

Universidad Técnica Federico Santa María
Departamento de Física



Efectos de la oxidación en la superficie de películas delgadas de cobre

Tamara Beltrán Zambrano

**Proyecto para optar al grado de
Licenciada en Física**

**Profesor guía:
Ricardo Henríquez**

**Miembros del comité:
Ricardo Henríquez, Valeria del Campo, Patricio Häberle**

Marzo- 2024

Dedicado a mi Tata y Mama.

Agradecimientos

Quiero agradecer a todas las personas que he conocido en el tiempo que he trabajado en el laboratorio, principalmente a mi profesor guía Ricardo Henriquez, quién me ayudó y apoyó en el exhaustivo proceso de toma y análisis de datos. Doy gracias a Rolando Esparza, quién siempre estuvo presente para ayudarme con paciencia cuando había un problema que nadie era capaz de solucionar. Agradezco a Gabriel Gray, quién dedicó parte de su tiempo en enseñarme las técnicas y habilidades para empezar a utilizar el equipo de laboratorio.

Adicionalmente quiero agradecer por su gran amabilidad y apoyo a Valeria del Campo, Leonardo Vergara, María Saavedra, Fernando Álvarez, Martín Ampuero, y demás compañeros de laboratorio, a quienes les tengo mucho cariño.

Agradezco también al Proyecto Fondecyt 1231849 que hizo posible esta investigación.

Resumen

Uno de los materiales más utilizados para transportar corriente eléctrica es el cobre. Su baja resistividad eléctrica, alta conductividad térmica y bajo costo, lo convierten en un material ideal para utilizar en la industria de fabricación de sensores, semiconductores y paneles solares. Pese a sus deseables atributos, este material es muy reactivo a las condiciones atmosféricas, sufriendo un proceso de oxidación que daña sus propiedades, especialmente las relacionadas con el transporte eléctrico. En este trabajo se estudió el efecto del proceso de oxidación a baja presión sobre la morfología superficial del cobre. Para esto, se evaporó térmicamente una película de este material de 20[nm] de espesor, desde un canastillo de tungsteno en un sistema de alto vacío (HV), sobre mica moscovita. Esta cámara de fabricación de muestras cuenta con una válvula de aguja que controla el flujo de entrada y la presión del gas, permitiendo realizar posteriormente un proceso de oxidación controlado. Además, la cámara HV está conectada a una cámara de ultra alto vacío (UHV) equipada con un microscopio de efecto túnel. Entonces una vez que la película se ha evaporado, se puede transferir a la cámara UHV sin ser expuesta a las condiciones ambientales. Para proceder a la caracterización de la muestra, se obtuvieron al menos ocho imágenes topográficas para cada condición de oxidación en diferentes posiciones de la superficie (de tamaño $250 \times 250\text{[nm}^2\text{]}$ o sea, $512 \times 512\text{ pixeles}$). Luego estas son analizadas con el software WSxM y se obtiene la función de correlación de diferencia de altura ($g(R)$) y su dependencia de las distancias R . Posteriormente, esta función se ajusta mediante una representación de una superficie autoafín, determinando los parámetros que describen la función: δ (rugosidad de la superficie), ξ (longitud de correlación), y H (exponente de rugosidad). Las muestras fueron expuestas a dos condiciones de oxidación para caracterizar su superficie, etiquetadas según la presión de aire alcanzada en la cámara durante 3 minutos: 10^{-3} y 10^{-1}[Pa] . Los resultados mostraron que $g(R)$ y sus parámetros fueron modificados de una representación de una superficie de cobre estándar a una "mucho más rugosa" (como una representación gaussiana), debido al proceso de oxidación. Este resultado aparece cuantificado mediante un cambio significativo de la rugosidad superficial δ .

Palabras clave: STM, Cobre, Superficie, Oxidación.

Abstract

One of the most commonly used materials for transporting electric current is copper. Its low electrical resistivity, high thermal conductivity, and low cost, it makes it an ideal material for use in the manufacturing industry of sensors, semiconductors, and solar panels. Despite its desirable attributes, this material is highly reactive to atmospheric conditions, undergoing an oxidation process that damages its properties, especially those related to electrical transport. This work studied the effect of low-pressure oxidation on the surface morphology of copper. For this, a 20[nm] thick film of this material was thermally evaporated from a tungsten basket in a high vacuum (HV) system onto mica moscovite. This sample fabrication chamber is equipped with a needle valve that controls the gas flow and pressure, allowing for a subsequent controlled oxidation process. Additionally, the HV chamber is connected to an ultra-high vacuum (UHV) chamber equipped with a scanning tunneling microscope. Therefore, once the film is evaporated, it can be transferred to the UHV chamber without being exposed to ambient conditions. To proceed with the sample characterization, at least eight topographic images were obtained for each oxidation condition at different positions on the surface (sized 250×250 [nm²], i.e., 512×512 pixels). These images are then analyzed using WSxM software, and the height difference correlation function ($g(R)$) and its dependence on distances R are obtained. Subsequently, this function is fitted by representing a self-affine surface, determining the parameters describing the function: δ (surface roughness), ξ (correlation length), and H (roughness exponent). The samples were exposed to two oxidation conditions to characterize their surface, labeled according to the air pressure reached in the chamber for 3 minutes: 10^{-3} and 10^{-1} [Pa]. The results showed that $g(R)$ and its parameters were modified from a representation of a standard copper surface to a "much rougher" one (such as a Gaussian representation), due to the oxidation process. This result is quantified by a significant change in surface roughness δ .

Keywords: STM, Cooper, Surface, Oxidation

Índice general

1	Antecedentes	1
1.1.	Vacío	1
1.1.1.	Tipos de vacío	1
1.1.2.	Bombas de vacío	2
1.1.3.	Medición de vacío	3
1.2.	Sistemas de evaporación	5
1.3.	Microscopía de puntas de prueba	6
1.3.1.	Microscopía de efecto túnel	6
1.3.2.	Coeficiente de transmisión	8
1.3.3.	Corriente túnel y densidad de estados	9
1.3.4.	Modos de operación del STM	11
1.4.	Conceptos de superficie	12
1.4.1.	Crecimiento de películas delgadas	13
1.4.2.	Características de una superficie	14
1.4.3.	Fractalidad y autoafinidad	15
1.4.4.	Función de correlación	16
1.5.	Oxidación	17
2	Motivación	19
3	Estado del arte	20
3.1.	Percolación eléctrica y oxidación en películas ultradelgadas de cobre	20
4	Objetivo General	24
4.1.	Objetivos específicos	24
5	Hipótesis	25
6	Metodología	26
6.1.	Equipo	26
6.2.	Fabricación de muestra	27
6.2.1.	Preparación del portamuestras	27
6.2.2.	Fabricación de película de cobre	28
6.3.	Caracterización	28
6.3.1.	Fabricación de puntas	28
6.3.2.	Software del microscopio de efecto túnel	29
6.3.3.	Defectos de imagen y su origen	30
6.4.	Oxidación de la muestra	31
7	Resultados y análisis	33
7.1.	Microscopía de efecto túnel	33
7.1.1.	Función de correlación de diferencias de altura	34
7.2.	Espectroscopía de efecto túnel	36

8 Conclusiones	38
8.1. Proyecciones	38
Bibliografía	39

Índice de figuras

1.1. Rangos de vacío en distintas unidades.	2
1.2. Ilustración de bomba de vacío turbo molecular.	2
1.3. Ilustración de bomba de vacío iónica.	3
1.4. Rangos de funcionamiento de medidores de vacío.	3
1.5. Ilustración de medidor de presión de Cátodo frío de Hobson y Redhead.	4
1.6. Esquema de funcionamiento de sistema de depósito físico de vapor.	5
1.7. Funcionamiento de la técnica de sputtering.	6
1.8. Fotografías de interior de microscopio de efecto túnel	7
1.9. Esquema de funcionamiento de microscopio de efecto túnel y sus componentes.	7
1.10. Diagrama de bandas de muestra y punta en ausencia y presencia de voltaje.	8
1.11. Diagrama de función de onda de electrones al experimentar efecto túnel.	8
1.12. Modos de operación del STM	11
1.13. Tabla de distintos gráficos para cada material escaneado por espectroscopía de efecto túnel.	12
1.14. Modo de crecimiento por islas o "Volmer-Weber".	13
1.15. Modo de crecimiento por capas o "Frank-Van der Merwe".	13
1.16. Modo de crecimiento mixto o "Stranski-Krastanov".	13
1.17. Ilustración de muestra de ancho monoatómico de l partículas de largo.	14
1.18. Gráfico de logaritmo de rugosidad local versus logaritmo del ancho de superficie auto-afín.	16
1.19. Gráfico de logaritmo de función de correlación versus logaritmo de la distancia R entre dos puntos x y x' de superficie auto-afín.	17
1.20. Diagrama de fase de tipos de óxidos de cobre para determinados rangos de presión (de 10 a $10^4[Pa]$) y temperatura en la fabricación de la muestra.[1]	17
1.21. Proceso de oxidación en película de cobre, desde su fabricación, a ser predominada por óxido cúprico después de ser expuesta a altas temperaturas.	18
3.1. Conductividad σ versus exponente de rugosidad H para película de espesor $d = 2[nm]$ el espacio entre capas atómicas $a_0 = 0,3[nm]$, y la amplitud de rugosidad rms $\Delta = 0,3[nm]$. [2]	21

3.2.	Ilustración del proceso de oxidación del cobre: (a) Cu(100) limpio, (b) quimiosorción del cobre induce reestructuración durante exposición de presión de oxígeno $pO_2 = 1 \times 10^{-7} [Torr]$, (c) reestructuración con rango de presión de oxígeno de $pO_2 = 1 \times 10^{-6} [Torr]$ a $pO_2 = 1 \times 10^{-3} [Torr]$, (d) aumento de presión de oxígeno a $1 \times 10^{-2} [Torr]$ inicia la nucleación y crecimiento de islas de Cu_2O , (e) aumento de la presión de oxígeno a $0,1 [Torr]$ resulta en el crecimiento de una capa continua de Cu_2O con superficie rugosa, (f) la formación de CuO se vuelve favorable al aumentar la presión de oxígeno a $1 [Torr]$, a la que la oxidación superficial ocurre por un crecimiento bicapa CuO/Cu_2O donde la capa interna de Cu_2O crece a expensas del CuO en la interface. [3] . .	22
3.3.	Imágenes NAP-STM de Cu(111), (a) en UHV y temperatura ambiental con una imagen STM de resolución atómica mostrada en el recuadro, (b) bajo $0,1 [mbar]$ de agua. (c,d) Perfiles de altura representativa por una línea punteada en imágenes NAP-STM de (a,b) respectivamente.[4]	23
6.1.	Equipo utilizado para la fabricación y oxidación de la película de cobre, cuyos componentes corresponden a: 1. Canastillo de Tungsteno, 2. Medidores de vacío "PFEIFFER Vacuum SingleGauge", 3. Bomba de vacío turbo molecular, 4. Monitor de deposición "INFICON XTM/2", 5. Válvula aguja, 6. Brazo retráctil, 7. Bomba de vacío iónica.	26
6.2.	Procedimiento de preparación del portamuestras	27
6.3.	Fotografía de portamuestras listo para fabricación de película de cobre.	27
6.4.	Imágenes de punta STM de Platino-Iridio (a) sin el portapuntas (b) con el portapuntas.	28
6.5.	Imágenes de STM de cobre $250 \times 250 [nm^2]$ con defecto causado por las irregularidades de la punta.	30
6.6.	Imagen de STM de cobre $250 \times 250 [nm^2]$ con defecto causado por ruido externo.	31
6.7.	Imágenes de STM de HOPG $250 \times 250 [nm^2]$ con defecto causado por problema en piezos eléctricos.	31
7.1.	Imágenes de $250 \times 250 [nm^2]$ de película de cobre obtenidas mediante STM (a) sin oxidar (b) oxidado por 3 minutos a $10^{-3} [Pa]$ (c) oxidado nuevamente por 3 minutos a $10^{-1} [Pa]$	33
7.2.	Modelo 3D de imágenes de $250 \times 250 [nm^2]$ de película de cobre obtenidas mediante STM. (a) sin oxidar (b) oxidado por 3 minutos a $10^{-3} [Pa]$ (c) oxidado nuevamente por 3 minutos a $10^{-1} [Pa]$	34
7.3.	Perfil de alturas de la película en distintas condiciones de oxidación (a) sin oxidar (b) oxidado por 3 minutos a $10^{-3} [Pa]$ (c) oxidado nuevamente por 3 minutos a $10^{-1} [Pa]$	34
7.4.	Gráfico de función de correlación de diferencia de alturas versus distancia R entre dos puntos x y x' de la película de cobre para distintas condiciones de oxidación.	35

7.5. Gráficos de I vs V obtenidos mediante STS de película de cobre (a) sin oxidar (b) oxidado por 3 minutos a $10^{-3}[Pa]$ (c) oxidado nuevamente por 3 minutos a $10^{-1}[Pa]$	36
7.6. Gráficos dI/dV vs V obtenidos mediante STS de película de cobre (a) sin oxidar (b) oxidado por 3 minutos a $10^{-3}[Pa]$ (c) oxidado nuevamente por 3 minutos a $10^{-1}[Pa]$	36
7.7. Gráficos $(dI/dV)/(I/V)$ vs V obtenidos mediante STS de película de cobre (a) sin oxidar (b) oxidado por 3 minutos a $10^{-3}[Pa]$ (c) oxidado nuevamente por 3 minutos a $10^{-1}[Pa]$	37

Índice de tablas

6.1. Valores utilizados para medir muestras de Oro, HOPG y Cobre . . .	29
7.1. Valores de δ , ξ y H para película de cobre en distintas condiciones de oxidación.	35

1. Antecedentes

El cobre es un elemento de considerable importancia tanto para nuestro país como para la industria, exhibe propiedades deseables como baja resistividad eléctrica, gran conductividad térmica y bajo precio, lo que lo convierte en un material muy valorado en la fabricación de sensores, microchips, transistores y paneles solares. No obstante, este material es muy susceptible a la oxidación al ser expuesto a condiciones ambientales, proceso que perjudica su capacidad de conducir electricidad, además de modificar la topografía de su superficie.

El propósito de esta tesis es investigar el impacto de la oxidación en la superficie del cobre. Esto se logró fabricando una película de este material en un ambiente de vacío, seguido por un análisis utilizando un microscopio de efecto túnel para estudiar el cambio en la superficie de la película posterior a su exposición a presiones de 10^{-3} y 10^{-1} [Pa].

Con este objetivo en mente, se estudiaron de forma general los conceptos empleados en el análisis de la muestra fabricada. Se explicará qué es el vacío, cómo se categoriza, genera y mide; se describirán de los métodos más conocidos de fabricación de películas; se profundizará los principios físicos del funcionamiento del microscopio utilizado y sus modos de operación; se hablará sobre las formas de crecimiento de películas junto con los conceptos que describen sus características, y cómo estas están relacionadas con los fractales; y finalmente se comentará sobre el proceso de oxidación del cobre.

1.1. Vacío

Durante la fabricación y análisis de la muestra es crucial garantizar un entorno limpio, por lo que se desea alcanzar la menor densidad de gases posible en el ambiente de estudio, o sea, el mejor vacío posible. El término vacío refiera a un espacio lleno de gases a una presión menor a la atmosférica. Por consiguiente, existen diferentes grados de vacío según el valor de la presión del gas, donde a menor presión, mayor es el grado vacío.

1.1.1. Tipos de vacío

El vacío se puede clasificar en función de la presión, la densidad de moléculas y el camino libre medio, como se representa en la Figura 1.1. El camino libre medio, destacado en esta clasificación, corresponde a la distancia promedio que una partícula puede recorrer sin experimentar colisiones con otras partículas. Este parámetro es esencial para comprender cómo las partículas interactúan entre sí en el vacío, puesto que proporciona información sobre la libertad de movimiento de las partículas individuales antes de encontrarse con otra partícula.[5]

	Bajo vacío	Medio vacío	Alto vacío	Ultra alto vacío
Presión [mbar]	1000	1	10^{-3}	10^{-7}
Moléculas en 1cm^3	10^{19}	10^{16}	10^{13}	10^9
Camino libre medio [m]		10^{-4}	10^{-1}	1

Figura 1.1: Rangos de vacío en distintas unidades.

1.1.2. Bombas de vacío

Para generar un entorno limpio se recurre a una variedad de bombas de vacío, cada una capaz de disminuir la presión en diferente medida. Las bombas de vacío del equipo empleado en esta investigación corresponden a: una bomba mecánica de aceite, una turbo molecular y una iónica.

Bomba mecánica de aceite

Esta bomba se compone de una cámara equipada con un rotor de paletas móviles, esta estructura está conectada al área al que se desea evacuar. La bomba utiliza un aceite que lubrica las partes móviles y sella las cámaras, ayudando a prevenir fugas. El rotor gira por la acción de un motor, provocando el deslizamiento de las paletas móviles hacia el exterior e interior por acción de la fuerza centrífuga. Cuando las paletas se mueven, se da una variación en el volumen de las cámaras, resultando en una succión y expulsión del gas.

Bomba Turbo molecular

Es una bomba de vacío cuyo funcionamiento se asimila al efecto de un ventilador. Como se muestra en la Figura 1.2, consta de una turbina compuesta de múltiples paletas sobre un eje ubicado dentro de una cámara. Dichas paletas giran a altas velocidades, aproximadamente de $30,000[RPM]$, permitiendo la expulsión de las moléculas del gas de la cámara. Esta bomba permite alcanzar con facilidad condiciones de ultra alto vacío, pero para su correcto funcionamiento requiere un pre-vacío que suele obtenerse con la ayuda de una bomba mecánica.

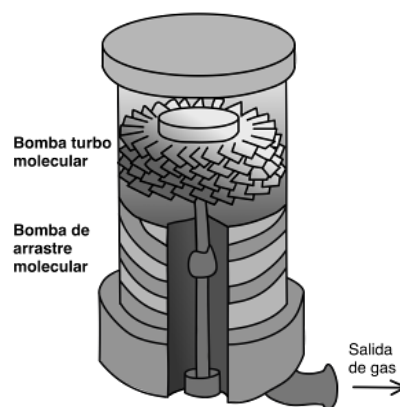


Figura 1.2: Ilustración de bomba de vacío turbo molecular.

Bomba de vacío iónica

Este dispositivo se compone de dos electrodos, uno positivo y otro negativo, junto con un imán permanente que envuelve externamente el sistema, como se muestra en la Figura 1.3. Esta configuración permite que los electrones libres giren por la influencia del campo magnético, hasta colisionar con moléculas del gas presente en la cámara. Posterior a este choque se genera un ion positivo que se ve rápidamente atraído hacia el cátodo, desencadenando una reacción química con el material de este electrodo, comúnmente titanio.

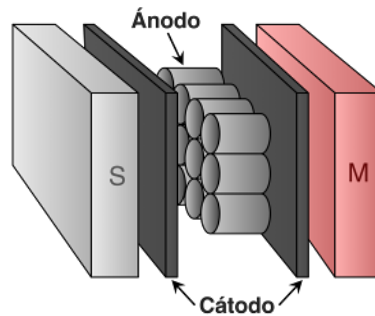


Figura 1.3: Ilustración de bomba de vacío iónica.

1.1.3. Medición de vacío

Se reconocen dos metodologías para la medición del vacío: a través de medidores de presión directos y medidores de presión indirectos. Los primeros basan su funcionamiento en la cuantificación de la deformación ocasionada por una fuerza derivada de la presión aplicada. Por el contrario, los medidores de presión indirectos emplean características que, aunque están condicionadas por la naturaleza del gas contenido en la cámara, ofrecen indirectamente información respecto al grado de presión.

Como es de esperarse, estos medidores poseen distintos rangos de funcionamiento, estos se indican en la Figura 1.4.

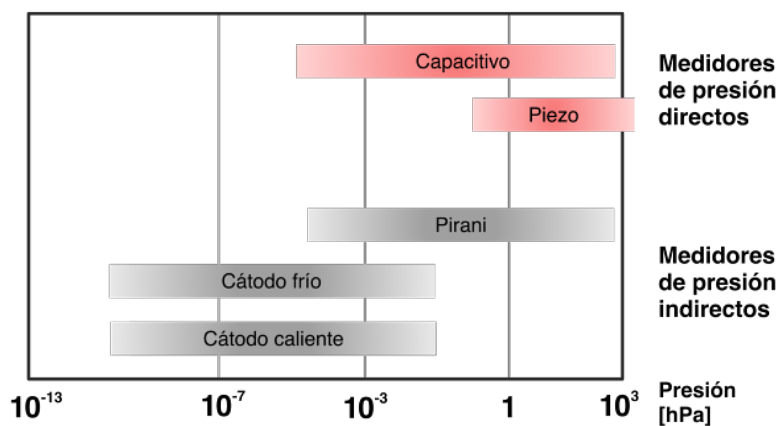


Figura 1.4: Rangos de funcionamiento de medidores de vacío.

Los medidores de presión indirectos más conocidos corresponden al Pirani y de cátodo frío.

Pirani

Un medidor de presión Pirani basa su funcionamiento de la conductividad térmica de los gases. Consta de un alambre de tungsteno en un tubo, el alambre se calienta eléctricamente a temperaturas entre $110[^\circ\text{C}]$ y $130[^\circ\text{C}]$. El gas de la cámara disipa el calor hacia la pared del tubo mediante conducción y radiación. Dado que la transferencia térmica es proporcional a la densidad molecular y, en consecuencia, a la presión, cuando la temperatura del alambre no cambia significativamente, se deduce que hay una baja cantidad de moléculas capaces de disipar el calor, lo que resulta en una presión baja.

Cátodo frío

Los medidores de presión de cátodo frío constan de un cátodo y un ánodo, entre los cuales se aplica un alto voltaje o “descarga en frío”. Los electrones emitidos por el cátodo se desplazan hacia el ánodo cuando hay baja presión, impactando con las moléculas, generando iones positivos. Estos iones transmiten su carga al ánodo, donde se mide la corriente generada. Si la presión es mayor, hay una mayor cantidad de moléculas capaces de ser ionizadas por los electrones, por lo que la corriente detectada aumenta. Entonces la corriente es proporcional a la presión de la cámara.

Para aumentar la frecuencia de las colisiones, Hobson y Redhead [6] plantearon un diseño que consiste en situar el ánodo en el centro de un cátodo cilíndrico, rodeado por un imán en el exterior del sistema para generar un campo magnético en la cámara, tal como se ilustra en la Figura 1.5. De esta forma, los electrones recorren trayectorias más largas en espirales, aumentando la probabilidad de colisión con las moléculas del gas, generando la suficiente cantidad de iones para mantener la descarga.

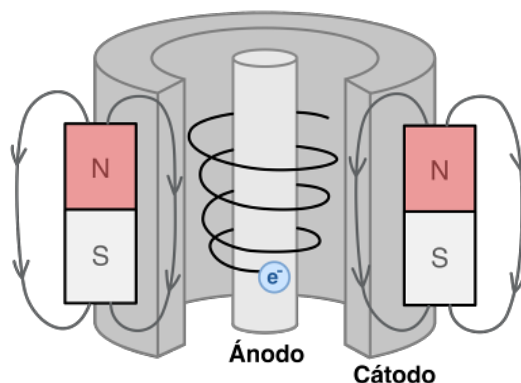


Figura 1.5: Ilustración de medidor de presión de Cátodo frío de Hobson y Redhead.

1.2. Sistemas de evaporación

Entre los métodos más utilizados en la fabricación de películas delgadas, destacan tres: el Depósito Físico de Vapor (PVD), por cañón de electrones y la técnica de Sputtering.

Depósito Físico de Vapor

El proceso de deposición física de vapor (PVD por sus siglas en inglés), también conocido como evaporación térmica, es una técnica de evaporación donde un material precursor en estado sólido es calentado por efecto Joule en una cámara aislada en condiciones de HV. Este material se vaporiza y se deposita por adhesión o coalescencia, en forma de película sobre un sustrato aislante térmico y eléctrico, como una mica [7]. El equipo que permite este proceso se ilustra en la Figura 1.6.

Parte de este material se deposita a una microbalanza de cuarzo (QCMB), dispositivo sensible a los cambios de masa, que permite medir el grosor de películas. Este sensor se compone de un cristal de cuarzo posicionado entre dos electrodos que oscila cuando se aplica corriente alterna, cuando se adhiere material, cambia la frecuencia de oscilación. El sensor entrega el valor de la masa según el cambio de frecuencia detectado, permitiendo calcular el espesor si es que se conoce la densidad del material de la película.

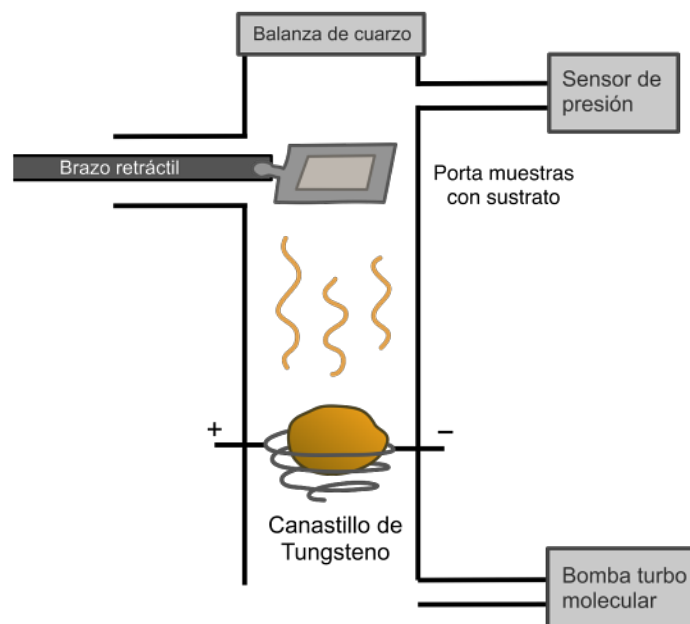


Figura 1.6: Esquema de funcionamiento de sistema de depósito físico de vapor.

Cañón de electrones

Un sistema de evaporación por cañón de electrones emplea un filamento de tungsteno o tántalo, el cual se calienta mediante el paso de una corriente eléctrica. De este modo, se genera un haz de electrones que se direcciona con un campo magnético hacia el material que se desea evaporar, contenido en una fuente

también llamada crisol o celda de evaporación. El material se dirige hacia un sustrato, donde se forma la película delgada.

Pulverización catódica

La deposición por *Sputtering*, también conocida como pulverización catódica, es una técnica que se basa en el bombardeo iónico de un material fuente. Como se muestra en la Figura 1.7, consiste en una cámara de vacío en la que se introduce un gas, generalmente argón, al que se le aplica un voltaje por medio de electrodos, ionizando el gas. Los iones del gas son acelerados por un campo eléctrico hacia el material que se quiere depositar, impactando con este y desprendiendo parte del mismo. Estos átomos se depositan en un sustrato, donde se forma la película.

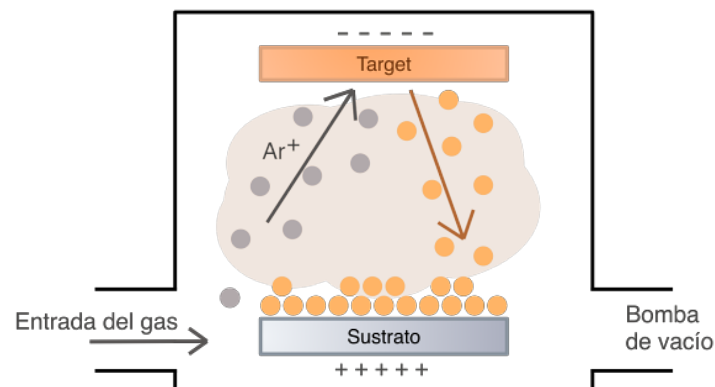


Figura 1.7: Funcionamiento de la técnica de sputtering.

1.3. Microscopía de puntas de prueba

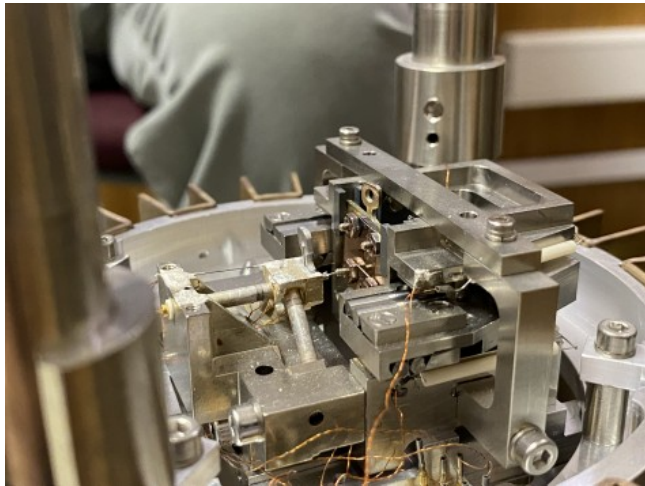
La microscopía de sonda de barrido (SPM, *Scanning probe microscopy*) es un conjunto de técnicas de microscopía que se caracterizan por el uso de sondas para estudiar una superficie, proporcionando información de su topografía, propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas. Dentro de las técnicas de SPM encontramos el microscopio de fuerza atómica (AFM, *Atomic force microscope*) y el microscopio de efecto túnel (STM, *Scanning tunneling microscope*).

1.3.1. Microscopía de efecto túnel

La microscopía de efecto túnel es una técnica utilizada en nanotecnología para visualizar y manipular superficies hasta una escala atómica basándose del fenómeno mecánico cuántico llamado efecto túnel, que describe cómo partículas al presentar un comportamiento ondulatorio logran penetrar barreras de potencial.

Esta técnica se caracteriza por el uso de una sonda o punta muy afilada de tungsteno (Wolframio), platino iridio u oro, esta punta se acerca unos pocos nanómetros a la muestra conductora que se quiere analizar, creando una configuración metal-aislante-metal (MIM). Esta punta se logra mover gracias a 3

piezos eléctricos, que transforman corriente en precisos movimientos. Adicionalmente se cuenta con un sistema de *feedbacks* electrónico, que controla la distancia entre la punta y la muestra para lograr mantener la corriente de retroalimentación constante. En la Figura 1.8a se puede apreciar este microscopio y sus componentes. Para asegurar que el STM funcione correctamente, los componentes mencionados se encuentran suspendidos en una plataforma, aislados de vibraciones, tal como se visualiza en la Figura 1.8b.



(a) Microscopio de efecto túnel.



(b) Sistema de aislación del STM.

Figura 1.8: Fotografías de interior de microscopio de efecto túnel

El control del microscopio se logra a través de un software, como es el "*SPM Software Version 1.3 de Omicron*", capaz de manejar la posición de la punta, configurar el tamaño de la imagen, analizar la información obtenida, entre otras cosas [8]. Todo este sistema descrito anteriormente se ilustra en la Figura 1.9

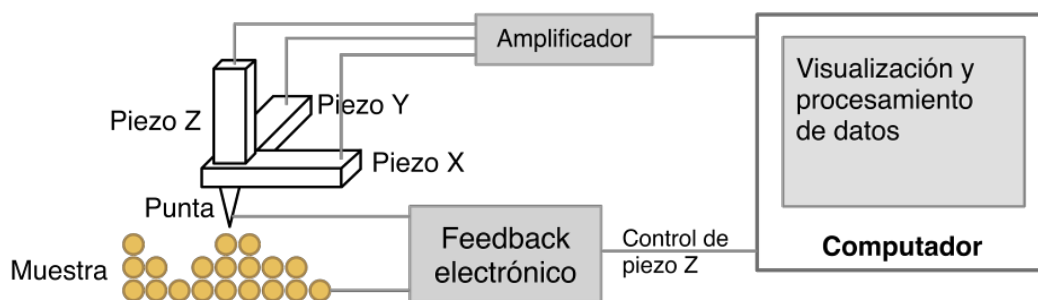


Figura 1.9: Esquema de funcionamiento de microscopio de efecto túnel y sus componentes.

Podemos comprender la interacción entre la punta y la muestra enfocándonos en los niveles de energía. En metales, los electrones llenan completamente los niveles bajo el nivel de Fermi E_F , nivel que se puede modificar al aplicar un voltaje. Entonces, si la sonda metálica (la punta) está suficientemente cerca de la muestra conductora, al aplicar un voltaje a una de estas los electrones provenientes de los

estados ocupados pueden moverse a los estados desocupados, generando una corriente túnel I a través del vacío. Este fenómeno, se ilustra en la Figura 1.10, donde las áreas sombreadas representan a los estados ocupados y las áreas blancas los estados desocupados. Por consiguiente, el microscopio mide la corriente túnel, que depende de la densidad de estados de la muestra y la punta, y de la distancia entre estas. Debido a la gran deslocalización de los electrones en metales y semimetales, en estos materiales es pequeña la variación de la densidad de estados en la superficie, por lo que para estos, las imágenes con STM nos dan información de la topografía de la superficie.

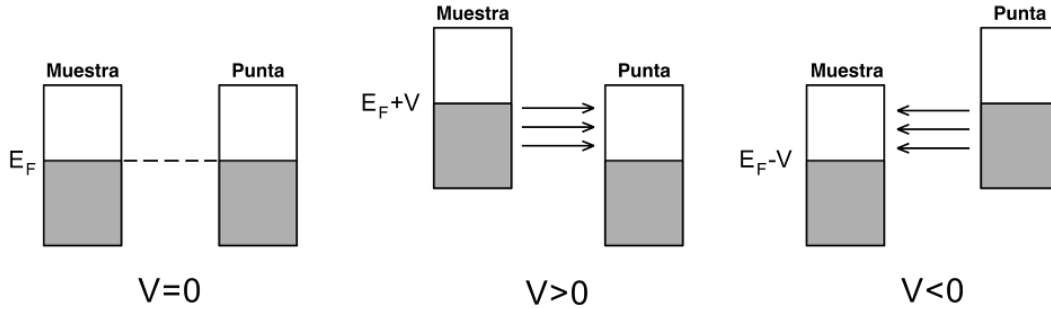


Figura 1.10: Diagrama de bandas de muestra y punta en ausencia y presencia de voltaje.

1.3.2. Coeficiente de transmisión

El efecto túnel es un fenómeno mecánico cuántico, que nos indica que cuando una partícula incide en una barrera de potencial $U(z)$ de energía mayor a la de la partícula, existe una probabilidad no nula de que esta logre atravesar la barrera. En la representación del efecto túnel unidimensional, cuando la punta del microscopio se acerca lo suficiente a la muestra, la función de onda de los electrones de la superficie de la película ψ_S se superpone con la función de onda de los electrones de la punta del microscopio ψ_T , permitiendo un flujo de corriente pese a la barrera de vacío [9]. Este fenómeno aplicado en el microscopio de efecto túnel se ilustra en la Figura 1.11.

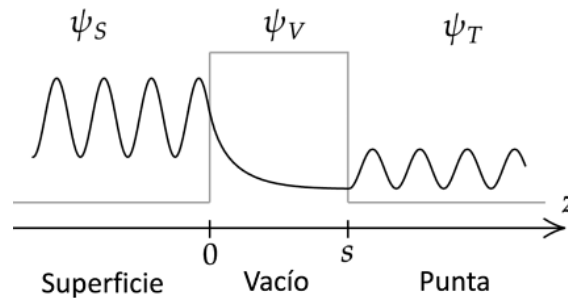


Figura 1.11: Diagrama de función de onda de electrones al experimentar efecto túnel.

Considerando la función potencial del vacío como $U(z)$, E a la energía de la partícula, y ψ a una función de onda continua, se debe cumplir la ecuación de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) + U(z)\psi(z) = E\psi(z) \quad (1.1)$$

Sabemos que las soluciones de la función de onda de la superficie, vacío y punta son:

$$\psi_S'' + k^2 \psi_S = 0 \rightarrow \psi_S = Ae^{ikz} + Be^{-ikz} \quad (1.2)$$

$$\psi_V'' - q^2 \psi_V = 0 \rightarrow \psi_V = Ce^{qz} + De^{-qz} \quad (1.3)$$

$$\psi_T'' + k^2 \psi_T = 0 \rightarrow \psi_T = Ee^{ikz} \quad (1.4)$$

Donde $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ y $q = \sqrt{2m(U-E)}/\hbar$

Se deduce que la densidad de corriente que incide en el vacío es:

$$I_i = \frac{\hbar k}{m} \quad (1.5)$$

Mientras, la densidad de corriente transmitida está dada por:

$$I_t = -i \frac{\hbar}{2m} \left(\psi_T^*(z) \frac{d\psi_T(z)}{dz} - \psi_T(z) \frac{d\psi_T^*(z)}{dz} \right) = \frac{\hbar k}{m} |D|^2 \quad (1.6)$$

En consecuencia, el coeficiente de transmisión T es:

$$T = \frac{I_t}{I_i} = |D|^2 = \frac{1}{1 + \frac{(k^2 + q^2)^2}{4k^2 q^2} \cdot \sinh^2(qs)} \quad (1.7)$$

Que para grandes constantes de decaimiento, o sea grandes valores de q , tiene la forma:

$$T \sim \frac{16\kappa^2 k^2}{(k^2 + q^2)^2} \cdot e^{-2qs} \quad (1.8)$$

De esta relación es importante destacar la dependencia del coeficiente de transmisión T y el ancho de la barrera s . Debido a que esta relación es de tipo exponencial, se concluye que las mediciones con el microscopio son muy sensibles al ancho de la barrera entre la punta y la muestra, lo que se traduce en una gran resolución.

1.3.3. Corriente túnel y densidad de estados

Para deducir una expresión de la corriente túnel se deben de realizar muchas aproximaciones. El primero en plantear y resolver este problema fue J. Bardeen[10], quién para simplificar los cálculos realizó las siguientes asunciones:

1. Se ignoran las interacciones entre electrones:

Considerando un efecto túnel débil, es válido asumir un proceso de una sola partícula, ignorando la interacción entre electrones.

2. No hay estados electrónicos acoplados:

Si la distancia entre la punta y la muestra es suficientemente grande, es posible ignorar la interacción directa entre estas, por lo que no hay estados electrónicos acoplados.

3. El efecto túnel es elástico:

En los cálculos se asume que no hay una pérdida de energía de los electrones.

De esta forma, considerando que las funciones de onda satisfacen la ecuación de Schrödinger para un electrón libre, tomando la corriente túnel proporcional al producto entre la carga del electrón y la probabilidad de efecto túnel por unidad de tiempo y describiendo los estados con la distribución de Fermi Dirac, se obtiene que la corriente túnel está dada por la ecuación: [11]

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{\nu\mu} f(E_\mu^S - E_F^S) [1 - f(E_\nu^T - E_F^T)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu^T - E_\mu^S - eV) \quad (1.9)$$

Donde E^S es la energía de la superficie, E^T la energía de la punta y E_F la energía de Fermi. Los estados ocupados y desocupados están descritos por $f(E_\mu^S - E_F^S)$ y $[1 - f(E_\nu^T - E_F^T)]$ respectivamente, donde f corresponde a la función de Fermi. La delta de Dirac representa la tercera asunción mencionada, donde el voltaje aplicado por el microscopio es V . Además, $M_{\mu\nu}$ es la matriz túnel, descrita por la expresión:

$$M = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} \cdot \underbrace{(\psi_T^* \vec{\nabla} \psi_S - \psi_S \vec{\nabla} \psi_T^*)}_{\text{Operador de corriente}} \quad (1.10)$$

Esta suma de estados discretos puede reemplazarse por una integral que nos brinda más información de la corriente túnel, dando la siguiente ecuación:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int d\epsilon [f(E_F^T - eV + \epsilon) - f(E_F^S + \epsilon)] \times n^T(E_F^T - eV + \epsilon) n^S(E_F^S + \epsilon) \left| M(E_F^S + \epsilon, E_F^T - eV + \epsilon) \right|^2 \quad (1.11)$$

En esta expresión n^S y n^T son las densidades de estados de la muestra y la punta respectivamente, por lo que podemos confirmar que la corriente túnel depende explícitamente de estas variables. De esto, evidenciamos que el STM no mide las posiciones de los átomos, sino que la densidad local electrónica de estados.

Asimismo, resulta interesante derivar la expresión anterior, para determinar una expresión para la *conductividad diferencial*.

$$\frac{dI}{dV} = \frac{4\pi e}{\hbar} n^T(E_F^T) n^S(E_F^S + eV) \left| M(E_F^S + eV, E_F^T) \right|^2 \quad (1.12)$$

Esta magnitud es medible mediante Espectroscopía de efecto túnel (STS), donde al estudiar el comportamiento de la conductividad diferencial evidenciamos de forma más explícita la dependencia con la densidad de estados.

1.3.4. Modos de operación del STM

El microscopio de efecto túnel se puede emplear para distintos objetivos, ya que cuenta con tres modos de operación, estos se ilustran de forma simplificada en la Figura 1.12. Recordamos que el microscopio posee 3 piezos que pueden cambiar la posición x , y y z , donde este último determina la distancia punta-muestra. Además, el microscopio mide aplicando un voltaje V que permite el paso de corriente túnel I . [8]

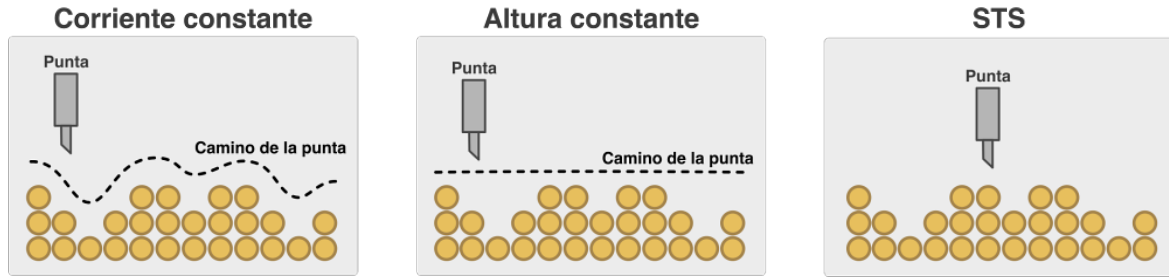


Figura 1.12: Modos de operación del STM

Corriente constante

Este es el modo más utilizado, se caracteriza por mantener constante la corriente túnel y el voltaje aplicado, para esto se debe modificar rápidamente la altura de la punta. Entonces, se mide en distintos puntos (x, y) la altura z , dejando constante I y V . Una ventaja de este método, es que permite estudiar superficies rugosas sin riesgo de lastimar la punta, esto a costa de medir con mayor lentitud, puesto que se requiere el tiempo suficiente para hacer que el piezo Z reaccione a las irregularidades de la muestra para mantener la corriente túnel constante.

Altura constante

Cuando tenemos muestras que son planas no hay peligro de chocar la punta con la muestra al mantenernos en una altura constante, esto nos permite medir la corriente túnel en distintos puntos (x, y) a una altura constante z , con un voltaje constante. Este tipo de medición es bastante más rápido que el anterior, debido a que el piezo Z no requiere reaccionar a cambios de altura, pero solamente es útil cuando se asegura que la muestra es plana.

Espectroscopía de efecto túnel

La espectroscopía de efecto túnel (STS) es una técnica utilizada para estudiar las propiedades electrónicas de diversas superficies en escala atómica, esto lo logra

midiendo en un punto la corriente túnel para distintos voltajes, generando una curva $I - V$. De esta curva, podemos obtener un gráfico $(dI/dV)/(I/V)$ versus V , este gráfico es bastante más útil, ya que la conductividad diferencial depende de la densidad de estados, y el voltaje está relacionado con la energía. En consecuencia, es posible adquirir una idea de cómo es de la densidad de estados para distintas energías. Esto es de suma importancia, puesto que permite deducir las propiedades de transporte, los estados de bandas, el band gap, la conductancia y la posible resonancia de Kondo. En la Figura 1.13 se señala cómo inferir el tipo de material con el que se trabaja. [9]

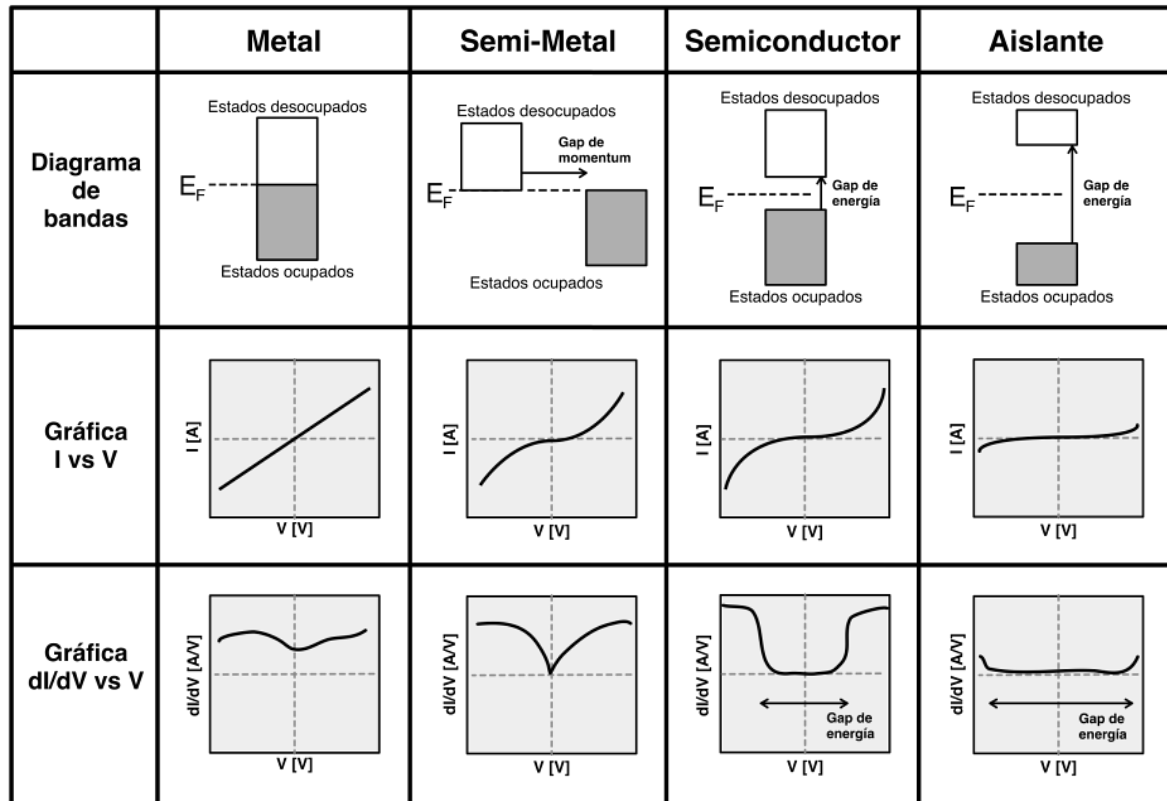


Figura 1.13: Tabla de distintos gráficos para cada material escaneado por espectroscopía de efecto túnel.

1.4. Conceptos de superficie

Para comprender las propiedades esenciales del proceso de crecimiento de películas es bastante conveniente hacerlo desde la deposición balística. En este modelo las partículas son lanzadas aleatoriamente en la superficie, en un contexto de baja presión. Esto último es esencial, debido a que un ambiente limpio impide que se formen aglomeraciones de átomos del material antes de llegar al sustrato.

1.4.1. Crecimiento de películas delgadas

La forma en la que los átomos de un material se depositan en un sustrato depende de muchos factores, tales como la temperatura, presión, tasa de evaporación y el tipo de material y sustrato. En general, se reconocen 3 modos de crecimiento en los que se puede formar una película delgada[7].

Crecimiento por islas

También es llamado crecimiento Volmer-Weber, se caracteriza porque los átomos del material se adhieren al sustrato formando estructuras granulares o "islas" de la forma ilustrada en la Figura 1.14, esto por la gran interacción interatómica. Este modo de crecimiento lo tiende a seguir el cobre al ser evaporado por el método PVD.



Figura 1.14: Modo de crecimiento por islas o "Volmer-Weber".

Crecimiento por capas

Este modo también es llamado Frank-Van der Merwe, y se da cuando el material adherido en el sustrato forma una estructura bidimensional, como se muestra en la Figura 1.15.

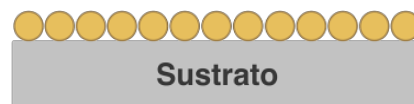


Figura 1.15: Modo de crecimiento por capas o "Frank-Van der Merwe".

Crecimiento mixto

Es conocido por el nombre Stranski-Krastanov, y es un tipo de crecimiento que combina las características del crecimiento por islas y crecimiento por capas. Puede darse después de alcanzar condiciones críticas en el crecimiento por capas, permitiendo posteriormente la formación de islas. Este crecimiento está ilustrado en la Figura 1.16.

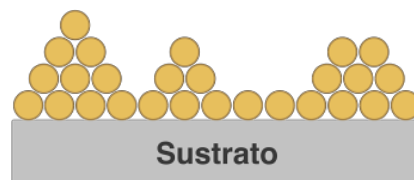


Figura 1.16: Modo de crecimiento mixto o "Stranski-Krastanov".

1.4.2. Características de una superficie

Antes de hablar de rugosidad hay que definir el término *superficie*, este corresponde al grupo de partículas en una muestra que están a una mayor altura en una columna, o sea, al conjunto de partículas que están en el borde de la interface entre la muestra y el exterior. Podemos describir estadísticamente la superficie de una muestra, para esto contamos con la función “altura promedio de la superficie” y el “ancho de la interface”, funciones que logran caracterizar cuantitativamente una superficie.[12]

Altura promedio de la superficie:

Suponemos una muestra de ancho monoatómico, de l partículas de largo, como se ilustra en la Figura 1.17.

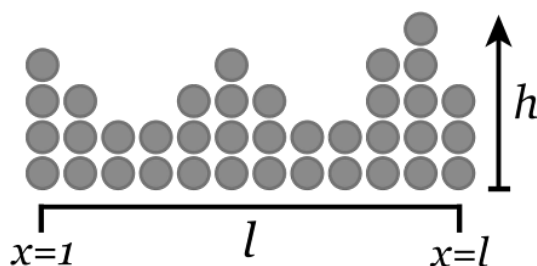


Figura 1.17: Ilustración de muestra de ancho monoatómico de l partículas de largo.

La altura promedio de la superficie, denotada por $\bar{h}$, se determina con el promedio de las alturas h de cada columna x de átomos de la muestra en un tiempo t , de la forma:

$$\bar{h}(t) = \frac{1}{l} \sum_{x=1}^l h(x, t) \quad (1.13)$$

En una muestra tridimensional de base cuadrada la ecuación anterior se ve modificada, consideramos a h la altura en un punto (x, y) de la superficie de la película de ancho l . Definimos la altura promedio como:

$$\bar{h}(l) = \frac{1}{l^2} \int_{x_0}^{x_0+l} \int_{y_0}^{y_0+l} h(x, y) dx dy \quad (1.14)$$

Ancho de la interface o rugosidad local:

Se simboliza con w , y representa la rugosidad de la interface, o sea, la fluctuación de la altura. En una muestra de ancho monoatómico se calcula como:

$$w(l, t) = \sqrt{\frac{1}{l} \sum_{x=1}^l (h(x, t) - \bar{h}(t))^2} \quad (1.15)$$

Inicialmente la superficie es de ancho 0, y a medida que se depositan partículas en la película la rugosidad de la muestra aumenta. Dividimos este crecimiento en dos etapas, antes y después de la saturación que ocurre en un tiempo t_x .

- Antes de la saturación (para tiempos menores de t_x) la rugosidad se comporta como:

$$w(l, t) \sim t^\beta \quad (1.16)$$

Donde β es el exponente de crecimiento, y caracteriza las dinámicas del proceso de rugosidad dependientes del tiempo.

- Después de la saturación (para tiempos mayores a t_x) rugosidad local mantiene constante:

$$w(l, t) \sim w_{sat} \quad (1.17)$$

Donde w_{sat} es el valor en el que satura la rugosidad local, este valor depende del tamaño de la superficie de la forma:

$$w_{sat} \sim l^\alpha \quad (1.18)$$

Con α el exponente de rugosidad, que caracteriza la rugosidad de la interface saturada.

Análogamente, podemos definir la rugosidad local en una muestra tridimensional de base cuadrada de l átomos de ancho, de la forma:

$$w(l) = \sqrt{\frac{1}{l^2} \int_{x_0}^{x_0+l} \int_{y_0}^{y_0+l} (h(x, y) - \bar{h}(l))^2 dx dy} \quad (1.19)$$

1.4.3. Fractalidad y autoafinidad

La auto-afinidad ocurre cuando un objeto está formado por partes que son similares al objeto en general, cuando estas partes son exactamente iguales al objeto, tenemos un fractal determinístico. En la naturaleza hay objetos que, estadísticamente, poseen este comportamiento de autoafinidad, estos son llamados fractales estadísticos. La superficie de una película delgada evaporada posee aleatoriedad, al igual que la costa de continentes y la superficie de montañas. Sin embargo, esta aleatoriedad posee propiedades estadísticas bajo el cambio de escala de observación. Por esto, una película puede ser descrita como un fractal auto-afín, teoría que ha sido demostrada en películas de oro evaporado sobre sustratos de mica y vidrio. [13, 14, 15]

Al calcular el promedio de la rugosidad local dada por la ecuación 1.19 en muchas zonas de ancho l de una superficie auto-afín, llegamos a la expresión:

$$w(l) = kl^H \quad (1.20)$$

Con k una constante arbitraria, H el exponente fractal.

Esta relación, se cumple hasta un cierto ancho crítico l_c , donde deja de existir el comportamiento de autoafinidad, y la rugosidad local deja de aumentar, manteniéndose en un valor constante llamado rugosidad de saturación δ . Nos referimos al largo crítico como longitud de correlación, y lo denotamos por la letra ξ . Para visualizar mejor este comportamiento, trabajamos con el logaritmo de w y de l , así obtenemos una tendencia parecida a la Figura 1.18.

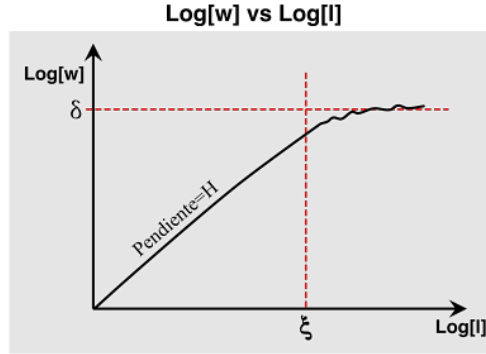


Figura 1.18: Gráfico de logaritmo de rugosidad local versus logaritmo del ancho de superficie auto-afín.

1.4.4. Función de correlación

Anteriormente se mencionó que posterior un tiempo t_x se alcanza un ancho de interface de saturación w_{sat} , esto ocurre porque los sitios de la superficie no son independientes entre sí, ya que dependen de la altura de sus vecinos; hay una correlación en toda la superficie. Existe otra función que se comporta de forma similar a la función de rugosidad local $w(l)$, es la llamada función de correlación de diferencias de alturas $g(R)$, y está dada por:

$$g(R) = \left\langle (h(\mathbf{x}) - h(\mathbf{x}'))^2 \right\rangle \quad \text{con} \quad R = |\mathbf{x} - \mathbf{x}'| \quad (1.21)$$

Donde $\langle \rangle$ denota al promedio sobre muchos pares de puntos aleatorios x y x' de la superficie de alturas $h(x)$ y $h(x')$ respectivamente. Estos puntos están a una distancia R entre sí. La función de correlación posee un comportamiento similar a $w(l)$, puesto que antes de alcanzar su valor crítico (para $R < \xi$), se comporta según la ecuación:

$$g(R) \propto R^{2H} \quad (1.22)$$

Después de esto (cuando $R > \xi$), se comporta como:

$$g(R) \sim 2\delta^2 \quad (1.23)$$

Esta función fue descrita de forma general por Palasantas [16] como:

$$g(R) = 2\delta^2 \left(1 - \exp \left[- \left(\frac{R}{\xi} \right)^{2H} \right] \right) \quad (1.24)$$

Los parámetros de esta función son el índice de Hausdorff o exponente de rugosidad H , la rugosidad de saturación o coeficiente de rugosidad δ y la longitud de correlación lateral ξ . Al graficar el logaritmo de esta función versus el logaritmo de R , notamos que posee el mismo comportamiento que $\log[w(l)]$ vs $\log[l]$, esto se ilustra en la Figura 1.19.

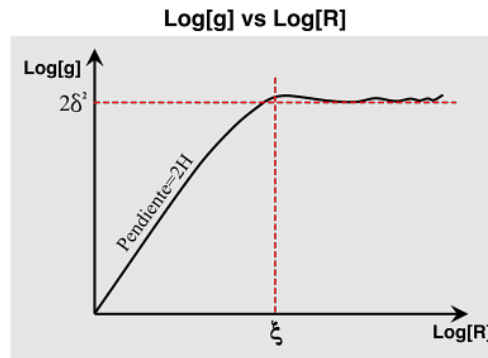


Figura 1.19: Gráfico de logaritmo de función de correlación versus logaritmo de la distancia R entre dos puntos x y x' de superficie auto-afín.

1.5. Oxidación

La comprensión del proceso de oxidación de películas de cobre es fundamental para aplicaciones en la industria de la nanoelectrónica. No obstante, este proceso no es tan sencillo como parece, puesto que estudios previos indican que este se rige bajo un comportamiento múltiple, dependiente de diversos factores, entre los que destacan la presión y la temperatura ambiente. Esta dependencia se encuentra ilustrada en la Figura 1.20.

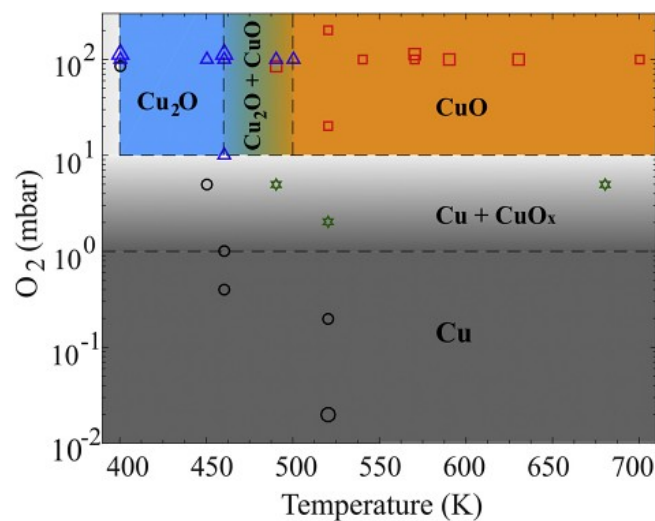


Figura 1.20: Diagrama de fase de tipos de óxidos de cobre para determinados rangos de presión (de 10 a $10^4 [\text{Pa}]$) y temperatura en la fabricación de la muestra.[1]

El cobre pasa por el proceso de oxidación cuando un *agente atacante*, el Oxígeno, influye en el metal cambiando su estructura. A grandes rasgos, es sabido que el proceso de oxidación de una película de cobre se divide en etapas, estas se resumen en la Figura 1.21. Inicialmente, producto a la interacción del cobre con el oxígeno presente en el ambiente, se da la formación de un óxido rojo llamado óxido cuproso (Cu_2O). Posterior a este proceso, al exponer al metal a altas temperaturas, es posible obtener una familia de óxidos, como el óxido cúprico (CuO). Esto implica un conjunto de procesos, denominados: nucleación, crecimiento de óxido y coalescencia. Finalmente, al superar los $300[^\circ\text{C}]$, el óxido cúprico predomina en la película. [17]

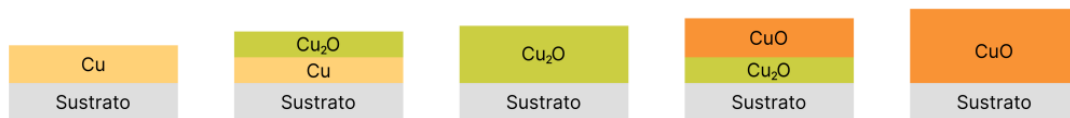


Figura 1.21: Proceso de oxidación en película de cobre, desde su fabricación, a ser predominada por óxido cúprico después de ser expuesta a altas temperaturas.

2. Motivación

Estudiar las películas delgadas es sumamente importante en nanotecnología, puesto que los defectos de la estructura influyen significativamente en sus propiedades eléctricas, como en la resistividad, densidad de corriente, voltaje de ruptura, etc. [18]. En particular, el cobre es un material bastante utilizado por sus deseables características, no obstante, este posee una gran sensibilidad al proceso de oxidación al ser expuesto al oxígeno del ambiente.

Debido a que el cobre es empleado en tan pequeña escala, la estructura de granos de su superficie no resulta despreciable, por lo que se vuelve interesante estudiar cómo cambia la topografía del cobre al ser expuesto a condiciones ambientales.

La mayoría de los estudios en torno a la oxidación de películas de cobre son realizadas en condiciones extremas, como temperaturas que van sobre los $100[^\circ\text{C}]$, y altas presiones que consideran solamente la presencia de O_2 [17], dejando de lado los otros gases presentes en el aire. Por este motivo, se estudió el efecto de la oxidación en la morfología de una película de cobre en condiciones de temperatura ambiente y presiones bajas de aire (no solamente O_2).

3. Estado del arte

En la presente investigación se indagó sobre los efectos de la oxidación en la superficie de películas de cobre, por lo que es relevante una contextualización sobre qué espesor es conveniente para la medición con un microscopio de efecto túnel, la relación entre la rugosidad y la conductividad, cómo es el proceso de oxidación de una película de cobre a determinadas presiones, y cómo en este afecta la presencia de vapor de agua en el ambiente en la superficie de la muestra. Estos aspectos serán indagados mediante el análisis de diversas publicaciones en la presente sección.

3.1. Percolación eléctrica y oxidación en películas ultradelgadas de cobre

Al fabricar películas ultradelgadas y estudiarlas con un microscopio de efecto túnel, es de suma importancia garantizar la conducción eléctrica para el espesor con el que se trabaja, dicha condición se logra al alcanzar el punto de percolación eléctrica.

En el inicio de la formación de la película ciertas partes de esta se encuentran cubiertas con el material, y a medida que el material es depositado en el sustrato, la resistencia eléctrica disminuye abruptamente. Posteriormente, se empieza a generar una conducción de corriente predominada por el efecto túnel entre las islas de la película. Al continuar con la deposición, continua la disminución de la resistencia, a un punto donde se alcanza la percolación eléctrica, que ocurre cuando existe conductividad entre los extremos de la muestra. Posterior a esto, a aproximadamente los 15[*nm*] de espesor de película (en el caso del cobre), se ha formado una red interconectada que asegura la conductividad de la muestra.[19]

Palasantzas y Barnaś [2] demostraron experimentalmente en películas delgadas la importancia de la influencia de la interacción electrón-grano en el transporte eléctrico, por lo que al trabajar con este tipo de muestras es sustancial considerar la rugosidad de la superficie. Asimismo, existe una importante relación entre la función de correlación con la conductividad eléctrica de una película delgada, donde se destaca que la conductividad σ aumenta para mayores espesores de películas y valores de H cercanos a 1. Podemos visualizar en la Figura 3.1 cómo es, en películas ultradelgadas, el comportamiento que toma la conductividad según de largo de correlación, esto para distintos valores de exponente de rugosidad.

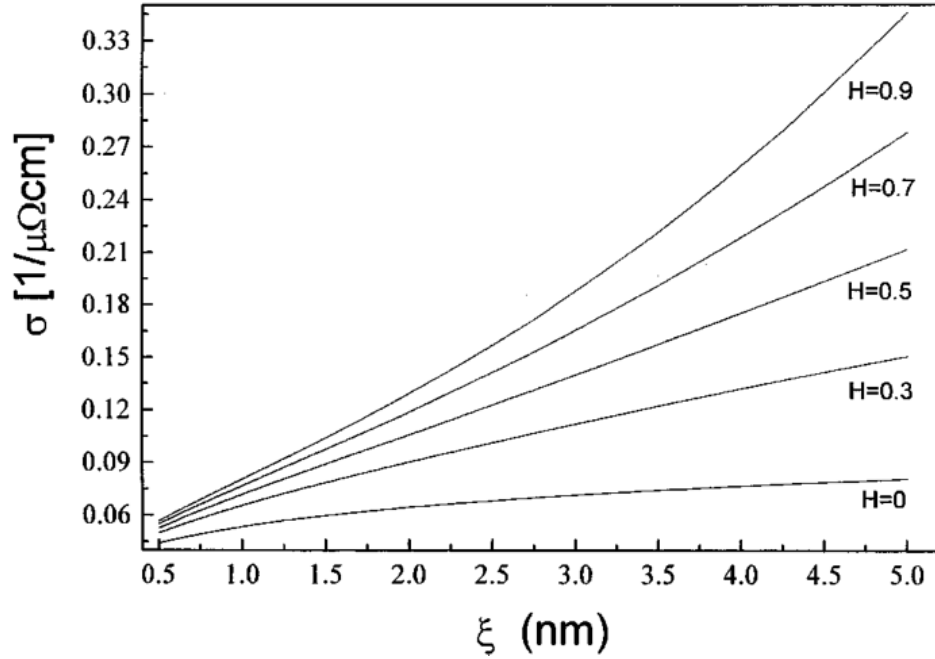


Figura 3.1: Conductividad σ versus exponente de rugosidad H para película de espesor $d = 2$ [nm] el espacio entre capas atómicas $a_0 = 0,3$ [nm], y la amplitud de rugosidad rms $\Delta = 0,3$ [nm]. [2]

De esto se concluye que al analizar una película modelando la superficie con un comportamiento auto-afín, existe una importante relación entre los parámetros de rugosidad y la conductividad de la muestra estudiada. Donde, para un H constante, a mayor largo de correlación, mayor es la conductividad eléctrica.

La oxidación superficial de los metales es un proceso espontáneo que genera grandes cambios en las propiedades del material estudiado, siendo este proceso bastante complejo. Wang, Yunlong et al[3] identificaron las etapas que experimenta una película de cobre de 1[mm] (considerando un proceso a temperaturas de 350[°C]) como se ilustran en la Figura 3.2, y se resumen en siguientes etapas:

Quimiosorción:

Inicialmente, al exponer al cobre a presiones de $10^{-5}[Pa]$ resulta en una quimiosorción del oxígeno por la superficie del cobre. Al aumentar esta presión a $10^{-1}[Pa]$ causa un aumento de la presencia de oxígeno, pero no genera la formación de óxidos. En este rango el *cobre sigue siendo metálico pese al proceso de quimiosorción*.

Nucleación y formación capa de Óxido cuproso:

Seguidamente, al aumentar la presión de oxígeno a 1[Pa] se da la nucleación de nanoislas de Cu_2O , hasta generar una capa en la superficie del cobre.

Coalescencia de Óxido cúprico

Finalmente a los 100[Pa] ocurre la coalescencia del óxido CuO .

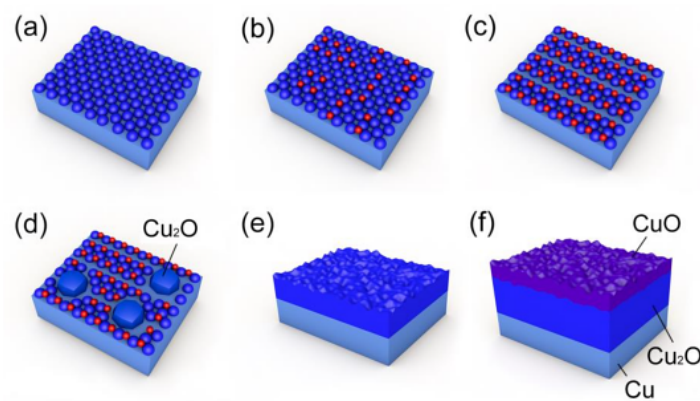


Figura 3.2: Ilustración del proceso de oxidación del cobre: **(a)** $Cu(100)$ limpio, **(b)** quimiosorción del cobre induce reestructuración durante exposición de presión de oxígeno $pO_2 = 1 \times 10^{-7}[Torr]$, **(c)** reestructuración con rango de presión de oxígeno de $pO_2 = 1 \times 10^{-6}[Torr]$ a $pO_2 = 1 \times 10^{-3}[Torr]$, **(d)** aumento de presión de oxígeno a $1 \times 10^{-2}[Torr]$ inicia la nucleación y crecimiento de islas de Cu_2O , **(e)** aumento de la presión de oxígeno a 0,1[Torr] resulta en el crecimiento de una capa continua de Cu_2O con superficie rugosa, **(f)** la formación de CuO se vuelve favorable al aumentar la presión de oxígeno a 1[Torr], a la que la oxidación superficial ocurre por un crecimiento bicapa CuO/Cu_2O donde la capa interna de Cu_2O crece a expensas del CuO en la interface. [3]

Kim et al[4] estudiaron el cambio de las propiedades que puede experimentar una película de cobre al ser expuesta al proceso de oxidación con la superficie del Cu(111). Observaron que al empezar a oxidar esta superficie a temperatura ambiente, lo primero que se ve afectado en la muestra son los bordes.

Se estudió la topografía de la superficie Cu(111) con NAP-STM en UHV a temperatura ambiente (sin ser expuesta a oxidación) con orientación FCC(111), adicionalmente, se obtuvo el perfil de alturas que evidencia un paso monoatómico de $0,21[nm]$.

Al exponer a la muestra a $0,1[mbar]$ de presión de vapor de agua, se evidencian protuberancias en los bordes de los escalones al analizar el perfil de alturas. Esto ocurre pese a que a esta presión el Cu(111) no tiene interacciones químicas con el vapor de agua a estas presiones[20], por lo que es posible inferir que las moléculas de agua experimentaron un proceso de fisisorción débil o proceso físico en los bordes de los escalones. Estos resultados se encuentran ilustrados en la Figura 3.3.

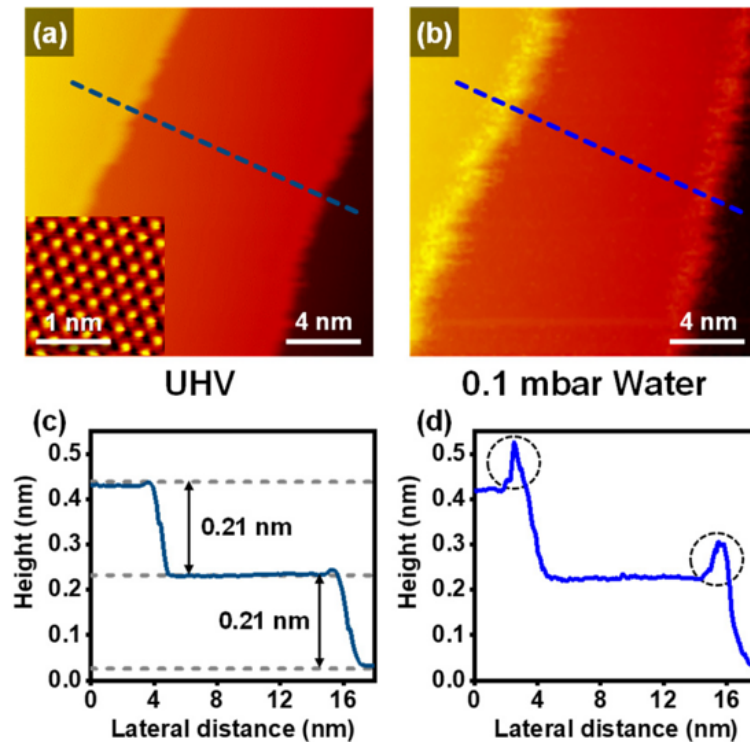


Figura 3.3: Imágenes NAP-STM de Cu(111), (a) en UHV y temperatura ambiental con una imagen STM de resolución atómica mostrada en el recuadro, (b) bajo $0,1[mbar]$ de agua. (c,d) Perfiles de altura representativa por una línea punteada en imágenes NAP-STM de (a,b) respectivamente.[4]

4. Objetivo General

El objetivo general de esta investigación es profundizar en la comprensión de los efectos del proceso de oxidación a baja presión sobre películas delgadas de cobre, esto desde el análisis de las modificaciones en la superficie de la muestra debido a la oxidación a presiones de 10^{-3} y 10^{-1} [Pa], mediante microscopía de efecto túnel.

4.1. Objetivos específicos

- Fabricar películas delgadas de cobre nanoestructuradas con deposición física de vapor.
- Determinar la morfología de la superficie de la película delgada con microscopía de efecto túnel *in situ*.
- Estudiar el efecto de la oxidación a baja presión en la película delgada a través de la función de correlación de diferencia de alturas $g(R)$.

5. Hipótesis

Si se expone una película de cobre fabricada por deposición física de vapor a condiciones de baja presión, ésta experimentará un cambio en la topografía de su superficie. Los cambios presentados en la muestra podrán ser medidos y cuantificados a través de la función de correlación de diferencia de altura, debido a que el método utilizado para la fabricación genera superficies auto-afines.

6. Metodología

Para investigar cómo se ve modificada la superficie del cobre debido a la exposición a condiciones ambientales, se analizará con microscopía de efecto túnel una película de cobre de espesor 20[*nm*] en distintas condiciones de oxidación. Adicionalmente, se realizó una espectroscopía de efecto túnel con el fin de examinar las variaciones en la densidad local de estados, y en consecuencia, la conductividad de la película.

6.1. Equipo

Para la fabricación de la muestra y su caracterización se utilizó el equipo ilustrado en la Figura 6.1.

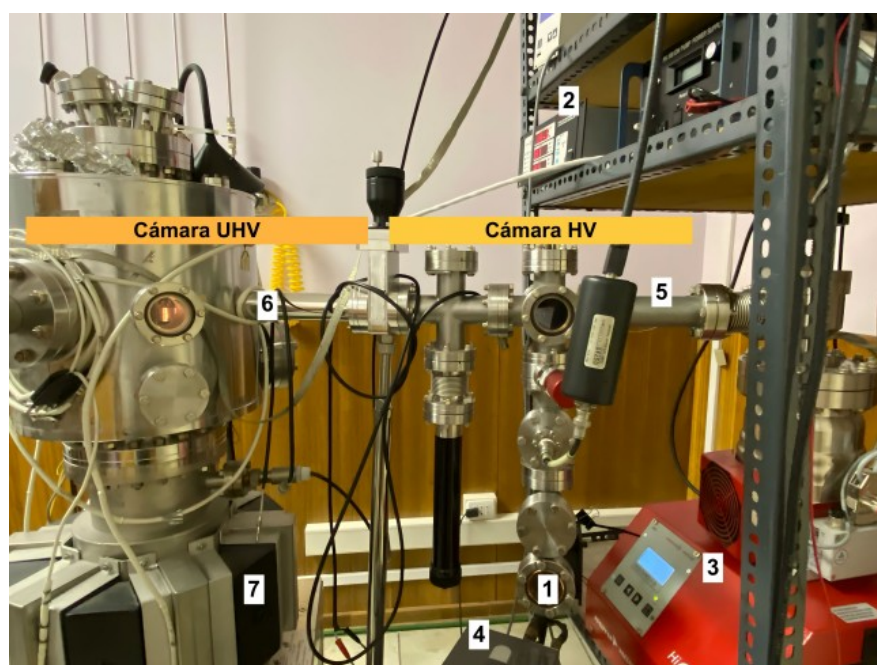


Figura 6.1: Equipo utilizado para la fabricación y oxidación de la película de cobre, cuyos componentes corresponden a: 1. Canastillo de Tungsteno, 2. Medidores de vacío "PFEIFFER Vacuum SingleGauge", 3. Bomba de vacío turbo molecular, 4. Monitor de deposición "INFICON XTM/2", 5. Válvula aguja, 6. Brazo retráctil, 7. Bomba de vacío iónica.

6.2. Fabricación de muestra

6.2.1. Preparación del portamuestras

Para fabricar la película de cobre, en un portamuestras compuesto por 4 tornillos se añadió una mica clepada como se ilustra en la Figura 6.2a. Para garantizar que exista conductividad entre la película de cobre y el portamuestras, se evaporó con el método de *sputtering* una película de 50[*nm*] de oro, evitando las zonas donde la sonda del microscopio mide, gracias a una máscara de mica superpuesta durante el proceso de evaporación. El resultado se ilustra en la Figura 6.2b. La mica clepada se apretó fuertemente al portamuestras con la ayuda de dos láminas metálicas dispuestas horizontalmente tal como se ilustra en la Figura 6.2c. La lámina superior está recortada para asegurar que no interrumpa en la medición de la punta del microscopio, ya que anteriormente se demostró que el STM con el que se trabajó mide cerca de esta zona.

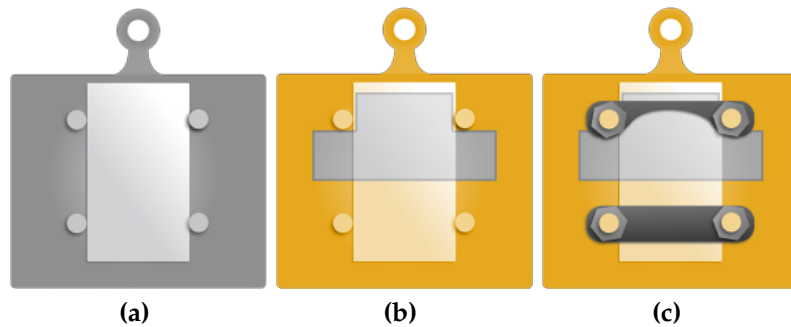


Figura 6.2: Procedimiento de preparación del portamuestras

Con el portamuestras listo, tal como se muestra en la Figura 6.3, se procede a la fabricación de la película de cobre.



Figura 6.3: Fotografía de portamuestras listo para fabricación de película de cobre.

6.2.2. Fabricación de película de cobre

Después de preparar el portamuestras para depositar una película de cobre sobre él, se introdujo en la cámara de fabricación. Después, con la ayuda de una bomba de vacío turbomolecular, se crearon condiciones de alto vacío, aproximadamente a $10^{-5}[Pa]$. Luego de alcanzar este vacío detectado con un sensor “PFEIFFER Vacuum SingleGauge”, se generó a $60[^\circ C]$ la película $20[nm]$ de Cobre con el método PVD, por lo que se dispuso en un canastillo de Tungsteno un fragmento de cobre sólido puro; en este filamento se pasa corriente gracias a una fuente, calentando el canastillo y sublimando el cobre. Se contó con un monitor de deposición “INFICON XTM/2” para poder visualizar la razón con la que cae el material y el espesor de la película detectado por la balanza de cuarzo. Esta cámara de fabricación está conectada a una cámara de ultra alto vacío equipada con un microscopio de efecto túnel, por lo que posterior a la fabricación de la película de cobre, se transfirió la muestra a la nueva cámara con un brazo retráctil sin exponerla a condiciones ambientales.

6.3. Caracterización

Para el estudio de la muestra fabricada se utilizó un microscopio de efecto túnel, por lo que se procedió a la fabricación de puntas, la comprensión del software del microscopio y a la identificación de los posibles defectos de medición.

6.3.1. Fabricación de puntas

El microscopio de efecto túnel emplea una sonda metálica para el estudio de la superficie de una película. Para la fabricación de esta sonda, se utilizó un alambre compuesto de 80 % Platino y 20 % Iridio. Se recortó aproximadamente $0,7[cm]$ de este alambre, que se limpió en Isopropanol en una máquina de ultrasonido por 10 minutos junto con la pieza que lo sujeta. Posterior a la limpieza, se insertó el trozo de alambre en la pieza y se cortó en un ángulo aproximado de 45° con un alicate, dando como resultado la punta ilustrada en la Figura 6.4a. Para añadir la punta en el microscopio, se encaja a un portapuntas como se ilustra en la Figura 6.4b.

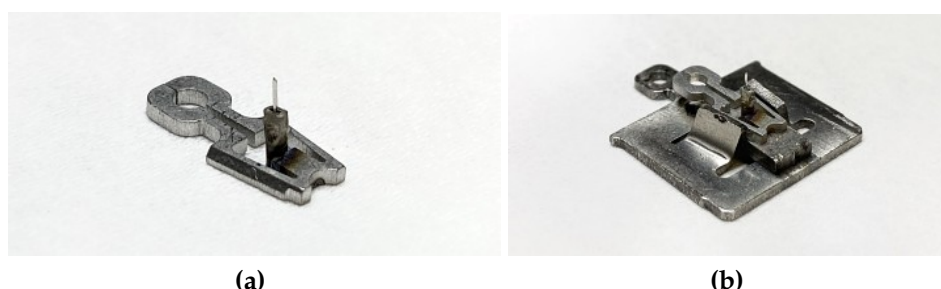


Figura 6.4: Imágenes de punta STM de Platino-Iridio (a) sin el portapuntas (b) con el portapuntas.

El portapuntas se insertó en la cámara HV, se dejó a condiciones de alto vacío para transferir con el brazo retráctil a la cámara UHV, y posteriormente se añadió la punta en el microscopio.

6.3.2. Software del microscopio de efecto túnel

Para controlar el microscopio se utilizó el software "*SPM Software Version 1.3 de Omicron*", este principalmente determina el tamaño de la imagen, la posición de la punta en la muestra, y define con qué parámetros se estudiará la película. Estos parámetros dependen del material a estudiar y del tipo de análisis que se quiere hacer. Los parámetros del software son:

Gap Voltage:

Corresponde al voltaje entre la punta y la muestra, al aumentar este valor aumenta la distancia entre la punta y muestra. Tiene escala logarítmica, y se mide en Volts.

Feedback Set:

Es la corriente de retroalimentación, y es de orden de los $[nA]$. Al aumentar este parámetro la punta tiende a acercarse más a la muestra para aumentar la corriente.

Loop Gain:

Representa la rapidez de reacción de la punta ante cambios de la corriente de retroalimentación, o sea, qué tal fácil reacciona a toparse con un cambio de la topología de la superficie. Cuando trabajamos con imágenes de gran rugosidad es conveniente usar un alto porcentaje de este parámetro, así se garantiza que la punta no choque con la muestra. No obstante, al utilizar altos valores de *Loop Gain* la punta puede sobrereaccionar con facilidad, generando ruido en la imagen resultante. Su valor puede variar entre 0% a 100%, teniendo una escala logarítmica.

Scan Speed:

Se mide en $[nm/s]$, y corresponde a la velocidad con la que la punta escanea la muestra. Para esta investigación su valor es de aproximadamente el largo del marco (si el marco es de $200 \times 200[nm^2]$ se trabaja con una velocidad de $230[nm/s]$)

Los valores utilizados de estos parámetros para analizar la muestra de cobre, entre otras, se encuentra ordenado en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1: Valores utilizados para medir muestras de Oro, HOPG y Cobre

Muestra	Ancho de imagen [nm]	Gap Voltage [V]	Feedback Set [nA]	Loop Gain	Scan Speed [nm/s]
Au	250	0.5	0.25	7%	270
HOPG	10	0.7	0.5	0.8%	22.02
Cu	250	1	0.3	4%	269

6.3.3. Defectos de imagen y su origen

La obtención de imágenes de buena calidad en este microscopio se ve bastante dificultada por los defectos de la punta utilizada y la presencia de ruido ambiental. Estos factores no deseados afectan en la imagen obtenida, impidiendo el correcto estudio de la superficie, por este motivo es de suma importancia saber distinguir defectos de una imagen, deducir su origen y erradicar la causa. Previamente a esta investigación, se identificó de forma experimental 3 principales causas de estos defectos, que se explicarán a mayor detalle a continuación:

Defectos de la punta:

Se espera que la punta a utilizar sea atómicamente puntiaguda, o sea, que posea un átomo en su extremo. Esto es bastante difícil de conseguir en la realidad, ya que es imposible asegurar a simple vista un corte con ese grado de precisión. Por esto, al tener una punta no completamente puntiaguda, es posible obtener defectos como los que se ilustran en la Figura 6.5.

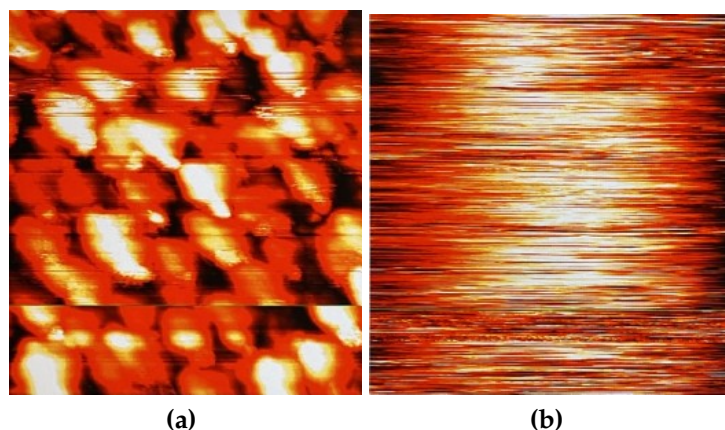


Figura 6.5: Imágenes de STM de cobre $250 \times 250 [nm^2]$ con defecto causado por las irregularidades de la punta.

Existen tres soluciones a este problema, en casos como el ilustrado en la Figura 6.5a donde el defecto no es tan grave, es posible, idealmente en una muestra de oro, dirigir la sonda al lugar más plano posible y en un marco de aproximadamente $10 \times 10 [nm^2]$ medir con un *Gap Voltaje* de $10[V]$, un *Feedback Set* de $0,3[nA]$ y un *Loop Gain* de 4% . De esta forma, se generará un fuerte campo eléctrico que hará que los átomos de la punta se reordenen. En casos donde la punta tiene un defecto significativo como de ilustra en la Figura 6.5b, una solución es intencionalmente chocar de forma leve la punta para limpiarla, y luego realizar el procedimiento descrito anteriormente. Si esto último no funciona, la única solución es reemplazar la punta.

Defectos por ruido externo:

El sistema que compone al microscopio se encuentra en suspensión, a pesar de esto, aún es posible que el ruido externo influya en las mediciones. Este ruido se traduce, tal como se ilustra en la Figura 6.6, como líneas muy claras o oscuras

respecto el resto de la imagen. Si estos defectos son pocos se pueden solucionar eliminando las líneas de la imagen con un software como WSxM [21], sino, se deben de tomar las imágenes nuevamente.

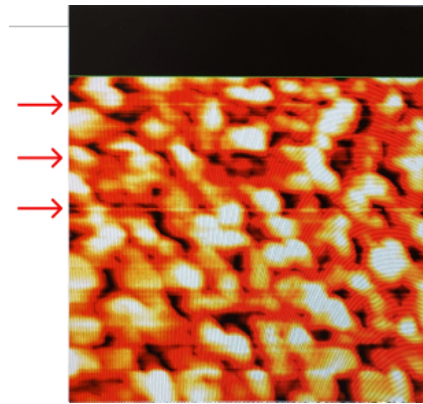


Figura 6.6: Imagen de STM de cobre $250 \times 250 [nm^2]$ con defecto causado por ruido externo.

Defectos por los piezos eléctricos:

El sistema de rieles y cables del microscopio es bastante delicado, por lo que al realizar una maniobra brusca al reemplazar una muestra o punta en el microscopio, la medición puede presentar un patrón de repetición como se ilustra en la Figura 6.7, este indica que los piezos no se mueven correctamente por la muestra. La única manera de solucionar estos defectos es arreglar manualmente el microscopio.

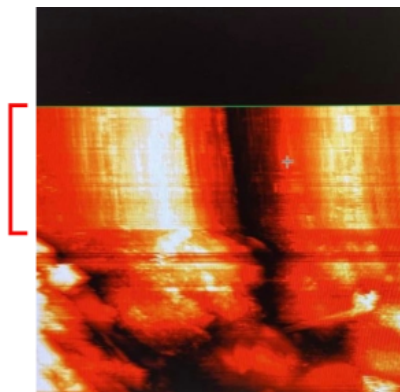


Figura 6.7: Imágenes de STM de HOPG $250 \times 250 [nm^2]$ con defecto causado por problema en piezos eléctricos.

6.4. Oxidación de la muestra

Una válvula de aguja en la cámara de alto vacío facilita el control del flujo de entrada y, por ende, la presión de gas en dicha cámara, posibilitando el proceso de oxidación de manera precisa.

Inicialmente se analizó la película de cobre sin oxidar con el microscopio de efecto túnel. Luego de esto, se transfirió con el brazo retráctil a la cámara de alto vacío (HV), donde se abrió la válvula aguja hasta alcanzar una presión de $10^{-3}[Pa]$. Esta presión se mantuvo constante durante 3 minutos. Después de este tiempo, la presión se redujo rápidamente hasta alcanzar $10^{-5}[Pa]$, para posteriormente transferir la muestra a la cámara UHV y analizarla nuevamente con el microscopio. Este procedimiento se repitió una vez más, pero manteniendo una presión de $10^{-1}[Pa]$ durante el mismo periodo de tiempo.

7. Resultados y análisis

7.1. Microscopía de efecto túnel

La muestra de Cobre fue examinada con STM para distintas condiciones de oxidación: sin oxidar, oxidada por tres minutos a $10^{-3}[Pa]$ y oxidada nuevamente por tres minutos a $10^{-1}[Pa]$. Se recopilaron al menos ocho imágenes de cada una de estas condiciones en distintas posiciones de la película, obteniendo imágenes de $250 \times 250[nm^2]$ ($512 \times 512[píxeles]$) que fueron analizadas con el software WSxM [21]. Las imágenes que más destacan son la Figura 7.1a, para el cobre sin oxidar; la Figura 7.1b, oxidado a $10^{-3}[Pa]$; y Figura 7.1c, oxidado nuevamente a $10^{-1}[Pa]$.

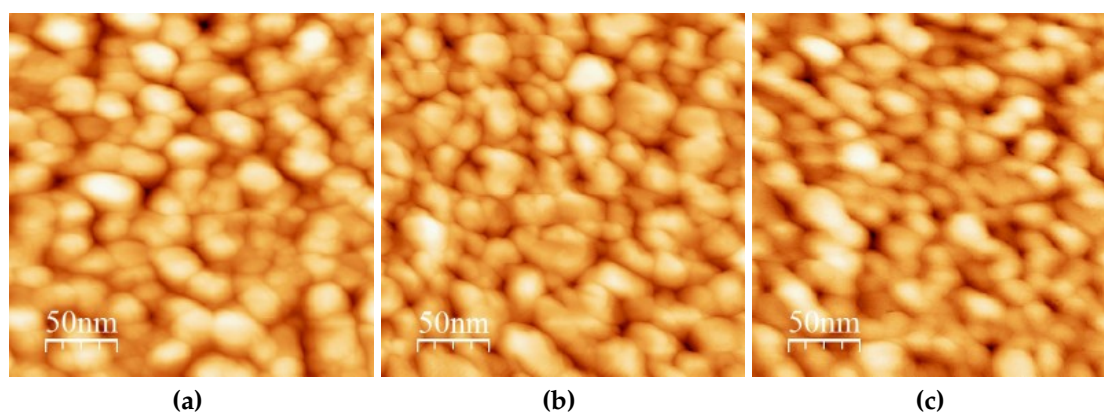


Figura 7.1: Imágenes de $250 \times 250[nm^2]$ de película de cobre obtenidas mediante STM (a) sin oxidar (b) oxidado por 3 minutos a $10^{-3}[Pa]$ (c) oxidado nuevamente por 3 minutos a $10^{-1}[Pa]$

Para evidenciar de mejor forma el cambio de la superficie de la película, se realizó un modelo 3D de las imágenes anteriores, obteniendo la Figura 7.2. Pese a que el cobre no es sensible a presiones del orden trabajado, al comparar la Figura 7.2a y 7.2c, se aprecia un cambio importante en la textura de la película. La superficie de la muestra sin ser expuesta al proceso de oxidación posee una superficie muy suave, mientras que la superficie más expuesta al aire presenta notables irregularidades. El comportamiento anteriormente descrito concuerda con el efecto del vapor de agua sobre el cobre [4], o sea, el efecto de la oxidación húmeda. Podemos confirmar la evidencia anterior determinando el perfil de alturas de la muestra en una línea de $120[nm]$ para cada condición de oxidación. Este resultado se encuentra ilustrado en la Figura 7.3.

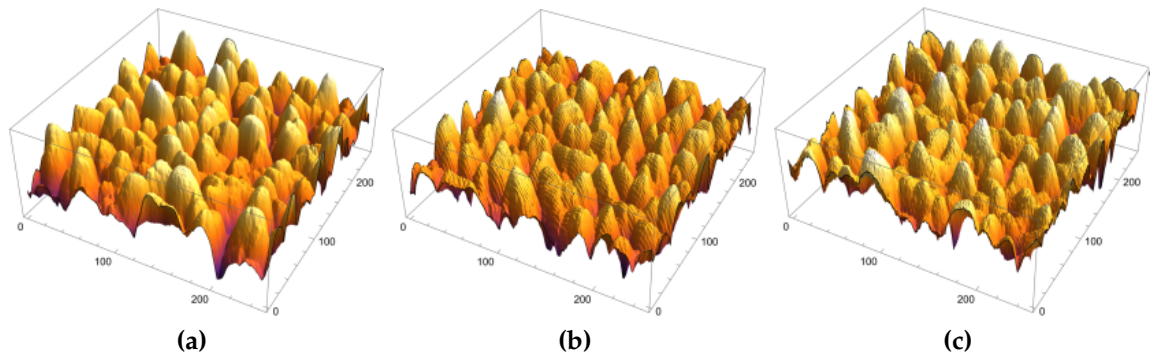


Figura 7.2: Modelo 3D de imágenes de $250 \times 250 [nm^2]$ de película de cobre obtenidas mediante STM. (a) sin oxidar (b) oxidado por 3 minutos a $10^{-3} [Pa]$ (c) oxidado nuevamente por 3 minutos a $10^{-1} [Pa]$

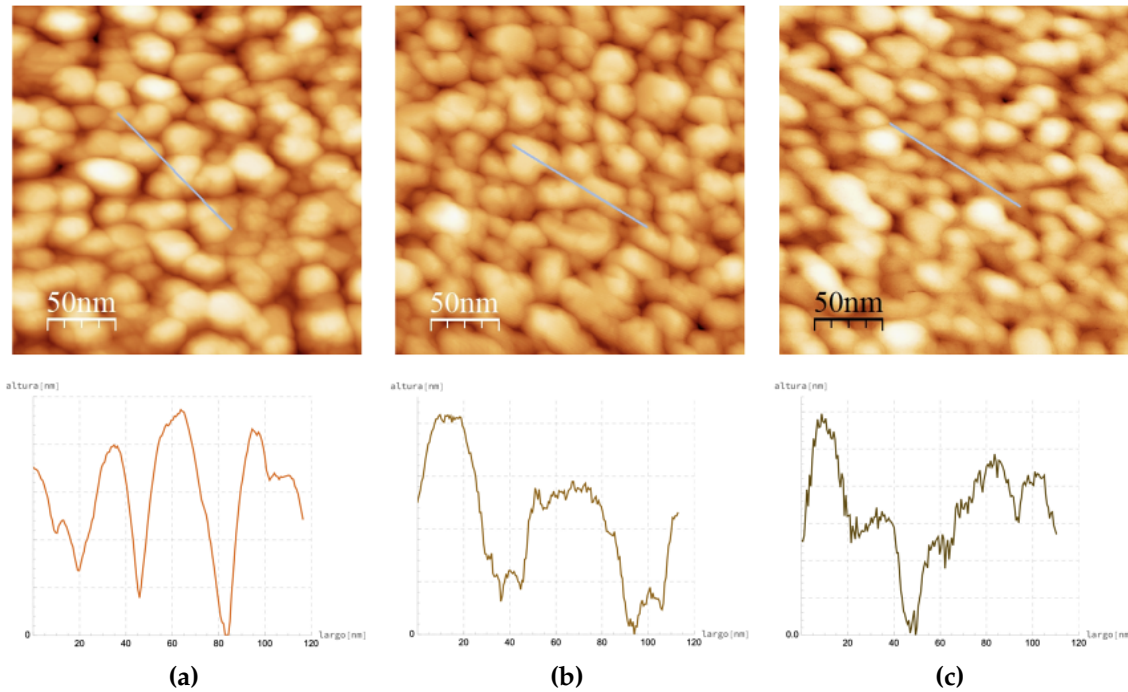


Figura 7.3: Perfil de alturas de la película en distintas condiciones de oxidación (a) sin oxidar (b) oxidado por 3 minutos a $10^{-3} [Pa]$ (c) oxidado nuevamente por 3 minutos a $10^{-1} [Pa]$

7.1.1. Función de correlación de diferencias de altura

Este cambio en la morfología de la película puede ser cuantificado, dado que las películas fabricadas por el método PVD poseen carácter auto-afín. Por eso, las imágenes fueron analizadas a través de la función de correlación de diferencias de altura $g(R)$ (Ecuación 1.24) y su dependencia de la distancia R entre dos puntos.

Con un código [22] en Wolfram Mathematica [23], se determinó la función $g(R)$ para cada condición de oxidación. Estas curvas fueron graficadas en este mismo

Software, obteniendo la Figura 7.4. Finalmente, para obtener los valores de los parámetros δ (rugosidad superficial), ξ (largo de correlación) y H (exponente de rugosidad), se realizó un ajuste mediante una superficie auto afín. Los valores de estos parámetros se encuentran ordenados en la Tabla 7.1.

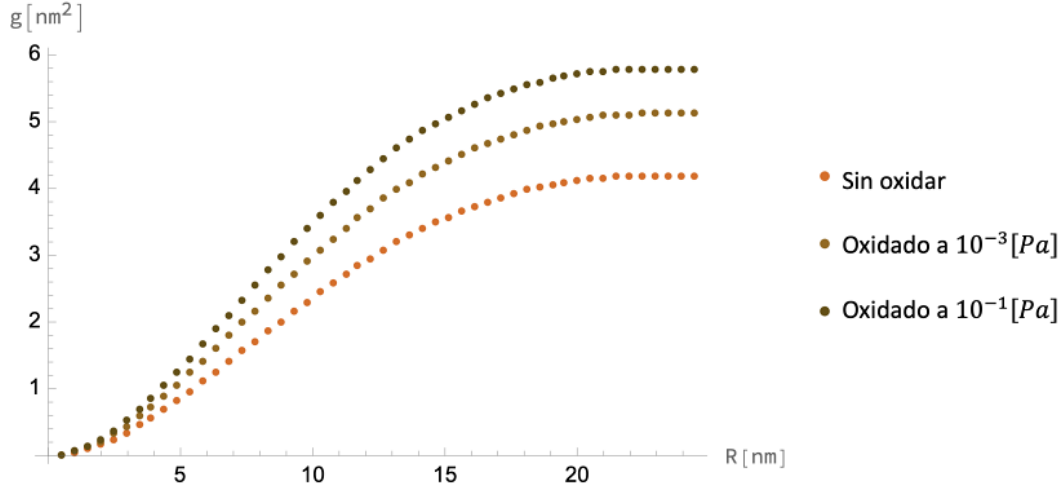


Figura 7.4: Gráfico de función de correlación de diferencias de alturas versus distancia R entre dos puntos x y x' de la película de cobre para distintas condiciones de oxidación.

Tabla 7.1: Valores de δ , ξ y H para película de cobre en distintas condiciones de oxidación.

Oxidación	Rugosidad superficial δ	Largo de correlación ξ	Exponente de rugosidad H
Sin oxidar	1.466 ± 0.002	11.17 ± 0.04	0.948 ± 0.006
3 min. a 10^{-3} [Pa]	1.619 ± 0.002	10.90 ± 0.03	0.936 ± 0.005
3 min. a 10^{-1} [Pa]	1.718 ± 0.001	10.57 ± 0.02	0.938 ± 0.004

Evidenciamos que al exponer a la película de cobre a bajos valores de presión hay un aumento de la rugosidad superficial δ , y una disminución del largo de correlación ξ , mientras que el exponente de rugosidad H se mantiene relativamente constante. Este cambio de la rugosidad superficial se traduce en un aumento de la rugosidad de la película, mientras que la disminución del largo de correlación implica que está disminuyendo la distancia en que dos alturas están relacionadas en la muestra.

En la sección 3, se describió la relación entre la conductividad de la película y los parámetros mostrados en la Tabla 7.1 para el caso de películas ultradelgadas[2]. Vimos que para un exponente de rugosidad constante (en nuestro caso, aproximadamente 0.94), a menor largo de correlación, menor conductividad. Entonces, vemos que al oxidar el cobre disminuye el largo de correlación, por lo tanto, también se espera una disminución en la conductividad de la muestra.

7.2. Espectroscopía de efecto túnel

En adición a la microscopía de efecto túnel, se analizó en cada condición de oxidación la superficie del cobre mediante espectroscopía de efecto túnel. Estos resultados fueron analizados con el programa WSxM, promediando los valores de I vs V de 10 distintas áreas planas de la muestra, para cada estado de la muestra estudiada. De esta forma, se obtuvieron los gráficos de la Figura 7.5. De estos gráficos se adquirieron para cada condición de oxidación las curvas de dI/dV vs V ilustradas en la Figura 7.6. Adicionalmente, la versión normalizada de estos últimos gráficos se ilustra en la Figura 7.7, o sea, las curvas $(dI/dV)/(I/V)$ vs V .

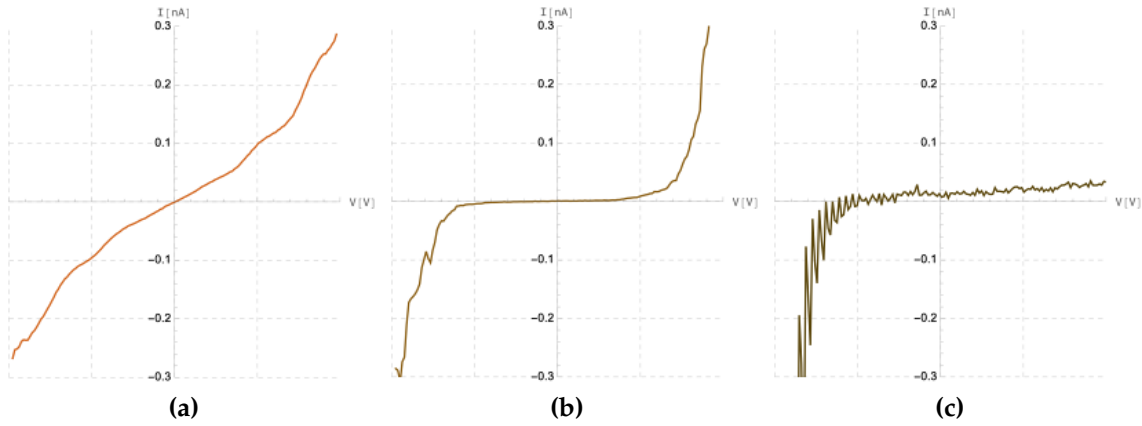


Figura 7.5: Gráficos de I vs V obtenidos mediante STS de película de cobre (a) sin oxidar (b) oxidado por 3 minutos a $10^{-3}[Pa]$ (c) oxidado nuevamente por 3 minutos a $10^{-1}[Pa]$.

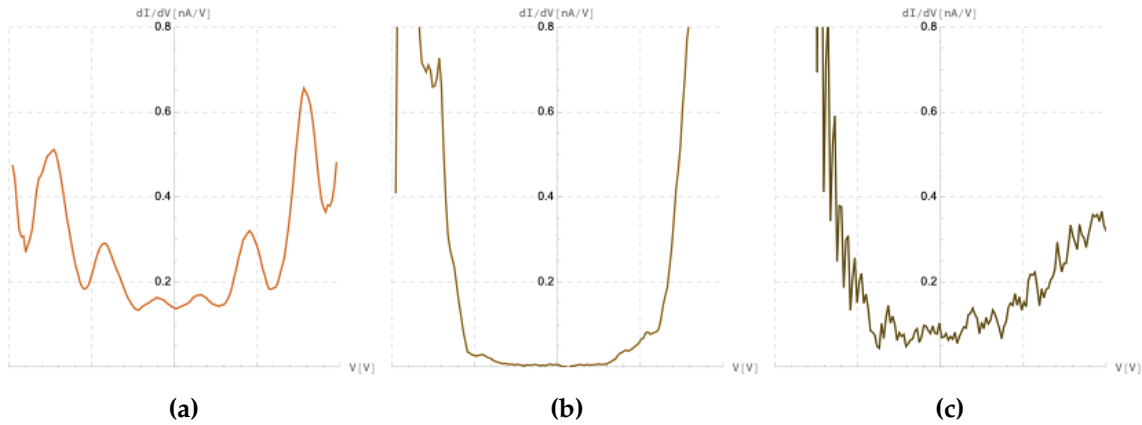


Figura 7.6: Gráficos dI/dV vs V obtenidos mediante STS de película de cobre (a) sin oxidar (b) oxidado por 3 minutos a $10^{-3}[Pa]$ (c) oxidado nuevamente por 3 minutos a $10^{-1}[Pa]$.

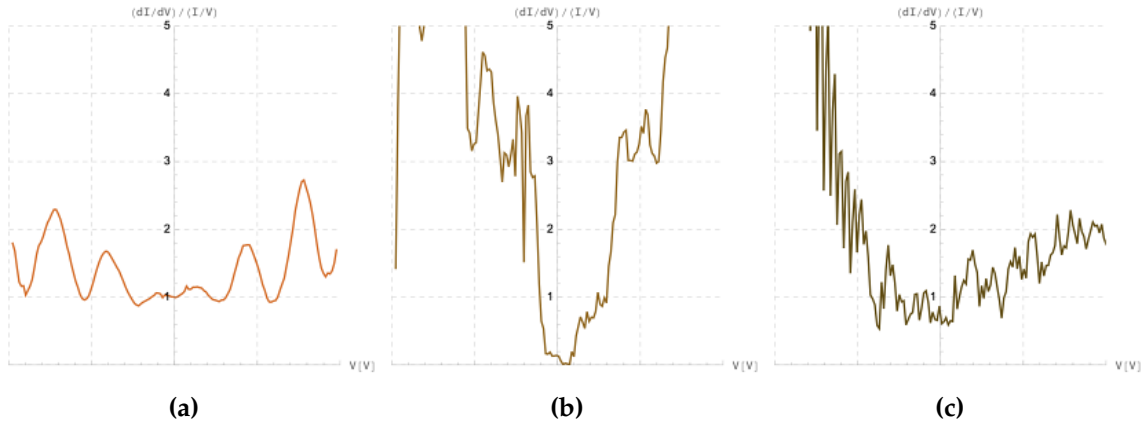


Figura 7.7: Gráficos $(dI/dV)/(I/V)$ vs V obtenidos mediante STS de película de cobre **(a)** sin oxidar **(b)** oxidado por 3 minutos a $10^{-3}[Pa]$ **(c)** oxidado nuevamente por 3 minutos a $10^{-1}[Pa]$.

Se evidencia un cambio significativo en la curva de los tres tipos de gráficos, el aspecto de los gráficos de la película de cobre sin oxidar concuerdan con las características de las curvas para muestras metálicas según los gráficos de la Figura 1.13. De esta misma tabla podemos deducir que después de la primera vez que se oxida la película, esta asemeja su comportamiento a una muestra semiconductora, donde claramente se puede apreciar un gap de energía. Posterior a la última oxidación de la muestra, se observa un comportamiento muy errático de las curvas, esto puede deberse a que el gap de energía es cada vez más grande, por lo que se dificulta la toma de datos.

Es sabido que el cobre no es particularmente sensible a cambios a bajas presiones de O_2 a temperatura ambiente, aún así, estas significativas modificaciones de las propiedades eléctricas de la película se pueden explicar considerando que al exponer al cobre a condiciones ambientales, lo exponemos a la presencia de diversos gases, como es el nitrógeno, el vapor de agua, el argón, entre otros. El vapor de agua en particular, tiene un gran efecto en la superficie de la muestra, debido a que su presencia puede generar irregularidades significativas [4]. Por este motivo, este efecto causado por la adhesión de vapor de agua en la muestra pueden explicar por qué cada vez es más complicada la obtención de gráficos y el estudio de la película.

8. Conclusiones

La película de cobre fue fabricada exitosamente mediante el método PVD, esta muestra reacciona a bajas presiones a temperatura ambiente, cambiando significativamente la morfología de su superficie, pese a que el cobre no es sensible a presiones de oxígeno del orden trabajado. Este cambio en la superficie de la película es perceptible tanto a simple vista, como al analizarla con la función de correlación de diferencia de altura y mediante espectroscopía de efecto túnel.

Visualmente, se observa que el tamaño de los granos disminuye levemente a medida de que aumentan las irregularidades de la superficie de la película. Este último comportamiento es propio de la deposición física del agua en el cobre al ser expuesto a la oxidación húmeda. Al utilizar la función de correlación de diferencia de altura, se pudo evidenciar cuantitativamente el cambio con respecto a las variables δ y ζ , lo que se traduce en un aumento de la rugosidad de la muestra, y una disminución de la relación entre alturas de distintos puntos de la película. Posterior al análisis con espectroscopía de efecto túnel, se concluye un cambio importante en la densidad local de estados de la película, y por lo tanto, en las propiedades electrónicas de la muestra al ser expuesta a condiciones de baja presión.

Todo lo anterior lleva a la conclusión que la superficie del cobre es bastante sensible a presiones de aire menores a $10^{-1}[Pa]$ a temperatura ambiente, manifestando cambios significativos en la morfología de su superficie y en sus propiedades eléctricas al ser expuesta al proceso de oxidación. Estos efectos fueron exitosamente cuantificados mediante microscopía de efecto túnel.

8.1. Proyecciones

En este trabajo se estudió el efecto de la oxidación en la topografía de la superficie de películas de cobre, esto a presiones de aire de $10^{-3}[Pa]$ y $10^{-1}[Pa]$ a temperatura ambiente. Puede ser interesante en investigaciones futuras analizar el efecto de este proceso a mayores presiones, además del estudio de la oxidación en seco del cobre (o sea, exponiéndolo solamente a O_2).

Bibliografía

- [1] Björn Maack and Niklas Nilius. Oxidation of polycrystalline copper films – Pressure and temperature dependence. *Thin Solid Films*, 651:24–30, 4 2018. doi: 10.1016/j.tsf.2018.02.007. URL <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.02.007>.
- [2] G. Palasantzas and J. Barnaś. Surface-roughness fractality effects in electrical conductivity of single metallic and semiconducting films. *Physical review*, 56 (12):7726–7731, 9 1997. doi: 10.1103/physrevb.56.7726. URL <https://doi.org/10.1103/physrevb.56.7726>.
- [3] Yunlong Wang, Chaoran Li, Yaguang Zhu, J. Anibal Boscoboinik, and Guangwen Zhou. Insight into the phase transformation pathways of copper oxidation: from oxygen chemisorption on the clean surface to multilayer bulk oxide growth. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(46):26519–26527, 10 2018. doi: 10.1021/acs.jpcc.8b09145. URL <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09145>.
- [4] Young Jae Kim, Daeho Kim, Yongman Kim, Yong-Chan Jeong, Beomgyun Jeong, and Jeong Young Park. Effect of water vapor on oxidation processes of the CU(111) surface and sublayer. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(1):810, 1 2023. doi: 10.3390/ijms24010810. URL <https://doi.org/10.3390/ijms24010810>.
- [5] Pfeiffer Vacuum. *The Vacuum Technology Book Volume II*. 2013.
- [6] Hobson and Redhead, *Can. J. Phys.* 36 (1958) p. 271.
- [7] Leonardo Vergara. *Oxidos de cromo y cobre: transporte eléctrico y su comportamiento como sensores de gas etanol*. PhD thesis, Universidad Técnica Federico Santa María, 2023.
- [8] K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov, and M. Katayama. *Surface science*. Springer Science Business Media, 3 2013.
- [9] Nue Unique. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy.
- [10] J. Bardeen. Tunnelling from a many particle point of view. *Physical Review Letters*, 1961.
- [11] Cristina Diez Suárez. Microscopía túnel de barrido para el estudio de espines magnéticos en superficies. 2018. URL <http://hdl.handle.net/10261/223896>.
- [12] A.-L. Barabási and H. E. Stanley. *Fractal concepts in surface growth*. Cambridge University Press, 4 1995.
- [13] Zhi Hui Liu, N. M. D. Brown, and A McKinley. Evaluation of the growth behaviour of gold film surfaces evaporation-deposited on MICA under different conditions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(1):59–71, 1 1997. doi: 10.1088/0953-8984/9/1/009. URL <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/1/009>.

- [14] Roberto Carlos Salvarezza, Luís Vázquez, P. Herrasti, P. Ocón, J. M. Vara, and Alejandro Jorge Arvía. Self-Affine fractal Vapour-Deposited gold surfaces characterization by scanning tunnelling microscopy. *Europhysics Letters*, 20(8): 727–732, 12 1992. doi: 10.1209/0295-5075/20/8/011. URL <https://doi.org/10.1209/0295-5075/20/8/011>.
- [15] Luís Vázquez, Roberto Carlos Salvarezza, P. Herrasti, P. Ocón, J. M. Vara, and Alejandro Jorge Arvía. STM study of fractal scaling in evaporated gold films. *Applied Surface Science*, 70-71:413–417, 6 1993. doi: 10.1016/0169-4332(93)90467-p. URL [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(93\)90467-p](https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90467-p).
- [16] G. Palasantzas and J. Krim. Effect of the form of the height-height correlation function on diffuse x-ray scattering from a self-affine surface. URL <https://doi.org/10.1103/physrevb.48.2873>.
- [17] Yeliz Unutulmazsoy, Claudia Cancellieri, Mirco Chiodi, Sebastian Siol, Luchan Lin, and Lars P. H. Jeurgens. In situ oxidation studies of Cu thin films: Growth kinetics and oxide phase evolution. *Journal of Applied Physics*, 127(6), 2 2020. doi: 10.1063/1.5131516. URL <https://doi.org/10.1063/1.5131516>.
- [18] Professor K.S. K.S Sree Harsha. *Principles of vapor deposition of thin films*. Elsevier, 12 2005.
- [19] Francisca Marín. Percolación eléctrica y oxidación en películas ultradelgadas de cobre.
- [20] Susumu Yamamoto, Klas Andersson, Hendrik Bluhm, Guido Ketteler, David E. Starr, Theanne Schiros, Hirohito Ogasawara, Lars G. M. Pettersson, Miquel Salmerón, and Anders Nilsson. Hydroxyl-Induced wetting of metals by water at Near-Ambient Conditions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(22): 7848–7850, 5 2007. doi: 10.1021/jp0731654. URL <https://doi.org/10.1021/jp0731654>.
- [21] Ignacio Horcas, Robert Fernandez, José M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, Júlío Gómez-Herrero, and A. M. Baró. WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, 78 (1), 1 2007. doi: 10.1063/1.2432410. URL <https://doi.org/10.1063/1.2432410>.
- [22] Claudio Gonzáles Fuentes. Resistividad de películas delgadas de oro depositadas sobre mica, inducida por scattering del electrón con una superficie auto-afín.
- [23] Wolfram research, inc., mathematica, version 13.3, champaign, il (2023).