, esto se verá en más detalle en el análisis por tramos.

### Tramo 1

La resistencia en el primer tramo, correspondiente a la medición de la resistencia eléctrica al aire libre se presenta en la Figura 4.20, como se puede apreciar se puede hacer una regresión lineal correspondiente a

$$R_{21} = (1,26418 - 3,88043 \cdot 10^{-7}t) [\Omega]$$

Presentando un coeficiente de determinación  $R^2 = 0,40161$ , la resistencia media en este tramo es de  $\langle R_{21} \rangle = 1,26354[\Omega]$ .

Por otro lado que el cambio relativo  $\Delta R/R$  presentado en la Figura 4.21. La ecuación de la regresión lineal realizado a estas mediciones es la siguiente:

$$\frac{\Delta R_{21}}{R_{21}} = (6,97474 \cdot 10^{-6} - 3,466 \cdot 10^{-9}t) \left[ \frac{1}{s} \right]$$

Se puede apreciar, al igual que el cambio relativo del primer tramo de la muestra F01, el cambio relativo es aproximadamente 0.

Entre el primer y el segundo tramo existe un tramo donde hay un aumento de la resistencia debido a la introducción de la muestra en la solución de tiol. Este cambio relativo  $\Delta R/R$  en función del tiempo viene representado en la Figura 4.22.

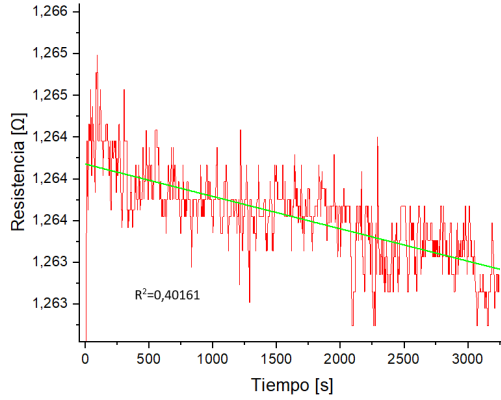


FIGURA 4.20: *Primer tramo: Resistencia medida de la muestra F02 al aire libre*

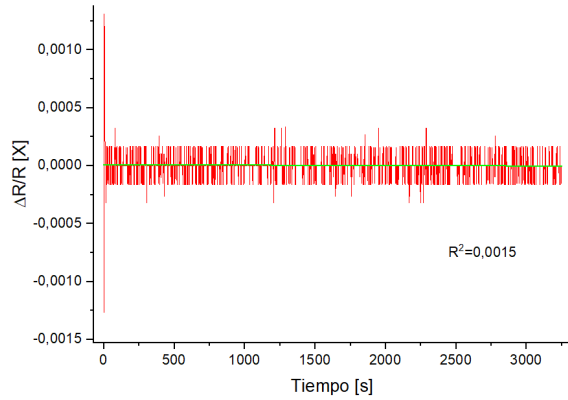


FIGURA 4.21: *Primer Tramo: Cambio relativo de la resistencia de la muestra F02 al aire libre*

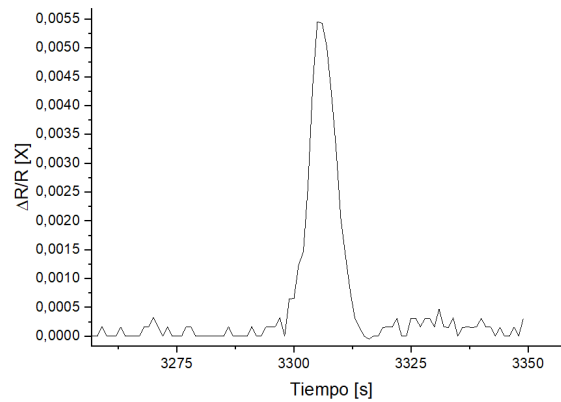


FIGURA 4.22: *Tramo de transición entre el primer y segundo proceso de la muestra F02*

## Tramo 2

En el segundo tramo, correspondiente al segundo proceso, presentado en la Figura 4.23, se puede apreciar un comportamiento bastante similar al mostrado en la Figura 4.6. Una caída de resistencia provocado por la disminución de temperatura de la solución de tiol y la muestra.

Al igual que en la muestra F01, entre el segundo y tercer tramo existe una caída de la resistencia debido a que existe una alta transferencia de calor de la muestra hacia el ambiente, el porcentaje de variación  $\Delta R/R$  en función del tiempo viene representado en la Figura 4.25.

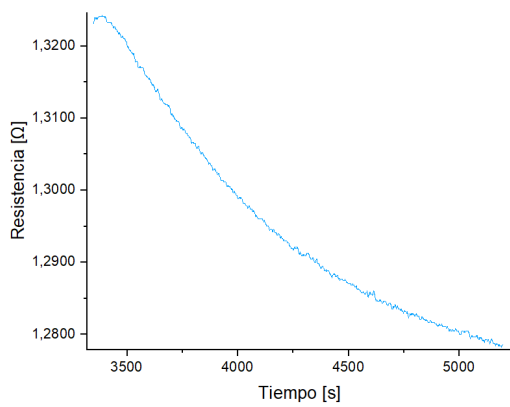


FIGURA 4.23: Segundo tramo: Resistencia medida de la muestra F02 sumergida en la solución de tiol 20[mM]

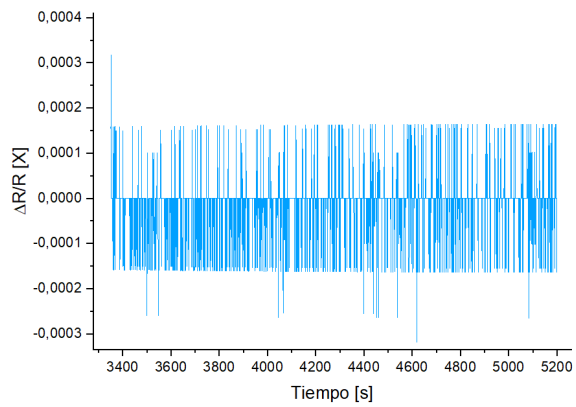


FIGURA 4.24: Segundo tramo: Cambio relativo de la resistencia medida de la muestra F01 sumergida en la solución de tiol 20[mM]

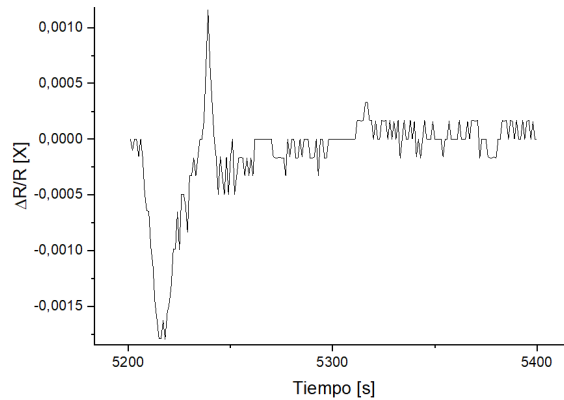


FIGURA 4.25: Tramo de transición entre el segundo y tercer proceso de la muestra F02

### Tramo 3

El tercer tramo corresponde a la medición de la resistencia en los momentos tempranos del tercer proceso, la cual se presenta en la Figura 4.26. Se puede observar que el aumento de la resistencia presenta un comportamiento logarítmico  $R \propto \ln(t)$ , donde, la regresión logarítmica tiene la forma:

$$R_{23} = 1,21222 + 0,01012 \ln(t - 5384,48555)[\Omega] \quad (4.4)$$

Presentando un coeficiente de determinación  $R^2 = 0,94989$ , valor bastante cercado a 1, lo que implica que es una regresión bastante fiel.

Por otro lado el cambio relativo de la resistencia en función del tiempo, presentado en la Figura 4.21, utilizando una regresión de la forma  $y = A + B(X + C)^{-1}$  se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta R_{23}}{R} = -3,69655 \cdot 10^{-9} + \frac{0,71287}{(t - 3938,66617)}$$

Ecuación que presenta un coeficiente de determinación  $R^2 = 0,19968$ .

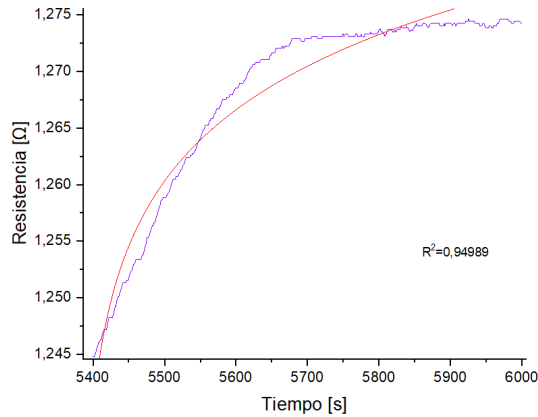


FIGURA 4.26: Tercer tramo: Resistencia medida de la muestra F02 en los tiempos tempranos tras la retirada de la solución de tiol 20[mM]

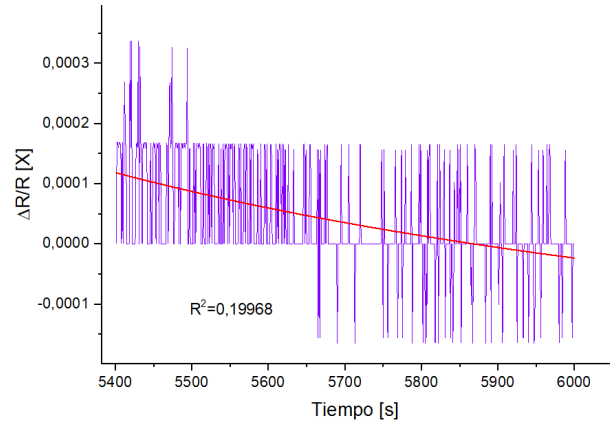


FIGURA 4.27: Tercer tramo: Cambio relativo de la resistencia medida de la muestra F02 en los tiempos tempranos tras la retirada de la solución de tiol 20[mM]

#### Tramo 4

El tramo final, correspondiente a los tiempos tardíos del tercer proceso, se presenta en la Figura 4.28, este tramo presenta un comportamiento parecido al primer tramo, utilizando una regresión lineal se obtiene la ecuación:

$$R_{24} = (1,27041 + 6,34597 \cdot 10^{-7}t)[\Omega]$$

La cuál presenta un coeficiente de determinación  $R^2 = 0,4792$ , la resistencia promedio de este tramo es  $\langle R_{24} \rangle = 1,2748[\Omega]$ . Este valor de resistencia, en comparación a la resistencia promedio del primer tramo, presenta un aumento porcentual del 0,89%.

El cambio relativo viene representado en la Figura 4.29, la cual, usando una regresión lineal, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta R_{24}}{R_{24}} = (-7,04841 \cdot 10^{-6} + 1,02139 \cdot 10^{-9}t) \left[ \frac{\Omega}{s} \right]$$

Esta ecuación presenta un coeficiente de determinación  $R^2 = 3,30314 \cdot 10^{-5}$ . Lo que implica que una regresión lineal no es el mejor modelo para los datos obtenidos, debido a la fluctuación en torno a un punto de los mismos

#### Morfología

La muestra F02 fue colocada en el microscopio electrónico de barrido (SEM) para observar la morfología, esto se puede ver en las Figuras 4.30-4.35.

A primera vista se puede apreciar que no se presentan las manchas oscuras que se presentaban en las imágenes de la morfología de la muestra F01, esto debido a que esta muestra no había sido sumergida en la solución de tiol al momento de medir la morfología.

Otra particularidad que no se presenta en la muestra F01 ni en la muestra F03, la cual puede apreciarse en la Figura 4.32, es la presencia de pequeños granos. Estas acumulaciones de oro que se encuentran en ciertas regiones, fueron producidos por la cocción del oro a través de la deposición química de vapor (CVD) con argón a  $300[^\circ C]$ .

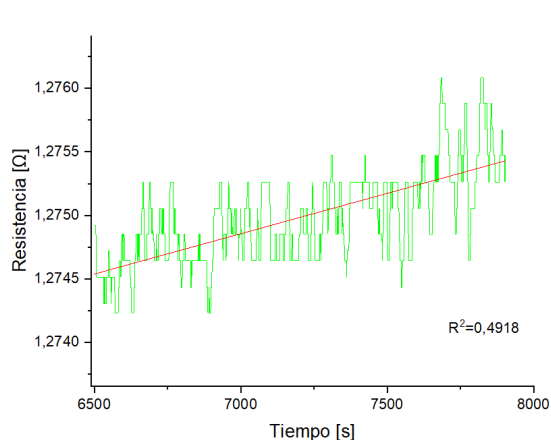


FIGURA 4.28: Cuarto tramo: Resistencia medida de la muestra F02 en los tiempos tardíos tras la retirada de la solución de tiol 20[mM]

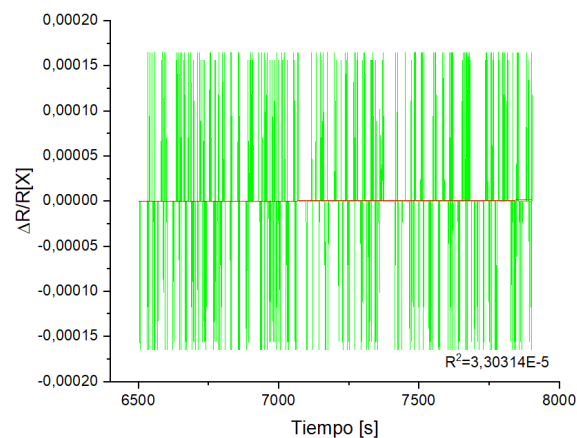


FIGURA 4.29: Cuarto tramo: Resistencia medida de la muestra F02 en los tiempos tardíos tras la retirada de la solución de tiol 20[mM]

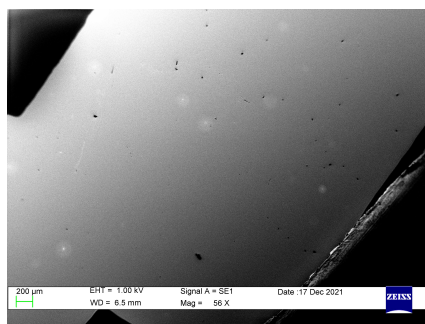


FIGURA 4.30: Muestra F02  
Mag: 56[X]  
Escala: 200[μm]

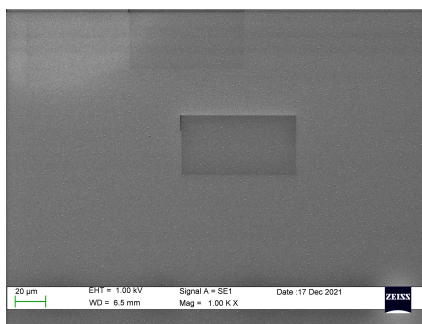


FIGURA 4.31: Muestra F02  
Mag: 1[KX]  
Escala: 20[μm]

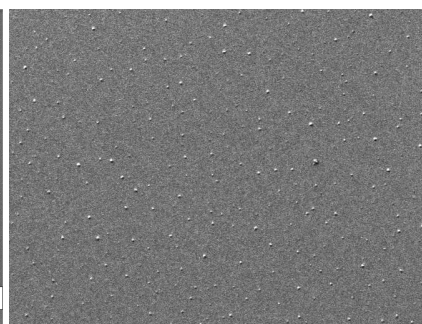


FIGURA 4.32: Acercamiento de la Figura 4.31

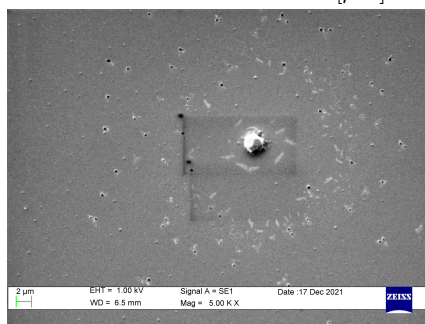


FIGURA 4.33: Muestra F02  
Mag: 5[KX]  
Escala: 2[μm]

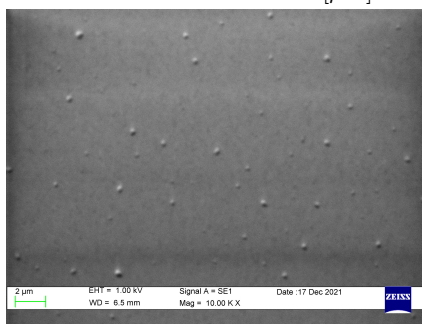


FIGURA 4.34: Muestra F02  
Mag: 10[KX]  
Escala: 2[μm]

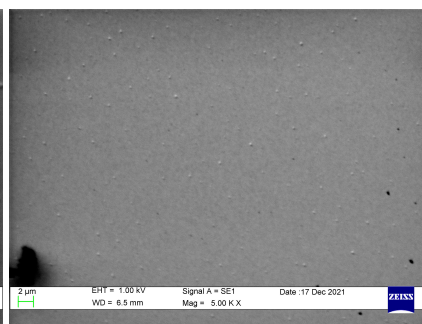


FIGURA 4.35: Muestra F02  
Mag: 5[KX]  
Escala: 2[μm]

### Análisis muestra F02

El comportamiento de la resistencia eléctrica de la muestra F02 resultó ser un comportamiento parecido al de la resistencia eléctrica de la muestra F01.

Debido a la presencia de granos en la muestra se esperaba un aumento en la resistencia eléctrica en comparación a la muestra F01, debido a que la morfología superficial de esta muestra prácticamente era lisa. Lo cuál no resultó así, obteniéndose una resistencia menor, esto podría deberse a que las condiciones en las que fueron tomadas ambas muestras no fueron ni ideales ni las mismas.

Se logró obtener un aumento de la resistencia eléctrica entre el primer y el tercer proceso, resultando en un aumento porcentual del 0,89%. Por lo que se puede establecer que existe un cambio en las colisiones electrón-superficie debido a la adsorción de tioles en la superficie.

	Proceso 1	Proceso 3	Aumento porcentual
$R[\Omega]$	1,26354	1,2748	0.89 %

### 4.3. Muestra F03 - Au 50[nm]

Los 3 procesos se realizaron durante: 2000[s], 2500[s] y 2257[s], respectivamente, se obtuvo la gráfica de Resistencia vs Tiempo de la Figura 4.36.

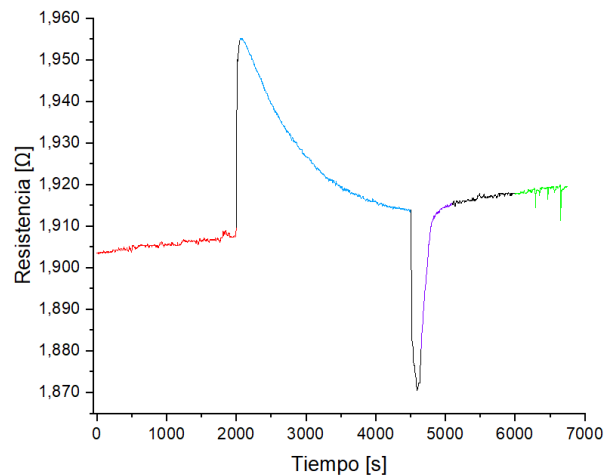


FIGURA 4.36: Gráfica de Resistencia vs Tiempo de la muestra F03, los colores representan distintos tramos.

*Rojo:* Resistencia medida en el primer proceso. *Celeste:* Resistencia medida en el segundo proceso, *Morado:* Resistencia medida en tiempos tempranos del tercer proceso, *Verde:* Resistencia medida en tiempos tardíos del tercer proceso

A comienzos de la toma de datos de esta muestra, el experimento realizado en el laboratorio durante la medición de la resistencia eléctrica de la muestra F02, se finalizó, por lo que la baja de potencial disminuyó.

#### Tramo 1

La resistencia en el primer tramo, correspondiente a la medición de la resistencia eléctrica al aire libre se presenta en la Figura 4.37, como se puede apreciar se puede hacer una regresión lineal correspondiente a:

$$R_{31} = (1,90362 + 2,03671 \cdot 10^{-6}t) [\Omega]$$

Presentando un coeficiente de determinación  $R^2 = 0,90713$ , la resistencia media es  $\langle R_{31} \rangle = 1,905662[\Omega]$  por lo que la resistividad de la muestra tomando en cuenta las dimensiones de la Figura 3.3 es:

$$\langle \rho_{31} \rangle = 6,3522 \cdot 10^{-8}[\Omega \cdot m]$$

Tomando en consideración el valor de la resistividad eléctrica del oro a temperatura ambiente ( $293[K]$ ) se obtiene un error del 64,15%. Por otro lado el cambio relativo  $\Delta R/R$  presentado en la Figura 4.38 se puede representar con una regresión lineal de la forma:

$$\frac{\Delta R_{31}}{R_{31}} = (-4,33578 \cdot 10^{-7} + 2,319 \cdot 10^{-9}t) \left[ \frac{1}{s} \right]$$

Obteniéndose un coeficiente de determinación  $R^2 = 6,51057 \cdot 10^{-4}$ . Entre el primer y el segundo tramo hay un aumento de la resistencia debido a la introducción de la muestra en la solución de tiol, el cambio relativo  $\Delta R/R$  en función del tiempo viene dado por la Figura 4.39.

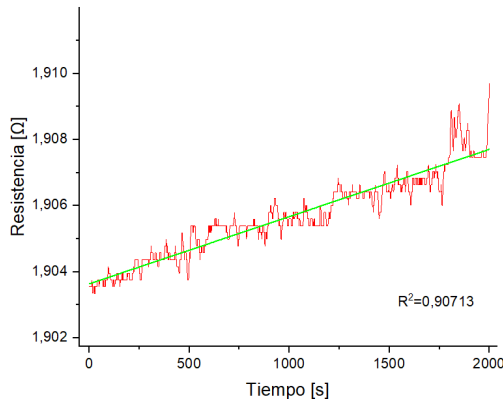


FIGURA 4.37: Primer tramo: Resistencia medida de la muestra F03 al aire libre

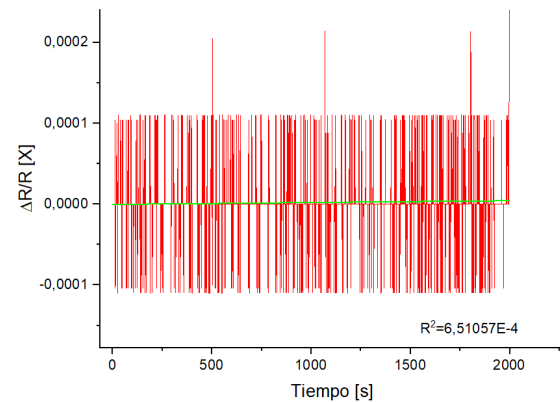


FIGURA 4.38: Primer tramo: Cambio relativo de la resistencia de la muestra F03 al aire libre

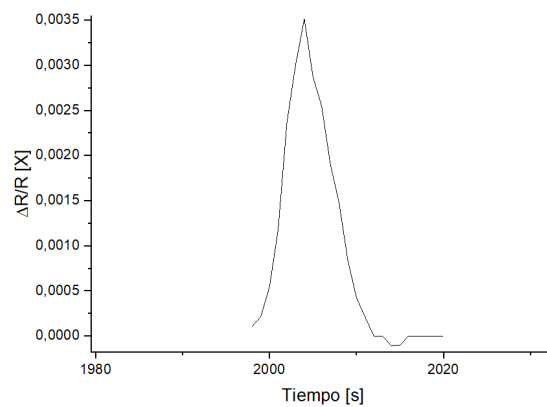


FIGURA 4.39: Tramo de transición entre el primer y segundo proceso de la muestra F03

## Tramo 2

En el segundo tramo, correspondiente al segundo proceso, presentado en la Figura 4.40, se aprecia un comportamiento similar a las 2 muestras anteriores, tendiendo a un valor de resistencia media aproximadamente de  $\langle R_{32} \rangle \approx 1,91458$

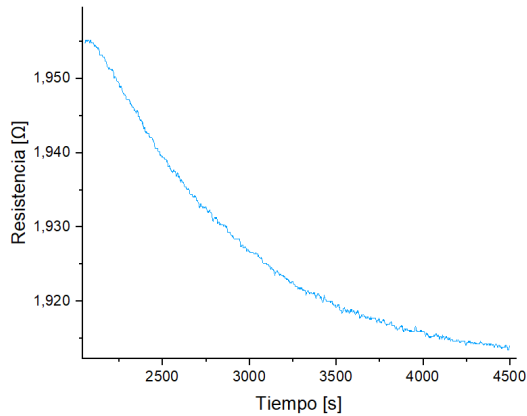


FIGURA 4.40: Segundo tramo: Resistencia medida de la muestra F03 sumergida en la solución de tiol 20[mM]

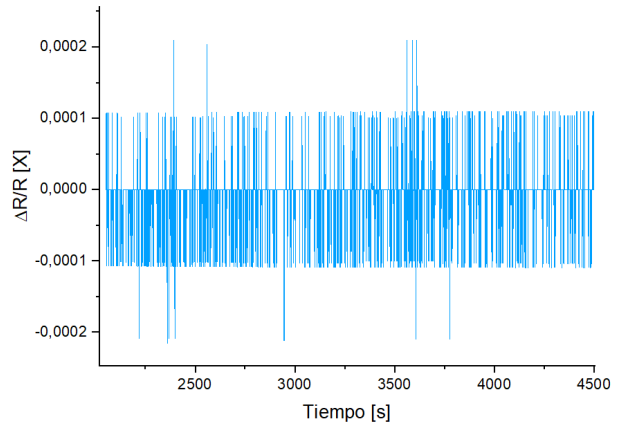


FIGURA 4.41: Segundo tramo: Cambio relativo de la resistencia medida de la muestra F03 sumergida en la solución de tiol 20[mM]

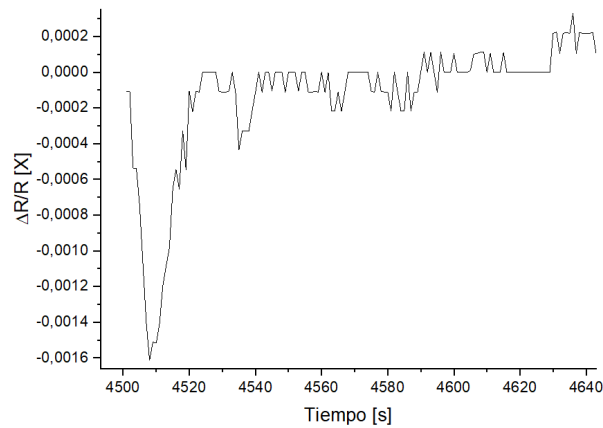


FIGURA 4.42: Tramo de transición entre el segundo y tercer proceso de la muestra F03

Entre el segundo y tercer tramo existe una caída de la resistencia debido a que existe una alta transferencia de calor al ambiente debido a la evaporación del etanol y los tioles que rodeaban a la muestra, lo que en otras palabras se le conoce como un golpe de frío, el porcentaje de variación  $\Delta R/R$  en función del tiempo viene dado por la Figura 4.42.

### Tramo 3

El tercer tramo corresponde a la medición de la resistencia en los momentos tempranos del tercer proceso, la cual se presenta en la Figura 4.43. Como se puede observar, el aumento de la resistencia presenta un comportamiento logarítmico  $R \propto \ln(t)$ , donde, la regresión logarítmica tiene la siguiente forma:

$$R_{33} = 1,85285 + 0,01069 \ln(t - 4642,09827)[\Omega] \quad (4.5)$$

Teniendo un coeficiente de determinación  $R^2 = 0,94286$ . Por otro lado el cambio relativo de la resistencia en función del tiempo, presentado en la Figura 4.38, utilizando una regresión de la forma  $y = A + B(X + C)^{-1}$  se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta R_{33}}{R} = -1,67833 \cdot 10^{-4} + \frac{0,13239}{(t - 2022,89055)}$$

Lo que presenta un coeficiente de determinación  $R^2 = 0,25417$ , nuevamente la explicación de un valor cercano a 0 debido a la elección del modelo utilizado para ajustar estos datos.

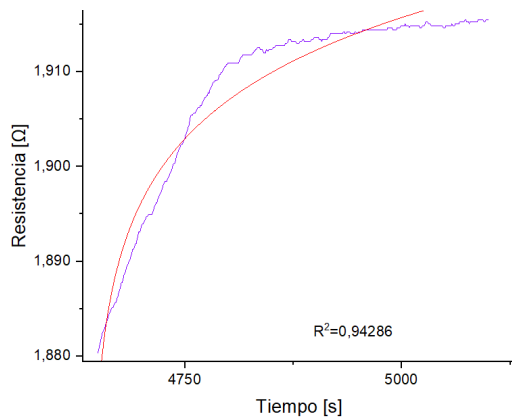


FIGURA 4.43: Tercer tramo: Resistencia medida de la muestra F03 en los tiempos tempranos tras la retirada de la solución de tiol 20[mM]

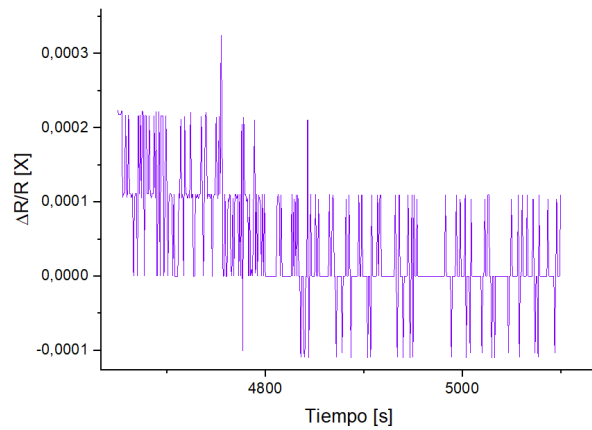


FIGURA 4.44: Tercer tramo: Cambio relativo de la resistencia medida de la muestra F03 en los tiempos tempranos tras la retirada de la solución de tiol 20[mM]

### Tramo 4

El tramo final, correspondiente a los tiempos tardíos del tercer proceso, se presenta en la Figura 4.45, este tiene un comportamiento parecido al primer tramo mostrado en la Figura 4.37, presentando una regresión lineal de la forma:

$$R_{34} = (1,90762 + 1,72584 \cdot 10^{-6}t)[\Omega]$$

Siendo la resistencia promedio  $\langle R_{34} \rangle = 1,91863[\Omega]$ . La gráfica de la variación de la resistencia viene dada en la Figura 4.46, la cual, usándose una regresión lineal se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta R_{34}}{R_{34}} = (-6,80625 \cdot 10^{-6} - 1,24474 \cdot 10^{-9}t) \left[ \frac{\Omega}{s} \right]$$

Esta ecuación presenta un coeficiente de determinación  $R^2 = 4,84504 \cdot 10^{-6}$ . Al igual que la variación de la resistencia en el tiempo del tramo 1 es muy cercana a  $R^2 \approx 0$ .

En las Figuras 4.45 y 4.46 se pueden apreciar 3 picos, estos corresponden a bajas de corrientes provocados por el encendido de la máquina de limpieza por ultrasonido, que al encenderla provocó una anomalía y se probó varias veces para cerciorarse que no fuese mera coincidencia.

El aumento en promedio en relación a la resistencia eléctrica del primer tramo es aproximadamente del 0,6804 %

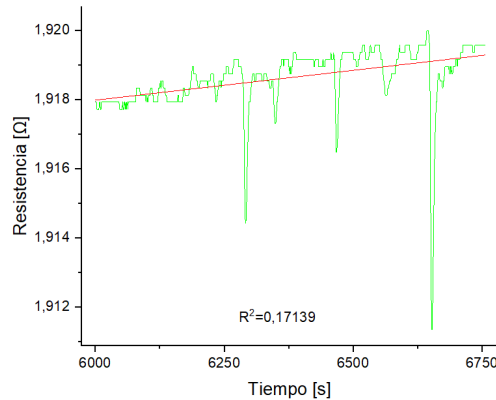


FIGURA 4.45: Cuarto tramo: Resistencia medida de la muestra F03 en los tiempos tardíos tras la retirada de la solución de tiol 20[mM]

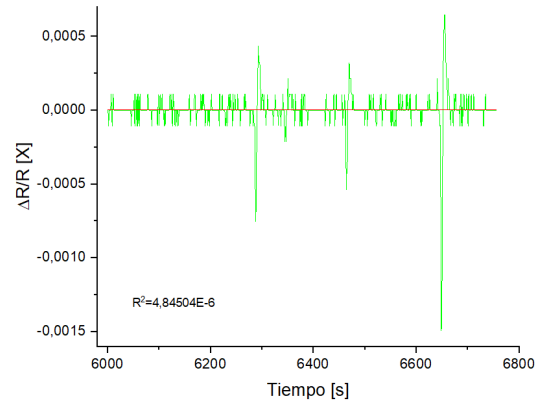


FIGURA 4.46: Cuarto tramo: Cambio relativo de la resistencia medida de la muestra F03 en los tiempos tardíos tras la retirada de la solución de tiol 20[mM]

## Morfología

La muestra F03 fue colocada en el microscopio electrónico de barrido antes de hacer las mediciones de la resistencia, por lo que, como se observan en las Figuras 4.47-4.52, se observan imágenes más planas y homogéneas en comparación a las imágenes obtenidas de las muestras F01 y F02, debido a que esta muestra después de ser fabricada directamente se midió su morfología superficial, se pueden apreciar pequeños granos aislados en la superficie de la muestra, en mucha menor cantidad en comparación a las imágenes obtenidas de la muestra F02.

## Análisis muestra F03

Considerando solamente el primer y tercer proceso, se puede extrapolar un comportamiento lineal de pendiente positiva, que en relación a los resultados de las muestras anteriores, es un comportamiento inusual.

Debido a que la muestra F03 poseía las mismas condiciones iniciales que la muestra F01, se esperaba un comportamiento y un resultado similar. Se logró obtener un comportamiento similar pero no un resultado similar, esto puede deberse en gran medida a las condiciones ambientales o al hecho de medir la resistencia eléctrica después de llevar la muestra al microscopio electrónico de barrido.

A niveles generales, se obtuvo un aumento de la resistencia eléctrica entre el primer y tercer proceso de medición, resultando en un aumento porcentual del 0,68 %.

	Proceso 1	Proceso 3	Aumento porcentual
$R[\Omega]$	1,90566	1,91863	0.68 %

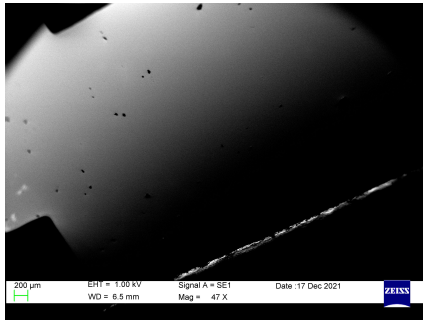


FIGURA 4.47: Muestra F03  
Mag: 47[X]  
Escala: 200[µm]

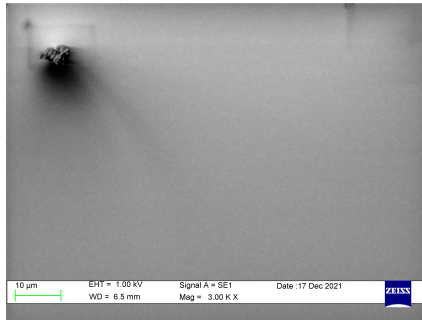


FIGURA 4.48: Muestra F03  
Mag: 3[KX]  
Escala: 10[µm]

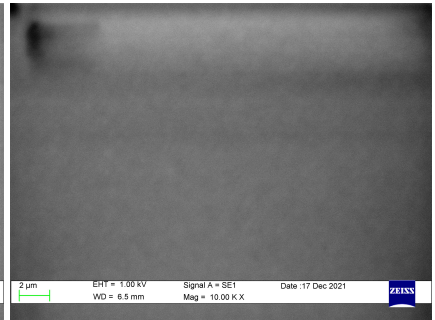


FIGURA 4.49: Muestra F03  
Mag: 10[KX]  
Escala: 2[µm]

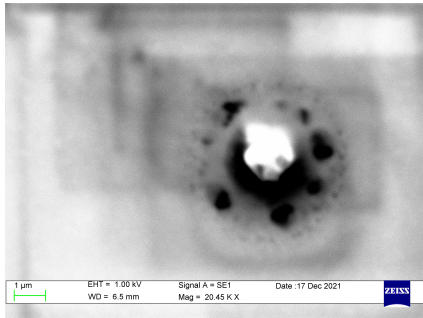


FIGURA 4.50: Muestra F03  
Mag: 20,45[KX]  
Escala: 1[µm]

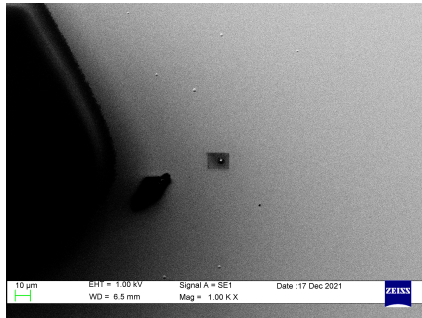


FIGURA 4.51: Muestra F03  
Mag: 1[KX]  
Escala: 10[µm]

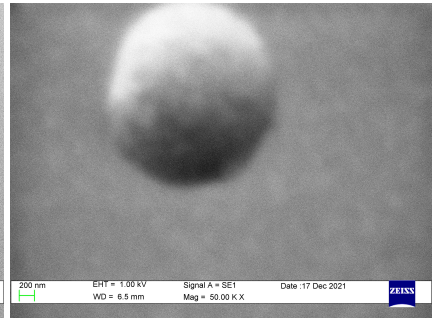


FIGURA 4.52: Muestra F03  
Mag: 50[KX]  
Escala: 200[nm]

# Conclusiones

---

Se ha estudiado el comportamiento de la resistencia eléctrica del oro de un grosor de  $50[nm]$  sobre láminas de mica y su comportamiento al ser sumergidas en solución de tiol  $20[mM]$ .

En las tres muestras se logró determinar un claro aumento en la resistencia eléctrica al ser sumergidas en solución de tiol. Este aumento, al ser medidos bajo circunstancias de laboratorio distintas, arrojaron valores distintos, dentro del rango experimental  $(1,0 \pm 0,2) \%$  de aumento en la resistencia eléctrica.

Se logró determinar la reproducibilidad del experimento debido a que las muestras al haber sido estudiadas bajo circunstancias diferentes, se obtuvieron resultados semejantes. Consiguiendo así gráficas de Resistencia vs Tiempo cualitativamente similares.

Durante el primer proceso, se concluye que no existe una variación de la resistencia eléctrica. Durante el segundo proceso, existe un fuerte aumento de la resistencia, que va disminuyendo con el tiempo debido a disminución de la temperatura, por lo que se reafirma que la resistencia eléctrica también depende de la temperatura del objeto. Durante el tercer proceso, existe una caída de la resistencia debido a la evaporación de tioles que libera calor de la muestra al aire libre, que va aumentando proporcionalmente a  $\ln(\tau)$  hasta alcanzar una resistencia mayor a la resistencia eléctrica del primer proceso. Por lo que se concluye que existe un cambio en las colisiones electrón-superficie a través de la adsorción de tioles en la superficie de la película delgada de oro ocurridos durante el segundo proceso.

Debido a la metodología empleada, con el estudio realizado no se pudo determinar si el proceso de recocido produce un aumento o una disminución en la resistencia eléctrica de las láminas ultrafinas de oro.

# Bibliografía

- [1] E. Nieto, P. Durán, C. M. Pichel Moure, and J. F. Fernández. Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. *Boletín De La Sociedad Espanola De Ceramica Y Vidrio*, 33:245–258, 1994.
- [2] David Lide. *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.
- [3] John Cutnell. *Physics*. Wiley, New York, 1998.
- [4] R. A. Matula. Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 8(4):1147–1298, October 1979.
- [5] Yoshikatsu Namba. Resistivity and temperature coefficient of thin metal films with rough surface. *Japanese Journal of Applied Physics*, 9(11):1326–1329, nov 1970.
- [6] M. S. P. Lucas. Electrical conductivity of thin metallic films with unlike surfaces. *Journal of Applied Physics*, 36(5):1632–1635, May 1965.
- [7] E.H. Sondheimer. The mean free path of electrons in metals. *Advances in Physics*, 1(1):1–42, 1952.