



**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS
DEPARTAMENTO DE FISICA**

**RESISTIVIDAD DE PELÍCULAS DELAGDAS DE ORO DEPOSITADAS SOBRE
MICA, INDUCIDA POR SCATTERING DEL ELECTRÓN CON UNA
SUPERFICIE AUTOAFÍN**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN
CIENCIAS MENCIÓN EN FÍSICA**

CLAUDIO ALEJANDRO GONZÁLEZ FUENTES

**PROFESOR GUIA:
RAÚL MUÑOZ ALVARADO**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
JUDIT LISONI REYES
LUIS MORAGA JARAMILLO
ENRIQUE MUÑOZ TAVERA**

**SANTIAGO DE CHILE
ENERO 2012**

RESUMEN

Se presentan dos trabajos independientes desarrollados en paralelo, el primero corresponde al cuerpo de la memoria, dirigido por el profesor Raúl Muñoz A. El segundo se expone en el apéndice A, dirigido por la profesora Judit Lisoni R.

En el trabajo principal se presenta una comparación rigurosa entre datos de resistividad eléctrica y predicciones teóricas que incluyen el modelo de Palasantzas y el modelo mSXW-fractal, que predicen la resistividad generada por la dispersión electrón-superficie en películas delgadas de oro, sin usar parámetros ajustables, cuando la rugosidad superficial obedece una ley de escalamiento fractal. Encontramos que ambas teorías conducen a una descripción aproximada de la dependencia en temperatura de la resistividad. Sin embargo la descripción del transporte de carga basada en el escalamiento fractal parece sobre-simplificada y el aumento de resistividad proveniente de la dispersión electrón-superficie no se condice con otros resultados experimentales.

Si las muestras están constituidas por granos tales que el diámetro promedio D es mayor a $l_0(300)$, el camino libre medio electrónico en el cristal de oro a 300 K, entonces el aumento en la resistividad predicho es menor al 5%. Esto parece inconsistente con resultados publicados de efectos magnetomórficos en este tipo de muestras, que demuestran que la dispersión electrón-superficie es el mecanismo dominante a 4 K. Por el contrario si las muestras están constituidas por granos cuyo D es menor a $l_0(300)$, entonces el mecanismo de dispersión electrónica dominante no es la colisión electrón-superficie sino la colisión electrón-borde de grano, que no está incluida en ninguna de las dos teorías.

En el apéndice A se presenta un estudio de la cinética de oxidación a temperatura ambiente (TA) de películas delgadas de níquel de 5 nm y 10 nm de espesor. El proceso de oxidación fue monitoreado en el tiempo usando dos metodologías: (a) in-situ por medio de mediciones eléctricas y (b) ex-situ utilizando los espectros obtenidos de fotoelectrones inducidos por rayos X resueltos en ángulo (AR-XPS). Se generaron métodos para calcular la ganancia de oxígeno en función del tiempo. Se determinó que la ganancia en peso w_g crece con el tiempo siguiendo una ley de potencias: $w_g \propto t^\alpha$, siendo $\alpha=0.17 \pm 0.05$. Este valor difiere notoriamente del va-

lor del bulto que presenta un comportamiento logarítmico a TA ó de $\alpha = 0.5$ para temperaturas mayores que 400 °C. Desde el punto de vista de composición, XPS mostró que a tiempos muy cortos de exposición al aire, i.e. < 1 h, el estado de oxidación predominante es Ni^{2+} ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ y NiO). A tiempos largos de exposición, i.e. $\gg 1$ h, van apareciendo compuestos con estado de oxidación Ni^{3+} y el NiO desaparece. Gracias a este trabajo pudimos implementar exitosamente dos metodologías experimentales (mediciones de resistencia combinadas con resultados de XPS) que ayudan a determinar la cinética de oxidación de materiales en forma indirecta. Estas dos técnicas no se habían implementado hasta ahora en nuestro laboratorio y los reportes en la literatura son escasos.

Índice

1. Introducción	2
1.1. Fractalidad y Autoafinidad	3
1.2. Objetivos	4
2. Conceptos fractales aplicables al crecimiento de superficies	5
2.1. Autosimilitud, autoafinidad y fractalidad	5
2.2. Conceptos fractales en la topografía de superficies	6
2.3. Funciones de correlación	7
2.4. Cálculo de $g(R)$ para una imagen obtenida por STM	9
3. Influencia de la rugosidad superficial en el transporte de carga	11
3.1. Aspectos generales	11
3.2. Teoría de Palasantzas y Barnás	12
3.3. Teoría Modificada de Sheng, Xing y Wang Fractal	14
3.4. Otras teorías cuánticas de transporte	15
4. Resultados y Análisis	17
4.1. Caracterización de la superficie	17
4.1.1. Origen de las imágenes	17
4.1.2. Aplicación de sustracción planar	20
4.1.3. Selección de la escala para medir $g(R)$	21
4.1.4. Ajustes y determinación de H , δ y ξ	22
4.2. Caracterización eléctrica	24

	III
4.2.1. Determinación del camino libre medio en el bulto	24
4.2.2. Resistividad como función de la temperatura y aumento de resistividad	26
5. Discusión	29
5.1. Caracterización de la superficie	29
5.2. Caracterización eléctrica	30
6. Conclusiones	34
A. Cinética de oxidación de películas delgadas de níquel	35
A.1. Introducción	35
A.2. Montaje experimental	36
A.2.1. Preparación de muestras	36
A.2.2. Caracterizaciones	36
A.3. Resultados	39
A.4. Análisis	42
A.4.1. Evolución temporal de la composición química de la superficie	42
A.4.2. Composición química versus profundidad	42
A.4.3. Cinética de oxidación	42
A.5. Conclusiones	45
B. Código de los programas desarrollados	46
B.1. Obtención de los parámetros H , δ y ξ	46
B.1.1. Código para calcular la función $g(R)$	46
B.1.2. Código para ajustar los parámetros H , δ y ξ	46
B.2. Cálculo de la resistividad en función de la temperatura	47
B.2.1. Constantes	47
B.2.2. Resistividad como función de la temperatura según el modelo de Bloch-Gruneissen	48

B.2.3. Disminución de la conductividad en función de l_0 en el modelo mSXW-fractal	48
B.2.4. Disminución de la conductividad en función de l_0 en el modelo PB . .	49
B.2.5. Disminución de la conductividad en función de l_0 en el modelo TA . .	51
B.2.6. Disminución de la conductividad en función de l_0 en el modelo TJM . .	51
B.2.7. Método iterativo para encontrar ρ_R a 4K	52
C. Journal of Applied Physics 110, 023710 (2011)	53

Índice de figuras

1.1. Mecanismos de dispersión electrónica en una estructura metálica [1]	3
2.1. Ejemplos de autosimilitud exacta(a), cuasi-autosimilitud (b) y autosimilitud estadística(c)	5
2.2. Gráfico característico del escalamiento de la rugosidad local w , versus el ancho de ventana l , de la superficie de una película metálica delgada	7
2.3. Gráfico característico de la función de correlación de diferencia de alturas g , versus la distancia R , de la superficie de una película metálica delgada	9
2.4. Cálculo numérico de $g(R)$ a partir de una imagen registrada por STM	10
4.1. Imágenes registradas por STM, representativas de los dos grupos de muestras utilizadas para el análisis: (a) fabricadas con temperatura de sustrato a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ y posterior recocido a $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora (grano grande) y (b) fabricadas con temperatura de sustrato a $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ (grano pequeño)	18
4.2. Imagen al azar de la muestra S1 en escala de $1000\times 1000\text{ nm}$	20
4.3. Medición de $g(R)$ en imágenes de distinta escala L , sobre la misma muestra (S2)	21
4.4. Función $g(R)$ para cada una de las muestras analizadas: valor calculado (círculos rojos) y ajuste (línea negra continua). En cada gráfico aparece inserto una tabla con los valores de los parámetros del ajuste	23
4.5. Resistividad y aumento de resistividad como función de la temperatura, en las muestras de grano grande ($T_s=180\text{ }^{\circ}\text{C}$)	27
4.6. Resistividad y aumento de de resistividad como función de la temperatura, en las muestras de grano pequeño ($T_s=-170\text{ }^{\circ}\text{C}$)	28

A.1. XPS/AR-XPS	38
A.2. Variación de las zonas espectrales O1s y Ni2p _{3/2} a diferentes tiempos de exposición al ambiente, medidas por XPS. Los espectros fueron tomados a un ángulo fijo $\theta = 55^\circ$ respecto a la superficie. La película de níquel fue de 5nm de espesor	40
A.3. Espectro XPS de una película de níquel de 10 nm de espesor, medida a dos ángulos θ del detector respecto a la superficie. La muestra fue expuesta durante 10 horas al ambiente	41
A.4. Resistencia eléctrica versus tiempo de exposición al ambiente, en una película de níquel de 5nm de espesor	41
A.5. Proporción de las concentraciones de O y Ni en el tiempo inferido de las mediciones por XPS en una película de níquel de 10 nm de espesor	44

Índice de tablas

4.1. Detalle de las muestras e imágenes utilizadas	19
4.2. <i>Tabla resumen de la caracterización morfológica de las muestras</i>	24
4.3. <i>Tabla resumen de las predicciones de los modelos de transporte</i>	26
A.1. Energías de ligazón medidas por XPS de los principales compuestos que forman el níquel con el oxígeno. Los datos han sido reportados en las referencias mencionadas en la última columna	37

Capítulo 1

Introducción

Un problema en la física del estado sólido, que ha sido motivo de investigación por más de un siglo, es como la superficie de una estructura nanométrica afecta el transporte eléctrico, cuando una o mas dimensiones de la estructura son comparables o menores que el camino libre medio de los portadores de carga en el bulto [2]. La importancia técnica de este problema se ve reflejada en la gran cantidad de publicaciones en los últimos años referentes a este tema [3–9]. Sin embargo la comprensión de los efectos de tamaño en películas metálicas delgadas es todavía fragmentaria e incompleta.

En un metal la resistividad eléctrica se debe a la contribución de múltiples mecanismos de colisión: colisiones electrón-fonón, electrón-superficie, electrón-borde de grano y electrón-impurezas (figura 1.1).

La identificación de los diferentes mecanismos de dispersión electrónica en una película metálica delgada, es un problema complejo, tal identificación rara vez puede ser obtenida midiendo simplemente la resistividad de la película. No obstante, gracias al trabajo desarrollado durante los últimos 10 años por el grupo de investigación de películas delgadas del departamento de física de la FCFM, se ha conseguido desarrollar técnicas para fabricar películas metálicas de oro en donde el mecanismo dominante es la colisión electrón-superficie a 4K.

Lo anterior, junto con la posibilidad de medir la superficie de películas metálicas a resoluciones menores que 1 nm, mediante la microscopía de efecto túnel, ha abierto la posibilidad de poner a prueba, por primera vez, la capacidad predictiva de distintos modelos teóricos de transporte eléctrico, sin recurrir a parámetros ajustables. En esta memoria se pondrán a prueba dos

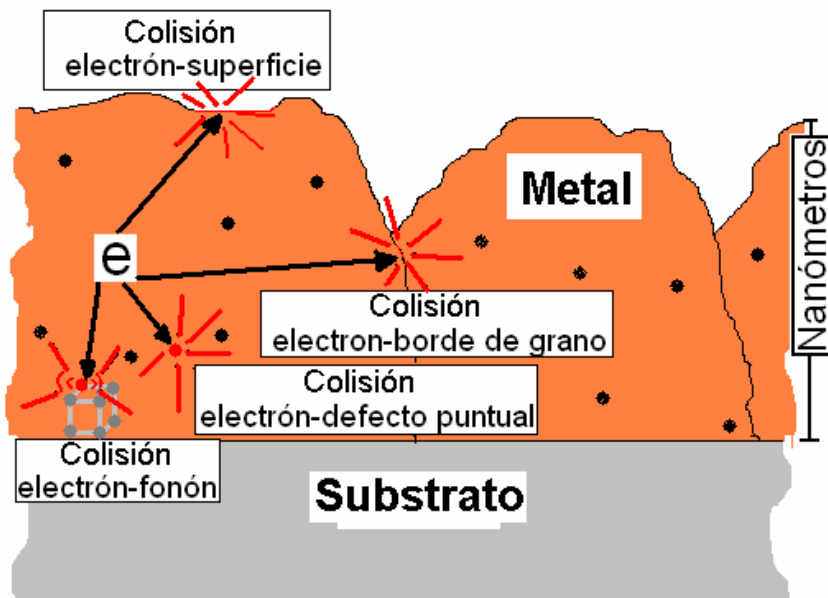


Figura 1.1: Mecanismos de dispersión electrónica en una estructura metálica [1]

modelos que contienen una descripción fractal de la superficie: la teoría modificada de Sheng, Xing y Wang en versión fractal [10], en adelante abreviada como **mSXW-fractal**, y la aplicación del modelo de Calecki [11], a películas con rugosidad superficial auto-afín, publicada por Palasantzas y Barnas [12], en adelante llamada **PB**.

1.1. Fractalidad y Autoafinidad

La superficie de una película metálica delgada evaporada sobre un sustrato, presenta una aleatoriedad intrínseca, sin embargo, dentro de esta aleatoriedad se preservan ciertas propiedades estadísticas bajo un cambio en la escala de observación, este grado de autosimilitud se llama auto-afinidad. La auto-afinidad es un tipo de fractalidad débil llamado fractalidad estadística. Cerca de 20 años atrás fue publicada la hipótesis de que superficies crecidas por deposición atómica, obedecían este comportamiento [13, 14].

Mediciones de la topografía superficial de películas delgadas de oro sobre mica, empleando microscopía de fuerza atómica (AFM) [15] y microscopía de efecto túnel (STM) [16, 17], confirmaron esta hipótesis en el caso del oro. Esto estimuló esfuerzos teóricos que generaron 2

teorías que predicen el incremento de la resistividad generado por la dispersión del electrón con una superficie rugosa fractal: mSXW-fractal y PB. Las predicciones basadas en estas teorías no han sido comparadas con datos de resistividad eléctrica de películas delgadas.

1.2. Objetivos

En esta memoria, se presentará una comparación rigurosa entre la resistividad medida en películas delgadas de oro depositadas sobre mica en alto vacío, cuya superficie puede ser descrita como fractal auto-afín, con las predicciones basadas en las dos teorías disponibles: mSXW-fractal y PB. Se implementará un método para obtener los parámetros H : el índice de Hausdorff, δ : la rugosidad de saturación y ξ : la longitud de correlación lateral a partir de imágenes obtenidas por microscopía de efecto túnel (STM por sus siglas en inglés) de películas delgadas de oro evaporadas sobre un sustrato de mica. El significado de estos parámetros se explicará en el capítulo 2.

Se utilizarán medidas de resistividad eléctrica de las películas como función de la temperatura entre 4 y 300 K y se compararán los resultados con las predicciones de las teorías en cuestión.

Capítulo 2

Conceptos fractales aplicables al crecimiento de superficies

2.1. Autosimilitud, autoafinidad y fractalidad

Un fractal es un objeto geométrico o rugoso que, bajo un cambio en la escala de observación, es una copia de si mismo. Existen distintos grados de autosimilitud, como ejemplifica en la figura 2.1.

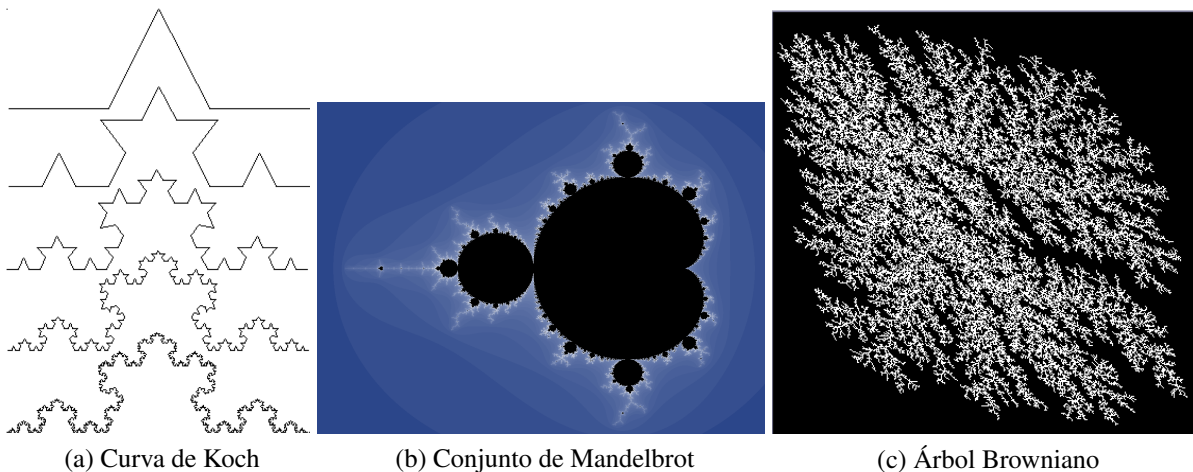


Figura 2.1: Ejemplos de autosimilitud exacta(a), cuasi-autosimilitud (b) y autosimilitud estadística(c)

En la naturaleza aparecen a menudo objetos que presentan una aleatoriedad inherente y que sin ser exactamente autosimilares, preservan propiedades estadísticas bajo un cambio en la escala de observación, como por ejemplo la costa de un continente o la superficie de las mon-

tañas. Estos casos corresponden a un caso débil de fractalidad llamada fractalidad estadística o aleatoria. Las estructuras que preservan propiedades estadísticas similares bajo un reescalamiento de las dimensiones de observación, son llamadas estructuras auto-afines y son un tipo de fractal estadístico [18]. Durante los 90 se descubrió que la superficie de películas metálicas evaporadas sobre un sustrato seguían este comportamiento. Medidas de la rugosidad superficial de películas de oro evaporado sobre sustratos de mica empleando microscopía de Fuerza Atómica (AFM) [15], y de películas de oro evaporado sobre sustratos de vidrio realizada con microscopía de Efecto Túnel [16, 17], confirmaron estas hipótesis en el caso de películas de oro. En la siguiente sección se explican las propiedades estadísticas que caracterizan a este tipo superficies.

2.2. Conceptos fractales en la topografía de superficies

Supongamos que medimos la altura de la superficie de una película $h(x, y)$, respecto del plano inferior que la limita, en una zona cuadrangular de ancho l escogida al azar. Definimos la altura promedio como:

$$\bar{h}(l) = \frac{1}{l^2} \int_{x_0}^{x_0+l} \int_{y_0}^{y_0+l} h(x, y) dx dy \quad (2.1)$$

Definimos la rugosidad local w en dicha zona como

$$w(l) = \sqrt{\frac{1}{l^2} \int_{x_0}^{x_0+l} \int_{y_0}^{y_0+l} (h(x, y) - \bar{h}(l))^2 dx dy} \quad (2.2)$$

En una superficie fractal auto-afín, si midiéramos w sobre muchas zonas de distinto ancho l escogidas al azar, encontraríamos que en promedio se cumple

$$w(l) = kl^H \quad (2.3)$$

Con k una constante arbitraria y H el exponente fractal. La ley de escalamiento 2.3 no se cumple para cualquier l sino que llegado cierto l_c crítico, el comportamiento fractal desaparece, y w deja de crecer. A ese largo l_c característico se le llama longitud de correlación y se denota por ξ .

$$\xi \sim l_c \quad (2.4)$$

La rugosidad local para $l \gg \xi$ tiende a una constante que llamamos rugosidad de saturación δ

$$w(l \gg \xi) \rightarrow \delta \quad (2.5)$$

Así como el valor de $w(l)$ deja de variar para $l \gg \xi$, el valor de $\bar{h}(l)$ también deja de variar: $\bar{h}(l \gg \xi) \rightarrow h_p$, donde h_p es la altura promedio. Por comodidad desde ahora en adelante escogeremos h_p como la altura base para medir $h(x, y)$. El valor de la función $w(l)$ y las propiedades de escalamiento no cambian con esta elección.

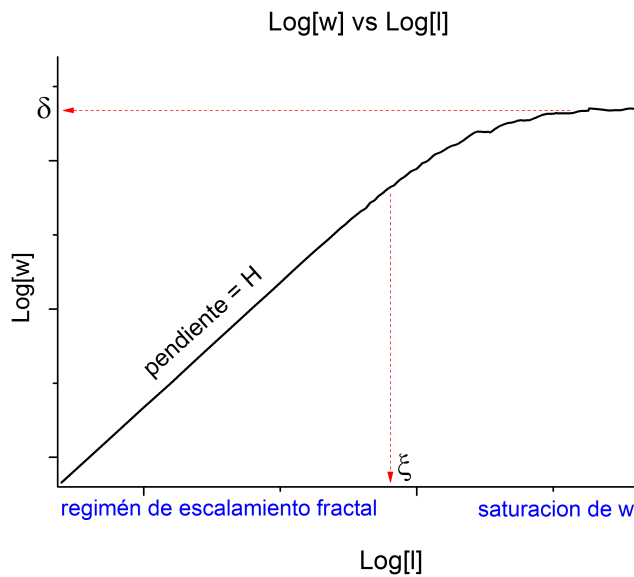


Figura 2.2: Gráfico característico del escalamiento de la rugosidad local w , versus el ancho de ventana l , de la superficie de una película metálica delgada

2.3. Funciones de correlación

Existe una función que presenta las mismas propiedades de escalamiento que $w(l)$ [18]: la **función de correlación de diferencia de alturas** dada por

$$g(R) = \langle (h(\mathbf{x}) - h(\mathbf{x}'))^2 \rangle \quad \text{con} \quad R = |\mathbf{x} - \mathbf{x}'| \quad (2.6)$$

Donde $\langle \rangle$ denota el promedio sobre muchos pares de puntos \mathbf{x}, \mathbf{x}' escogidos de forma aleatoria sobre la superficie. Si intercambiamos l por R , su comportamiento es muy similar a $w(l)$

$$g(R) \propto R^{2H} \quad \text{para} \quad R \ll \xi \quad (2.7)$$

También ocurre que

$$g(R) \sim 2\delta^2 \quad \text{para } R \gg \xi \quad (2.8)$$

Esta propiedad se deduce de su definición en 2.6 . En resumen $g(R)$ es una función tan útil como $w(l)$ para analizar el escalamiento fractal en superficies. La importancia de este hecho es que esta función tiene una relación muy sencilla con la **función de correlación de alturas** $ACF(R)$ definida por

$$ACF(R) = \langle (h(\mathbf{x})h(\mathbf{x}')) \rangle \quad \text{con } R = |\mathbf{x} - \mathbf{x}'| \quad (2.9)$$

El conocimiento de la función $ACF(R)$ (también llamada función de auto-correlación de alturas en otros trabajos), ha sido muy importante en diversos modelos de transporte eléctrico en películas delgadas [10–12, 19–22]. La relación entre $ACF(R)$ y $g(R)$ es

$$g(R) = 2\delta^2 - 2ACF(R) \quad (2.10)$$

Este hecho permitió a Palasantzas en 1997 [12], aprovechar el conocimiento de la auto-afinidad superficial de películas metálicas delgadas para incorporarlo a modelos de transporte eléctrico. Palasantzas propuso una función $g(R)$ única que satisface las propiedades 2.7 y 2.8

$$g(R) = 2\delta^2 \left(1 - \exp \left[- \left(\frac{R}{\xi} \right)^{2H} \right] \right) \quad (2.11)$$

Entonces $ACF(R)$ pasa a ser

$$ACF(R) = \delta^2 \exp \left[- \left(\frac{R}{\xi} \right)^{2H} \right] \quad (2.12)$$

Notar que cuando $H = 1/2$, $ACF(R)$ pasa a ser una exponencial y cuando $H = 1$ pasa a ser una gaussiana. Antes del conocimiento de la fractalidad de las superficies, esas dos opciones fueron consideradas en algunos trabajos [11, 22]

Otro punto a destacar es que el modelo exige la simetría azimutal de $ACF(R)$, esta simetría ha sido verificada en películas delgadas de oro similares a las que se incluyen en este trabajo [23, 24].

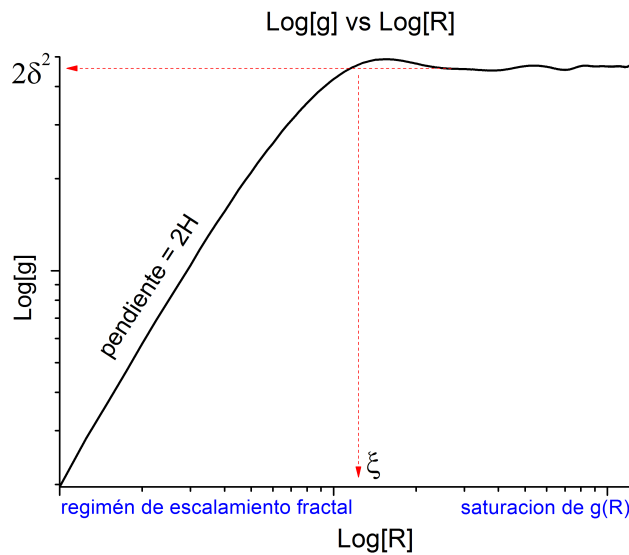


Figura 2.3: Gráfico característico de la función de correlación de diferencia de alturas g , versus la distancia R , de la superficie de una película metálica delgada

2.4. Cálculo de $g(R)$ para una imagen obtenida por STM

Se propone el siguiente método para calcular $g(R)$ a partir de una imagen STM, ilustrado en la figura 2.4

- Escoger de forma aleatoria un par de puntos (x_1, y_1) , (x_2, y_2) dentro de la imagen
- Calcular la distancia entre dichos puntos R
- Se calcula $g_i = (h(x_1, y_1) - h(x_2, y_2))^2$ y se crea el punto (R_i, g_i)
- Como R_i es igual para muchos pares de puntos, se promedia g sobre todos aquellos pares de puntos que estén a igual distancia.

- Con la serie de puntos (R_i, g_i) se crea la función de correlación de diferencia de alturas.

Por ejemplo en una imagen de 512×512 píxeles, es posible crear hasta $(512 \times 512)! / ((512 \times 512 - 1)! 2!) = 3.2 \times 10^{10}$ pares de puntos, sin embargo no es necesario todo el muestreo ya que con 10^9 pares de puntos elegidos, los valores ajustados de H , δ y ξ dejan de tener variaciones más allá de la centésima parte.

Finalmente los valores de δ , ξ , y H son obtenidos ajustando mediante mínimos cuadrados el conjunto de pares ordenados (R_i, g_i) con la descripción analítica 2.11.

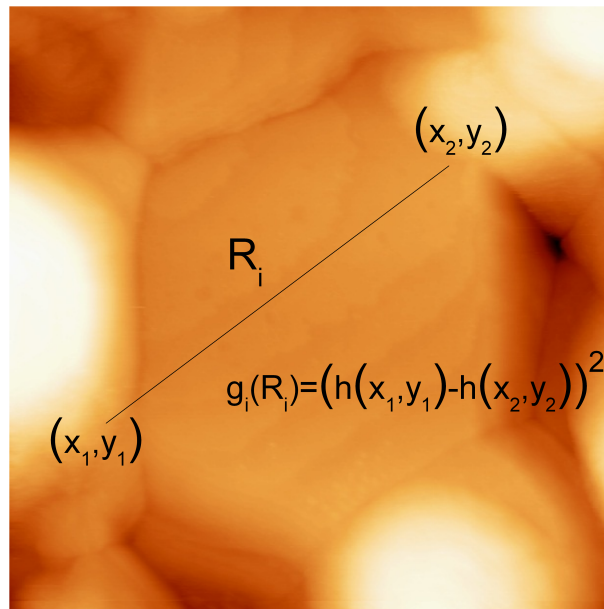


Figura 2.4: Cálculo numérico de $g(R)$ a partir de una imagen registrada por STM

Capítulo 3

Influencia de la rugosidad superficial en el transporte de carga

3.1. Aspectos generales

Como los parámetros δ , ξ y H no son ajustables sino que son medidos mediante experimentos independientes, la pregunta que aparece naturalmente es como estos parámetros deben utilizarse para analizar los datos de resistividad de las películas.

Las teorías de resistividad existentes en general describen el efecto de la superficie mediante una función $f(\delta, \xi, H : t, l_0)$ que corresponde al cociente entre σ , la conductividad incluyendo la influencia de la superficie y σ_0 , la conductividad del bulto, es decir la conductividad que se observaría en una muestra cristalina del mismo espesor, limitada por superficies atómicamente planas.

$$\sigma/\sigma_0 = f(\delta, \xi, H : t, l_0) \quad (3.1)$$

Aquí t representa al espesor y l_0 al camino libre medio en el bulto (directamente relacionado con σ_0), es decir si no existiera influencia de la superficie. En general f siempre tiene un valor menor que 1 y es menor a medida que aumenta δ , l_0 y disminuye t . Todos los parámetros que contiene f son obtenidos experimentalmente y no existen parámetros ajustables salvo l_0 , el cual no se puede medir ya que es imposible "desconectar" el efecto de la superficie de la película en un experimento. Para resolver este inconveniente, durante mucho tiempo se ha utilizado la suposición de que l_0 es igual para todas las muestras preparadas bajo condiciones similares. Aquí no utilizamos dicha suposición sino que determinamos l_0 en cada película.

Cabe notar que en todos los modelos la resistividad generada por la dispersión electrón-superficie actuando en conjunto con la resistividad generada por la dispersión electrón-impureza, NO es la suma de las resistividades generadas por cada uno de los mecanismos de dispersión actuando solos. Por ende la regla de Mathiessen es violada. En trabajos anteriores se muestra que los modelos conducen a violaciones considerables de la regla de Mathiessen a 4 K producto de la interferencia entre ambos mecanismos de dispersión [10].

3.2. Teoría de Palasantzas y Barnás

La teoría de Palasantzas y Barnás [12] describe la dispersión electrón-superficie rugosa basado en el modelo publicado por Calecki [11]. Este modelo proviene de una descripción semi-clásica del movimiento de los electrones basado en la ecuación de transporte de Boltzman, en adelante BTE.

A grandes rasgos, se propone que la dispersión electrón-superficie en el metal induce un aumento de la resistividad eléctrica y una mezcla de sub-bandas. La mezcla de sub-bandas esta caracterizada por una matriz de colisión $T(\epsilon)$ definida por

$$T(\epsilon) = F(\epsilon)C(\epsilon)^{-1}$$

con

$$F_{\nu\nu'}(\epsilon) = \frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \delta_{\nu\nu'} k_\nu^2$$

la conductividad se obtiene de:

$$\sigma = \sum_{\nu'} \sum_{\nu} \frac{\nu_\nu q_e^2}{m_e} T(\epsilon)_{\nu\nu'}$$

con

$$n_\nu = \frac{n_e}{\nu_F} + \frac{\pi}{2t^3} \frac{(\nu_F+1)(2\nu_F+1)}{6} - \frac{\pi}{2t^3} \nu^2$$

$$\nu_F = \text{Int} \left[\frac{tk_F}{\pi} \right]$$

Donde q_e , m_e , k_F y v_F son la carga del electrón, la masa del electrón, el vector de onda de Fermi y la velocidad de Fermi respectivamente. En resumen la matriz T ocupa un lugar análogo al tiempo de colisión clásico en el modelo de Drude. Posteriores modificaciones al modelo [25, 26] incorporaron los mecanismos de dispersión presentes en el bulto: la dispersión electrón-impureza y la dispersión electrón-fonón, estos mecanismos, a diferencia de la dispersión electrón superficie, no inducen mezcla de sub-bandas. El resultado de incluir todos estos mecanismos se resume en una matriz C de la forma

$$C_{v'v} = \delta_{v'v} k_v^2 \frac{(1 + 2v_F)}{4\hbar l_0 t} + \frac{\pi^2 \delta^2 \xi^2}{4\hbar t^6} \left[\delta_{v'v} v^2 k_v^2 \sum_{\mu=1}^{v_F} \mu^2 I_{\mu v} - v^2 v'^2 k_v k_{v'} J_{v'v} \right] \quad (3.2)$$

con

$$k_v = \sqrt{k_F^2 - \left(\frac{\pi v}{t}\right)^2}$$

El término a la izquierda de 3.2 corresponde a una matriz diagonal dependiente de l_0 y es la que incluye dentro del formalismo el resto de los mecanismos de dispersión que actúan en el bulto. El término derecho corresponde a una matriz con elementos fuera de la diagonal y es la que caracteriza la mezcla de sub-bandas, inducida por la superficie. Si su contribución es importante respecto a la matriz que caracteriza la dispersión electrónica en el bulto, puede conducir a violaciones considerables de la regla de Mathiessen. Los coeficientes $I_{v'v}$ y $J_{v'v}$ están relacionados con la función de correlación de alturas $ACF(R)$ de la siguiente forma:

$$I_{v'v} = \int_0^{2\pi} F \left(\xi \sqrt{k_{v'F}^2 + k_{vF}^2 - 2k_{v'F}k_{vF} \cos \alpha} \right) d\alpha \quad (3.3)$$

$$J_{v'v} = \int_0^{2\pi} F \left(\xi \sqrt{k_{v'F}^2 + k_{vF}^2 - 2k_{v'F}k_{vF} \cos \alpha} \right) \cos \alpha d\alpha \quad (3.4)$$

F denota la transformada de Fourier de la función de correlación de alturas $ACF(R)$. Palazantzas [14] propuso utilizar la aproximación:

$$F(k) = \frac{2\pi \delta^2 \xi^2}{(1 + ak^2 \xi^2)^{1+H}} \quad (3.5)$$

con

$$a = \frac{1}{2H} \left(1 - (1 + ak_c^2 \xi^2)^{-H} \right)$$

Esta aproximación es utilizada en la publicación de 1997 [12]. Es importante destacar que el método utilizado por Palasantzas presenta dos diferencias notorias con el método empleado en este trabajo: primero no incluye los mecanismos de dispersión electrónica que actúan en el bulto, es decir predice la resistividad eléctrica en un metal cuya resistividad en el bulto es despreciable (l_0 muy grande) y segundo: utiliza expresiones aproximadas para las integrales 3.3 y 3.4, en cambio aquí utilizamos expresiones exactas publicadas en la referencia [10].

3.3. Teoría Modificada de Sheng, Xing y Wang Fractal

En 1995, Sheng, Xing y Wang (SXW) publicaron una teoría cuántica de efectos de tamaño que unificó las teorías de transporte disponibles, aplicables a casos especiales [21], con el formalismo clásico de Sondheimer [27]. En vez de usar la BTE para describir el movimiento de los electrones, SXW calcularon la función de Green $G_0(k_{\parallel})$ correspondiente a un gas de electrones confinado entre dos superficies planas paralelas ubicadas en $z = 0$ y $z = t$, en ausencia de dispersión electrónica en el bulto y de efectos de superficie, con k_{\parallel} el vector de onda en el plano. La dispersión electrón-superficie se incluye de la siguiente manera: primero, el vector de onda real $k_z = \sqrt{k_F^2 - k_{\parallel}^2}$ pasa a ser un vector complejo $q_z = \sqrt{k_z^2 + i(k_F/l)}$, el efecto de esto es introducir un mecanismo de disipación en el bulto dentro de $G_0(k_{\parallel})$, segundo: la dispersión electrón-superficie induce un cambio de las autoenergías del electrón $Q(k_{\parallel})$, se calculan a través de la ecuación de Dyson, dando por resultado

$$Q(k_{\parallel}) = -\Im \left[\int \frac{d^2 q_{\parallel}}{(2\pi)^2} F(q_{\parallel} - k_{\parallel}) V G(q_{\parallel}) \right] \quad (3.6)$$

Aquí $G(k_{\parallel})$, es la función de Green que describe electrones confinados en la película, evaluadas en $z = 0$ o $z = t$, en el caso límite que $V \rightarrow \infty$. SXW usaron el formalismo de transporte de Kubo para calcular la reflectividad $R(k_{\parallel})$:

$$R[k_{\parallel}] = \left(\frac{1 - k_z Q[k_{\parallel}]}{1 + k_z Q[k_{\parallel}]} \right)^2$$

Finalmente la expresión para la conductividad eléctrica es:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{3 l_0}{2 t} \frac{1}{X_0 N_c} \sum_{n=1}^{N_c} u_n (1 - u_n^2) \frac{1 - R \left[k_F \sqrt{1 - u_n^2} \right] (1 - Ed[u_n])}{1 - R \left[k_F \sqrt{1 - u_n^2} \right] Ed[u_n]} \quad (3.7)$$

con

$$X_0 = \frac{3}{2} \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{N_c}{X_c} \right)^2 \left(1 + \frac{1}{N_c} \right) \left(1 + \frac{1}{2N_c} \right) \right)$$

donde $u_n = n\pi/tk_F$, $N_c = v_F$, $Ed[u_n] = \exp[-t/u_n l_0]$.

La mayor limitación de la teoría SXW es que modela la rugosidad superficial como un perfil de ruido blanco y por ende la función de correlación de alturas $ACF(R_{\parallel})$ es proporcional a una delta de Dirac. Entonces la transformada de Fourier F de $ACF(R_{\parallel})$ en 3.6 es una constante independiente del momentum en el plano, quedando esta constante como un parámetro ajustable. Para resolver esta limitación y eliminar parámetros ajustables de la teoría, el grupo de trabajo publicó una versión modificada de la teoría SXW (mSXW [28]) que permite calcular tanto la función de reflectividad cuántica $R(\delta, \xi)$ como el incremento en la resistividad atribuible a la dispersión electrón-superficie, en películas donde $ACF(R)$ es descrita por una gaussiana o exponencial [28, 29]. El modelo fue luego extendido al caso mas general de una superficie auto-afín dando por resultado el modelo mSXW-fractal [10]. En este último se utiliza la aproximación de Palasantzas 3.5 en 3.6, dando por resultado

$$Q[H, k_{\parallel}] = \frac{\pi \delta^2 \xi^2}{t} \sum_{n=1}^{N_c} \left(\frac{n\pi^2}{t} \right) \frac{F(1+H, 1/2, 1; z)}{\left(1 + A\xi^2 (k_{\parallel} + q_n)^2 \right)^{1+H}} \quad (3.8)$$

donde $F(a, b, c; z)$ es la función hipergeométrica.

3.4. Otras teorías cuánticas de transporte

Existen otras teorías cuánticas de transporte que no están basadas ni en el modelo de Ca-lecki ni en SXW y que también predicen el incremento en la resistividad proveniente de la dispersión electrón-superficie, las cuales proceden de una descripción en donde la BTE ha sido abandonada. Estos son los modelos de Tesanovic, Jaric y Maekawa [19], en adelante TJM

y Trivedi-Ashcroft [20], en adelante TA. Ambos modelos describen el incremento en la resistividad en función de los parámetros $(\rho_0(T), l_0(T), \delta)$, con δ la amplitud rms de la rugosidad y aproximan la rugosidad superficial con un perfil de ruido blanco en vez de un escalamiento fractal, esto da por resultado una función de correlación $ACF(R) = \delta^2 D(0)$, con D representando la delta de Dirac. Sería posible, en estos modelos, utilizar la descripción analítica fractal para $ACF(R)$ y recalculer el promedio de la transformada de fourier de $ACF(R)$ en el espacio k , para incorporar este resultado en la expresiones analíticas de la conductividad eléctrica dadas por TJM y TA. De esta forma se podría aprovechar la descripción más fidedigna de la rugosidad superficial que se consigue en este trabajo.

Sin embargo, parece interesante en este análisis incluir los modelos TJM y TA en su forma original para explorar las similitudes y diferencias entre estos y los que aproximan la rugosidad superficial con una ley de escalamiento fractal. La expresión para la disminución de la conductividad respecto del bulto en TJM es

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{n_c} \sum_{n=1}^{n_c} \left(1 + \frac{k_F l \delta^2 n^2}{6\pi n_c^2 t} \right)^{-1} \quad (3.9)$$

mientras que en TA es

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{m_e v_F}{\hbar \pi n_e} \sum_{\mu=1}^{v_F} \frac{6 (k_F^2 t^2 - n^2 \pi^2)}{\pi (1 + 2n_c) \left(6t^2 + \frac{k_F n^2 \delta^2 (1+n_c)}{n_c^2} \right)} \quad (3.10)$$

Capítulo 4

Resultados y Análisis

4.1. Caracterización de la superficie

4.1.1. Origen de las imágenes

Las imágenes de STM que se utilizaron en esta memoria corresponden a películas delgadas de oro de alta pureza evaporado sobre mica. Las muestras han sido fabricadas en el marco del trabajo realizado por el grupo de investigación a lo largo de los últimos años, en diferentes momentos y con distintos objetivos. En el afán de verificar la aplicabilidad de las teorías fractales en un amplio rango de parámetros relevantes, se seleccionaron imágenes en donde las muestras analizadas abarcan :

- distintos diámetros medios de granos
- distintos espesores
- distinta escala de medición

El diámetro de grano D se ha medido en el marco de este y otros trabajos [1,30] promediando sobre cientos de granos seleccionados de forma aleatoria. En cada uno de los granos se considera su diámetro como el de un círculo de igual área que la que ocupa el grano en la imagen de STM.

La variación del tamaño medio de los granos se consiguió variando las condiciones de fabricación: del conjunto total de muestras estudiadas, unas fueron fabricadas con temperatura de sustrato a 180 °C y recocidas a 270°C por 1 hora (grano grande), las otras fueron fabricadas con temperatura de sustrato a -170 °C (grano pequeño). En la figura 4.1 se exponen 2 imágenes registradas por STM, que son representativas de cada uno de los grupos.

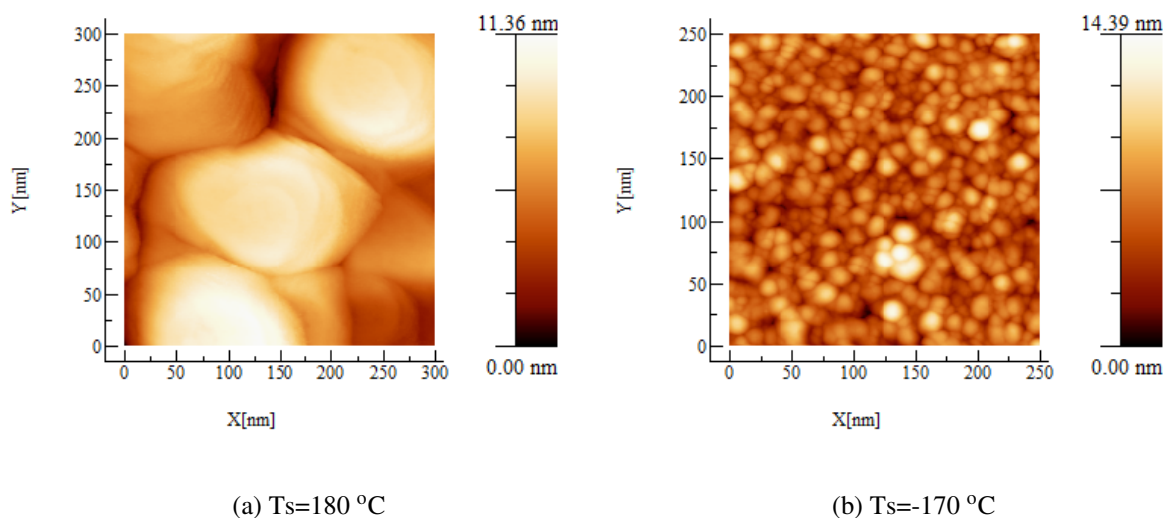


Figura 4.1: Imágenes registradas por STM, representativas de los dos grupos de muestras utilizadas para el análisis: (a) fabricadas con temperatura de sustrato a $180\text{ }^\circ\text{C}$ y posterior recocido a $270\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora (grano grande) y (b) fabricadas con temperatura de sustrato a $-170\text{ }^\circ\text{C}$ (grano pequeño)

Todas las muestras analizadas tienen mediciones de resistividad eléctrica como función de la temperatura entre 4 y 300 K. La escala de las imágenes varía entre $10\times 10\text{ nm}$ a $2000\times 2000\text{ nm}$. En cada escala el número de imágenes varía entre 2 y 18. Los espesores varían entre 50 nm y 150 nm y los D varía entre 10 nm y 150 nm. En la tabla 4.1 se especifican las características del conjunto completo de imágenes analizadas.

Nombre de la muestra	Espesor [nm]	Diámetro medio de grano [nm]	Escala lateral [nm]	Número de imágenes	Resolución [píxeles]
S1(M38b)	54	109.7	100x100	18	512
			300x300	18	512
			700x700	10	512
			1000x1000	11	512
S2(JL1)	96	159.7	120x120	10	512
			160x160	10	512
			240x240	10	512
			320x320	10	512
			480x480	10	512
			640x640	10	512
			960x960	10	512
			1280x1280	8	512
S3(M54)	135	179.2	120x120	10	512
			160x160	10	512
			240x240	10	512
			320x320	10	512
			480x480	10	512
			640x640	10	512
			960x960	9	512
			1280x1280	9	512
S4(M55)	49	12.0	100x100	6	512
			150x150	3	512
S5(M52)	109	16.2	100x100	3	256
			200x200	4	512
S6(M60A)	150	15.2	50x50	2	512
			100x100	2	512
			150x150	8	512

Tabla 4.1: Detalle de las muestras e imágenes utilizadas

4.1.2. Aplicación de sustracción planar

La punta del STM no siempre esta orientada perpendicularmente a la muestra, producto de esto la imagen entregada puede aparecer inclinada como se ve en la figura 4.2.

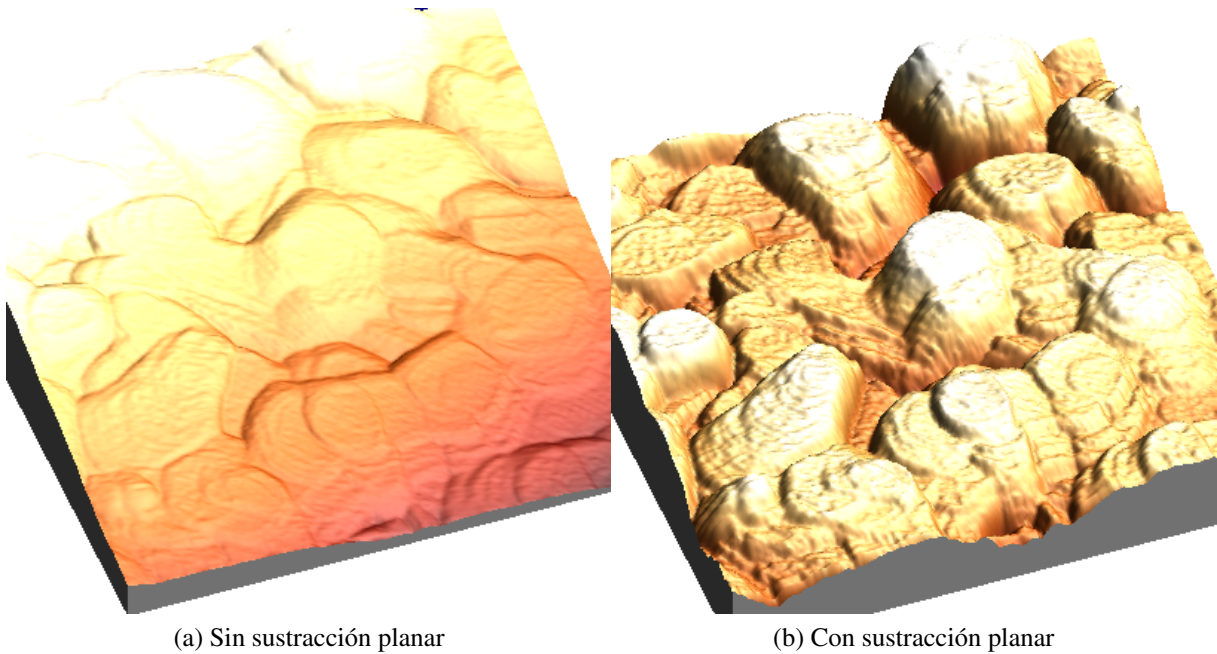


Figura 4.2: Imagen al azar de la muestra S1 en escala de 1000x1000 nm

La sustracción planar ayuda a eliminar este problema, restando a la imagen un plano tal que la desviación total respecto de dicho plano sea la mínima.

Es decir, se busca minimizar

$$\sum_{x_i, y_i} (h(x_i, y_i) - h_p(x_i, y_i))^2$$

donde $h(x_i, y_i)$ denota la altura de un punto en la imagen y $h_p(x_i, y_i)$ la altura del mismo punto respecto al plano.

Si suponemos que dicho plano es aproximadamente perpendicular a la punta del STM, entonces dicho plano es aproximadamente paralelo al plano de la mica que se encuentra debajo de la película y por lo tanto las alturas están medidas respecto de un plano paralelo al plano de la mica. En este trabajo se aplicó sustracción planar a todas las imágenes previo a todos los análisis posteriores. Este método ya ha sido utilizado en otros trabajos [23], pero no se ha verificado

que escalas son las más apropiadas para medir $g(R)$

4.1.3. Selección de la escala para medir $g(R)$

Para cada una de las muestras se dispone de imágenes en distintas escalas y se debe determinar cual es la escala mas apropiada para medir $g(R)$. Para ilustrar el método a seguir, en la figura 4.3 se muestra como ejemplo la función $g(R)$ de una de las muestras (S2), calculada en escalas distintas (120, 160, 240, 320, 480, 640, 960 y 1280 nm) puestas todas en un mismo gráfico.

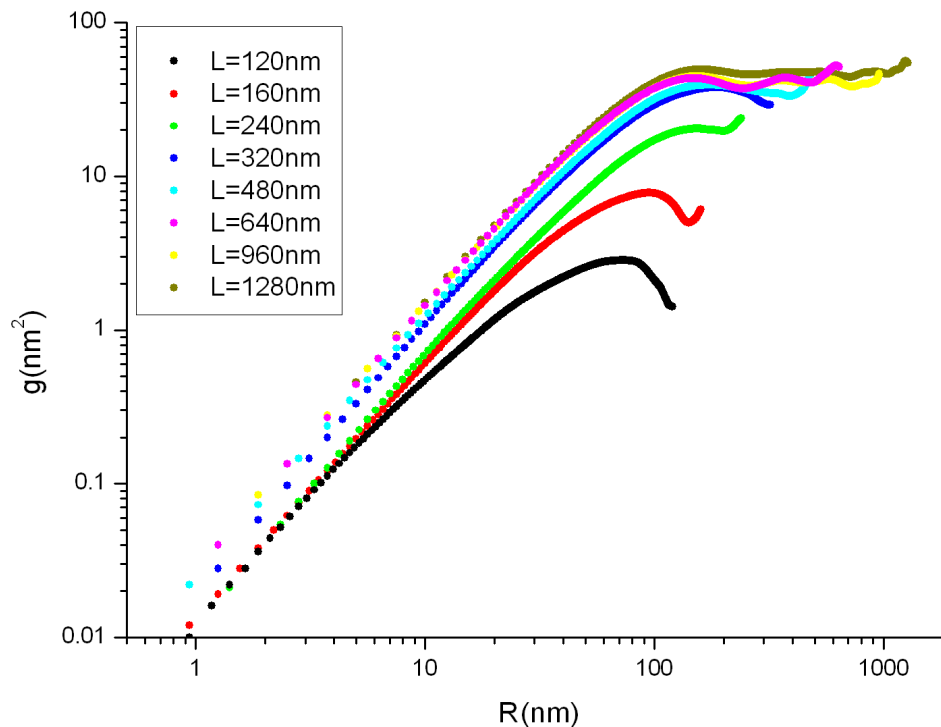


Figura 4.3: Medición de $g(R)$ en imágenes de distinta escala L , sobre la misma muestra (S2)

Todas las imágenes están tomadas en forma aleatoria y todas corresponden a la misma muestra, por lo tanto, cabría esperar que las curvas presentadas en la figura 4.3 estuvieran superpuestas ya que $g(R)$ no debería variar según la resolución ni tamaño de las imágenes. Sin embargo, como se ve, hay una notoria inconsistencia entre las escalas mas bajas (de 300 nm hacia abajo)

y las escalas superiores. Por el contrario las escalas superiores a 300 nm presentan un $g(R)$ bastante consistente entre ellas. Este comportamiento se repite en todas las muestras, aunque el valor de la escala en donde se pierde la consistencia de $g(R)$, baja en las muestras de grano pequeño (aproximadamente a 30 nm).

La causa posible de estas inconsistencias puede ser que la aplicación de la sustracción planar falla en las escalas mas pequeñas, debido a una insuficiente información sobre la rugosidad de la superficie . Sin embargo, para este trabajo, no importa determinar en definitiva cual es la causa de las inconsistencias. Lo importante es que siempre se debe escoger una escala cuyo $g(R)$ no presente este problema, esto garantiza que las alturas en la imagen están medidas respecto de un plano aproximadamente paralelo a la mica. En el ejemplo anterior esto obliga a descartar las escalas desde 240 nm hacia abajo.

Ya eliminadas del análisis las escalas cuyos $g(R)$ presentan inconsistencias entre sí, se elige la menor escala disponible, considerando que es la de mayor resolución y es la que mayor información entrega en las escalas mas pequeñas, que son las más relevantes para el electrón de conducción. En el ejemplo anterior esta sería la escala $L = 320$ nm.

4.1.4. Ajustes y determinación de H , δ y ξ

Una vez determinada la mejor escala L en cada una de las muestras, los valores de H , δ y ξ se obtienen mediante el método descrito en la sección 2.4 . Los valores ajustados aparecen insertos en los gráficos de las figura 4.4 y en la tabla 4.2. En esta tabla también se incluye el diámetro medio de grano D y δ_1 : el valor de la rugosidad rms . El valor de δ_1 está estimado como el de la rugosidad local definida en 2.2 medida en la escala de $L \times L$ más alta disponible para cada muestra.

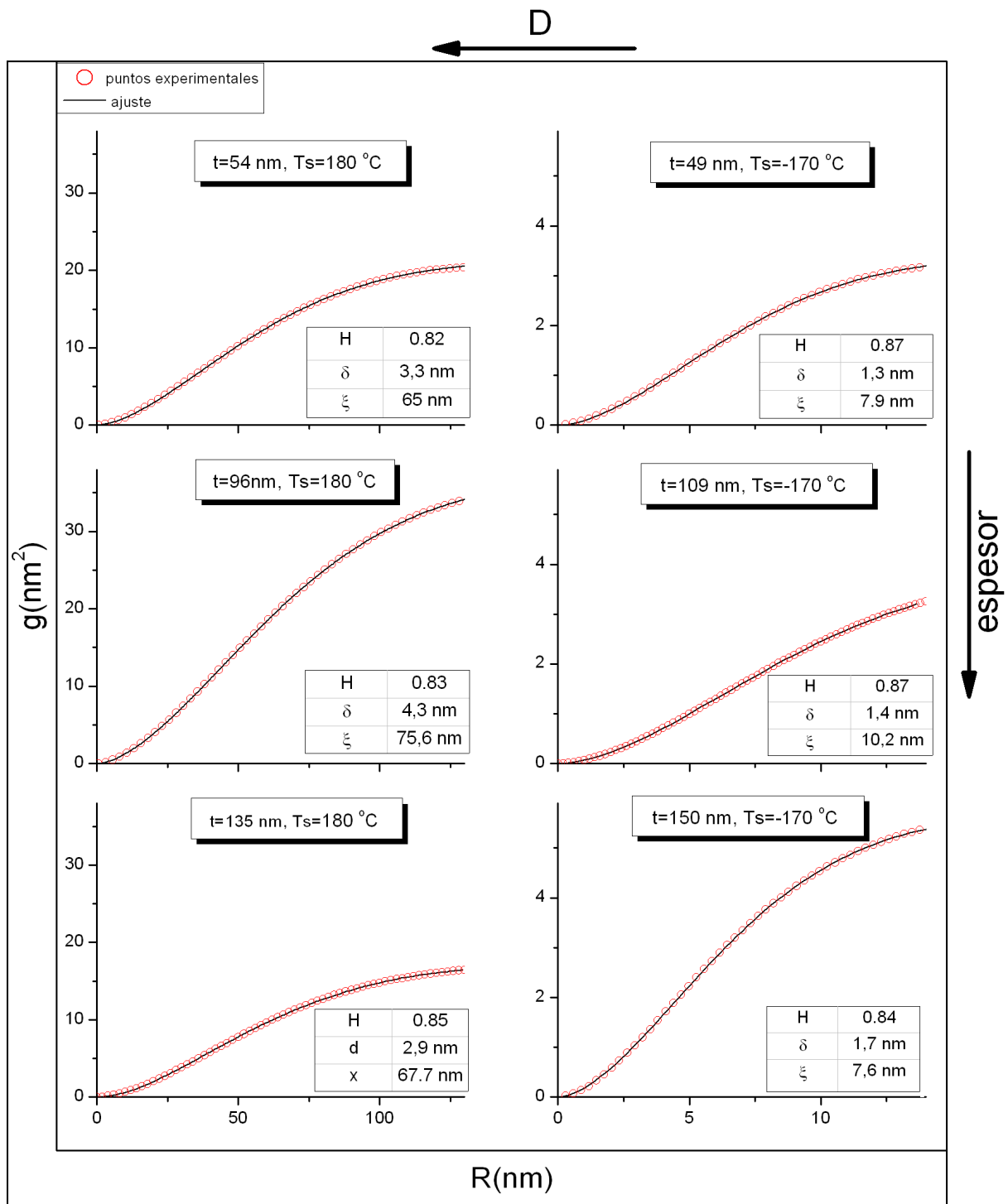


Figura 4.4: Función $g(R)$ para cada una de las muestras analizadas: valor calculado (círculos rojos) y ajuste (línea negra continua). En cada gráfico aparece inserto una tabla con los valores de los parámetros del ajuste

Muestra	t [nm]	T_s °C	D [nm]	δ_1 [nm]	δ [nm]	ξ [nm]	H
S1	54	180	109.7	3.2	3.3	65.0	0.82
S2	96	180	159.7	4.8	4.3	75.6	0.83
S3	135	180	179.2	3.2	2.9	67.7	0.85
S4	49	-170	12.0	1.3	1.3	7.9	0.87
S5	109	-170	16.2	1.6	1.4	10.2	0.87
S6	150	-170	15.2	1.8	1.7	7.6	0.84

Tabla 4.2: Tabla resumen de la caracterización morfológica de las muestras

4.2. Caracterización eléctrica

4.2.1. Determinación del camino libre medio en el bulto

Los modelos que presentamos en el capítulo 3 en general conducen a una expresión para la disminución de la conductividad eléctrica de la forma

$$\sigma/\sigma_0 = f(\delta, \xi, H, t, l_0) \quad (4.1)$$

Donde l_0 es el camino libre medio del bulto. Este está relacionado con la conductividad a través de la expresión para la conductividad eléctrica en el modelo de Drude:

$$\sigma_0 = \frac{n_e q_e^2 l_0}{m_e v_F} \quad (4.2)$$

Con m_e , q_e , n_e y v_F como la masa, la carga, densidad de electrones libres y velocidad de Fermi, respectivamente, en el metal. Entonces el punto de partida es determinar la resistividad del bulto, es decir, la resistividad que se observaría en una muestra del mismo espesor, misma concentración de impurezas y defectos puntuales pero limitada por dos superficies atómicamente planas. En nuestro análisis asumimos que la resistividad eléctrica de un metal cristalino en condiciones de bulto está bien descrita por el modelo de Bloch-Grüneisen :

$$\rho_0(T) = \rho_R + A \left(1 + \frac{BT}{\phi - CT} \right) \phi \left(\frac{\phi - CT}{T} \right) \quad (4.3)$$

con

$$\phi(x) = 4x^{-5} \int_0^x \frac{z^5 \exp[z]}{(\exp[z]-1)^2} dz$$

El segundo término de la expresión 4.3 corresponde a la resistividad originada por la colisión electrón-fonón y depende de la temperatura. Aquí A, B y C y son constantes que varían según el metal. Nosotros ocupamos los valores entregados por R. Matula [31], que reproducen muy bien los datos experimentales en el caso del oro. Este término es el que mas contribuye a la resistividad eléctrica a temperatura ambiente, pero a 4 K su valor es prácticamente despreciable. El término ρ_R , a la izquierda, corresponde a la resistividad residual originada por la dispersión electrón-impurezas y electrón-defectos puntuales, este término varía de muestra a muestra. Como a 4 K el término fonónico es despreciable en comparación a ρ_R , podemos asumir que $\rho_R = \rho_0(4)$. Entonces buscamos que en cada modelo se cumpla

$$(f(\delta, \xi, H, t, l_0))^{-1} \rho_0(4) = \rho(4)$$

donde $\rho(4)$ corresponde al valor de la resistividad medido experimentalmente a 4 K. Utilizando la relación 4.2 llegamos a que

$$(f(\delta, \xi, H, t, l_0))^{-1} \left(\frac{mv_F}{n_e q_e^2 l_0(4)} \right) = \rho(4)$$

Entonces despejamos $l_0(4)$. Esto se hace numéricamente mediante un método iterativo. Una vez obtenido $l_0(4)$, se deduce ρ_R a partir de la relación 4.2 :

$$\rho_R = \frac{mv_F}{n_e q_e^2 l_0(4)}$$

Luego $l_0(T)$ es

$$l_0(T) = \frac{mv_F}{n_e q_e^2 \rho_0(T)}$$

con $\rho_0(T)$ dado por 4.3. Este es el camino libre medio $l_0(T)$ que se introduce dentro de los modelos para obtener la dependencia de la resistividad con la temperatura:

$$\rho(T) = (f(\delta, \xi, H : t, l_0(T)))^{-1} \rho_0(T)$$

y el aumento de la resistividad como función de la temperatura, respecto de la resistividad del bulto:

$$\frac{\rho(T)}{\rho_0(T)} = (f(\delta, \xi, H, t, l_0(T)))^{-1} \quad (4.4)$$

4.2.2. Resistividad como función de la temperatura y aumento de resistividad

En la tabla 4.3 se encuentra el valor de la resistividad medido a 4 y 300 K ($\rho(300)$ y $\rho(4)$) y el valor de la resistividad de bulto a $\rho_0(4)$ predicha por cada modelo. En las figuras 4.5 y 4.6 se muestran los gráficos de resistividad como función de la temperatura y el aumento de resistividad como función de la temperatura; incluyendo tanto los valores medidos como las predicciones de cada uno de los modelos.

Muestra	t [nm]	$l_0(4)$ [nm]	$\rho(300)$ [n Ω m]	$\rho(4)$ [n Ω m]	$\rho_0(4)$ mSXW- fractal [n Ω m]	$\rho_0(4)$ PB [n Ω m]	$\rho_0(4)$ TJM [n Ω m]	$\rho_0(4)$ TA [n Ω m]
S1	54	110.4	32.7	7.6	7.4	7.2	0.07	0.018
S2	96	204.6	29.9	4.1	4.0	3.8	0.02	0.06
S3	135	322.6	25.9	2.6	2.5	2.5	0.03	0.08
S4	49	11.3	99.1	73.9	73.1	73.8	34.7	46.4
S5	109	12.2	92.4	68.7	68.4	68.7	42.7	51.6
S6	150	13.0	85.2	64.7	64.5	64.4	34.4	44.0

Tabla 4.3: *Tabla resumen de las predicciones de los modelos de transporte*

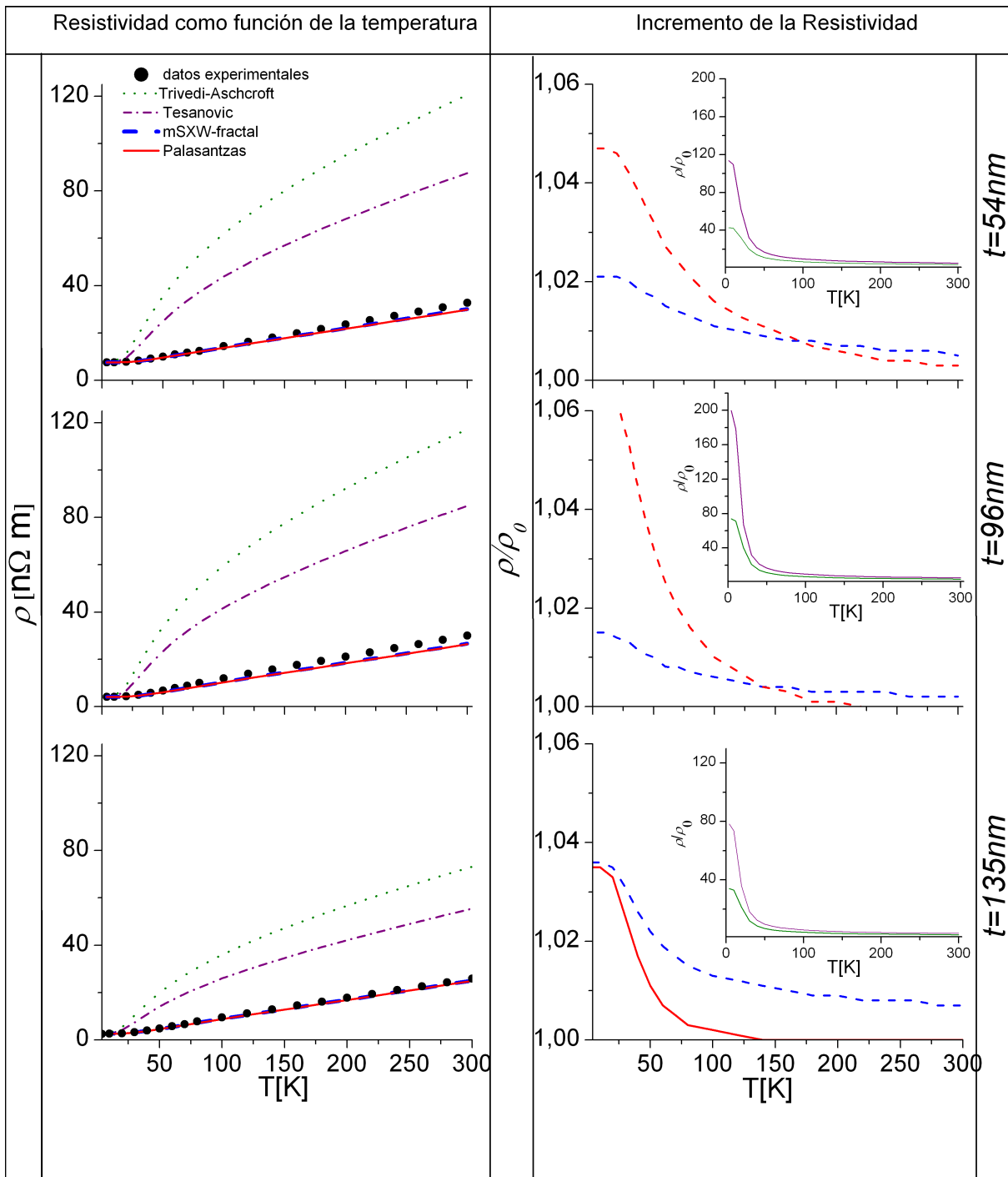


Figura 4.5: Resistividad y aumento de resistividad como función de la temperatura, en las muestras de grano grande ($T_s=180^\circ\text{C}$)

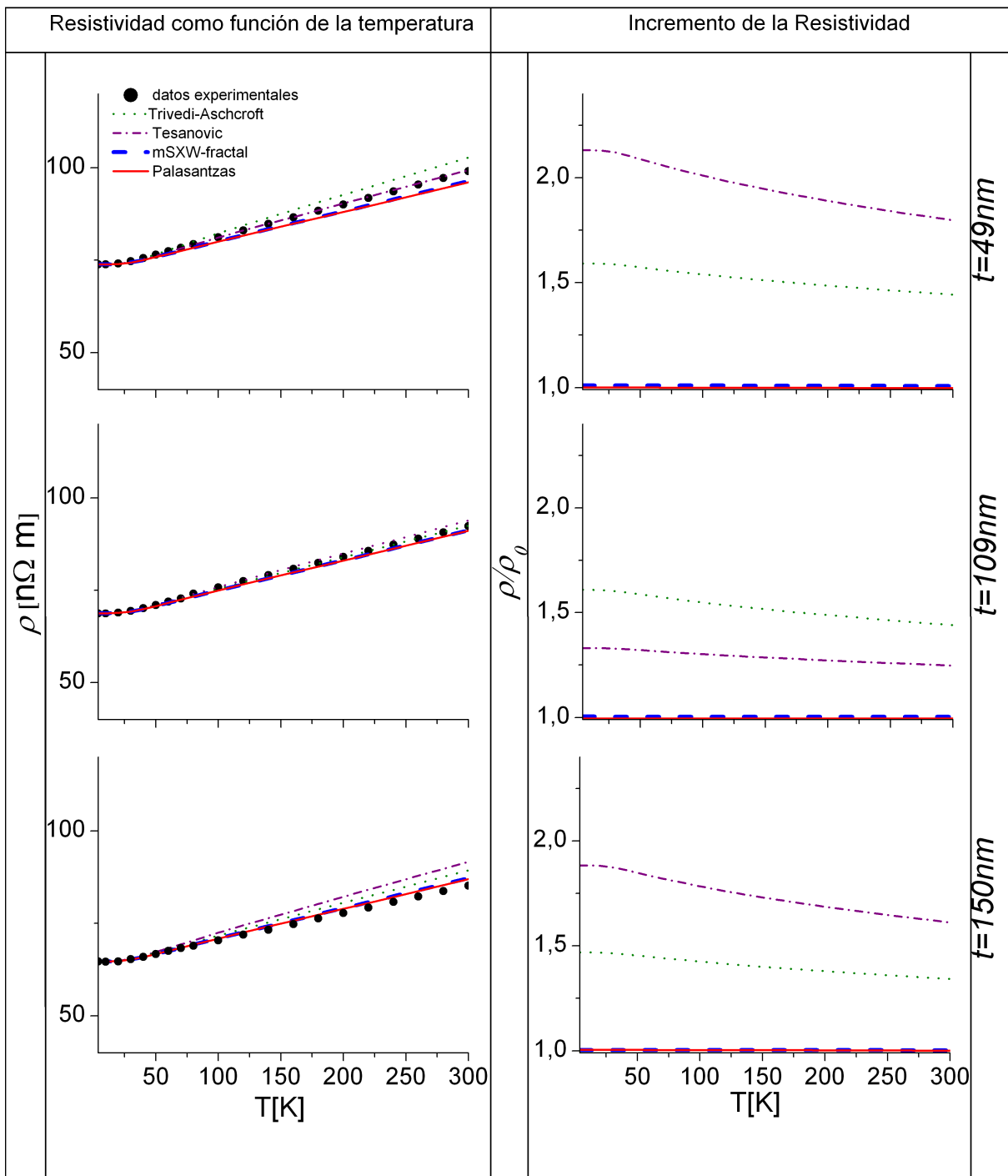


Figura 4.6: Resistividad y aumento de de resistividad como función de la temperatura, en las muestras de grano pequeño ($T_s=-170^\circ\text{C}$)

Capítulo 5

Discusión

5.1. Caracterización de la superficie

En todos los casos la representación analítica 2.11 para $g(R)$ ajusta muy bien los datos experimentales, esto no es inesperado ya que se trata de un ajuste con 3 parámetros. Sin embargo es importante mencionar que los valores obtenidos para H , δ y ξ coinciden muy bien con otras mediciones independientes. El valor de δ es muy similar a δ_1 , la rugosidad rms de la película. Esto no es sorprendente ya que por construcción de la función $g(R)$ en 2.6, δ y δ_1 debieran ser iguales. Sin embargo, corrobora que las imágenes utilizadas y el número de puntos utilizados en el análisis de los datos, proveen una descripción fidedigna de la topografía de la superficie. Bajar la temperatura del sustrato de $T_s=180\text{ }^\circ\text{C}$ a $-170\text{ }^\circ\text{C}$, redujo el diámetro de grano promedio D en un orden de magnitud, redujo la magnitud de δ en un factor 3 y la longitud de correlación lateral ξ en un orden de magnitud. Sin embargo, esto no parece inducir un cambio dramático en el índice fractal H ; los valores reportados en la tabla parecen consistentes con los valores reportados por otros investigadores a partir de películas de oro evaporado en sustratos de vidrio [16, 17]. Los datos de rugosidad de las muestras S1 a S6 en definitiva parecen consistentes con una ley de escalamiento fractal auto-afín.

Otro hecho notable es la similitud entre ξ y el radio promedio de los granos. Citando a Barabasi [18] : ” ξ es el rango de distancias típico en que un átomo de la superficie conoce acerca de sus vecinos ”. En este caso cada átomo en la superficie se ve influenciado por los átomos que forman su grano, mas allá del cual, no hay correlación. Por lo tanto la similitud

entre ξ y $D/2$ es explicable dentro del lenguaje fractal. En la práctica, esto abre la posibilidad de medir D mediante un método independiente, objetivo y automatizable.

5.2. Caracterización eléctrica

Cuando H , δ y ξ son introducidos en la teoría PB o mSXW-fractal conducen a una descripción de la dependencia de la resistividad con temperatura en las muestras de grano grande (S1 a S3) y a una ligera subestimación de la resistividad en las muestras de grano pequeño (S4 a S6) a temperatura ambiente.

La resistividad predicha por PB coincide dentro del 1 % con la que predice mSXW-fractal. El incremento en la resistividad es menor al 5 % en las muestras de grano grande (S1 a S3) y menor al 1 % en las muestras de grano pequeño (S4 a S6). Por el contrario si δ es introducido dentro de TJM o TA, conducen a una sobre-estimación en la resistividad de las muestras S1 a S3, cuando son comparadas con las predicciones para las muestras S4 a S6.

En el caso de las muestras S1 a S3, el aumento de la resistividad inducida por la dispersión electrón-superficie prevista por TJM y TA resulta ser alrededor de dos órdenes de magnitud a 4 K, como se muestra en la figura 4.5 y la tabla 4.3. Una vez que la resistividad en el bulto a 4 K se ha ajustado de acuerdo al método descrito en la sección 4.3, TJM y TA conducen a una sobreestimación de la resistividad observada a 300 K (figura. 4.5). Esta puede llegar a ser un factor de 3, debido al aumento significativo de la resistividad a 4 K inducido por los efectos del tamaño predicho por las teorías TJM y TA.

Por el contrario en el caso de las muestras S4 a S6, donde la resistividad predicha por TJM conduce a una modesta sobreestimación de la resistividad a 300 K, la dependencia de la temperatura predicha por TA coincide con los datos experimentales en el caso de S4, en el caso S6 la teoría conduce a una modesta sobreestimación de la resistividad a 300 K. Sin embargo la resistividad residual es alta en ambos modelos, del orden de 50 % a 100 % de la resistividad $\rho_0(300) = 22.5 \text{ n}\Omega \text{ m}$ generada por la dispersión electrón-fonón a 300 K. Esto conduce a un incremento en resistividad (atribuible a la dispersión electrón-superficie) que se sitúa aproximadamente entre un 40 % para TA a un 80 % para TJM, lo cual sigue siendo alto, aún para 300 K.

Un resultado interesante que surge de la comparación entre la teoría y el experimento y de los resultados que aparecen en la Tabla 4.2, (usando δ , ξ y H) como datos de entrada (en vez de como parámetros ajustables) y el uso de las teorías cuánticas de efectos de tamaño para estimar la resistencia en condiciones de bulto, es que la resistividad $\rho(4)$ resulta dependiente del modelo y del espesor. Esto es consistente con resultados ya publicados [22, 29, 32]. La dependencia que existe de la resistividad de bulto y el camino libre medio a 4 K, respecto del espesor, sugiere una concentración de defectos/impurezas que depende del espesor de la película [22, 29, 32]. La teoría de Bloch-Grüneisen de la resistividad de los metales cristalinos, basada en una solución de BTE, incluye una resistividad residual ρ_R independiente de la temperatura, que se suma a la resistividad dependiente de la temperatura derivada de la dispersión electrón-fonón. En los metales cristalinos también se ha observado que ρ_R *depende de la concentración de impurezas/defectos presentes en la muestra cristalina* [31]. Sin embargo, en el caso de las películas metálicas, como se mencionó en la sección 3.1, *la resistividad residual de la película no puede ser representada por un término aditivo, debido a la interferencia entre la dispersión electrón-superficie y electrón-impureza inherente a las teorías cuánticas de efectos de tamaño donde BTE se ha abandonado*. Con el fin de dilucidar las razones subyacentes a esos resultados interesantes, parece apropiado considerar la existencia de evidencia experimental disponible.

Por un lado, el grupo de trabajo ha publicado el análisis de datos de resistividad en muestras preparadas en sustrato pre-enfriado de mica a -170 °C [30]. Los datos de resistividad resultan correctamente descritos por la teoría de Mayadas y Shatzkes, y el aumento de la resistividad en muestras constituidas de granos pequeños proviene esencialmente de la dispersión electrón-borde de grano.

Por otro lado, en muestras preparadas con el sustrato precalentado a 180 °C y recocido después de la evaporación, se han medido efectos magnetomórficos derivados de la dispersión de electrones con la superficie. El grupo de trabajo publica la medición de la movilidad Hall [33], de la constante de Hall [25], de la magnetorresistencia transversal [34] y de la magnetorresistencia longitudinal [35] de películas delgadas de oro depositadas sobre sustratos de mica, en las que se precalienta el sustrato de mica a 180 °C antes de la evaporación. Debido al método de

preparación de estas muestras, estamos seguros de que en las muestras S1 a S3 la dispersión de electrones por la superficie es el mecanismo de dispersión de electrones dominante a 4 K, en lugar de la dispersión electrón-borde de grano.

La huella digital que permite la identificación unívoca de la dispersión de electrones con la superficie como mecanismo de dispersión dominante a 4K, es el *tiempo promedio de dispersión de electrones* (que es proporcional a la movilidad de Hall), el cual *depende linealmente del espesor de la película*. El experimento también revela que a 4 K, tanto la magnetorresistencia transversal, como la magnetorresistencia longitudinal observada a 4 K y 9T, aumenta con el espesor de la película [34, 35]. Sin embargo, cuando la temperatura de las muestras aumenta a aproximadamente 50K, la movilidad de Hall se reduce un factor mayor que dos [33], y la magnetorresistencia transversal [34], así como la magnetorresistencia longitudinal [35] observada a 9 T disminuye por mas de un factor de cuatro. *Los efectos magnetomórficos derivados de la dispersión de electrones con la superficie observada en presencia de un campo magnético*, indica que a 4 K, la dispersión de electrones con la superficie es el mecanismo de dispersión electrónico dominante, mientras que a 50 K, *la dispersión electrón-fonón (en lugar de la dispersión con la superficie) asume el control como el mecanismo de dispersión dominante de electrones*.

Un papel dominante de la dispersión de electrones con la superficie a 4 K, debería reflejarse en una relación $\rho(4)/\rho_0(4)$ que excediera la unidad por un margen significativo. Por el contrario, un papel dominante de la dispersión electrón-fonón por sobre la dispersión electrón superficie a 50 K, debería reflejarse en una relación $\rho(50)/\rho_0(50)$ que superara la unidad en una cantidad pequeña. Aunque la dependencia de la resistividad en temperatura predicha por el modelo PB y mSXW-fractal está (aproximadamente) de acuerdo con los datos de las muestras S1 a S3, la relación $\rho(T)/\rho_0(T)$ predicha por estos dos modelos, es siempre muy ligeramente superior a 1, lo cual contradice la relación esperada a partir de los efectos magnetomórficos ya publicados medidos en muestras preparadas en condiciones similares.

En cuanto a las predicciones basadas en el modelo de TJM y TA, aunque ambas teorías se basan en una descripción cuántica del movimiento del electrón en que se ha abandonado la ecuación BTE, ninguno de ellos incorpora un mecanismo que permita una selección de la escala

de distancias adecuadas para describir la dispersión de electrones con la superficie, a diferencia del modelo mSXW [29]. La consecuencia es que tanto en TJM como TA, la resistividad aumenta monótonamente con el aumento de δ .

En el caso de las muestras S1 a S3, si TJM o TA son utilizadas para encontrar la resistividad de bulto a 4 K, utilizando como entrada el parámetro δ medido sobre un área que es significativamente mayor que el área muestreada por el paquete de ondas que representa un electrón chocando con la superficie rugosa, entonces esperamos que la teoría sobrestime severamente el aumento de la resistividad derivada de la dispersión de electrones con la superficie. Esta sobreestimación se refleja en una resistividad de bulto $\rho_0(4)$ que es aproximadamente dos órdenes de magnitud mas pequeña que la resistividad observada en la película a 4 K. La sobreestimación de la dispersión de electrones por la superficie a 4 K da lugar a una sobreestimación de la resistividad de la película a 300 K que varía entre un factor de 2 y 3. La razón subyacente es que la escala de distancias en las que se mide la rugosidad rms eficaz, es demasiado grande en comparación con la escala de distancia pertinente para describir la dispersión de electrones con la superficie.

En el caso de las muestras S4 a S6, la razón que explica la alta resistividad observada en estas muestra, es el papel dominante de los bordes de grano en la dispersión de electrones [30]. Este papel dominante se refleja en una resistividad de bulto $\rho_0(4)$ que es un 50% a 100% mayor que la resistencia derivada de la dispersión electrón-fonón a temperatura ambiente. En estas muestras la dispersión de electrones con el borde de grano es sin duda el mecanismo de dispersión de electrones dominante en el rango de temperaturas investigado [30], y este mecanismo de dispersión no esta incluido ni en el modelo PB ni en el modelo mSXW-fractal.

Capítulo 6

Conclusiones

Se ha hecho una comparación entre la resistividad eléctrica medida en películas delgadas de oro con predicciones basadas en teorías de efectos de tamaño que describen la dispersión electrón-superficie partiendo de una descripción auto-afín de la superficie: la teoría de Palasantzas y Barnás y la teoría modificada de Sheng, Xing y Wang fractal.

Del análisis de imágenes de la superficie obtenidas por Microscopía de Efecto Túnel, se ha concluido que la rugosidad superficial de todas las películas analizadas en este trabajo, obedece un comportamiento fractal auto-afín en un amplio rango de escalas de distancias y por ende su función de correlación de diferencia de alturas también satisface esta ley de escalamiento.

Usando los datos de δ , ξ y H , presentamos una comparación entre los datos experimentales sobre resistividad y las teorías sin utilizar parámetros ajustables: mSXW-fractal y PB describen bien los datos experimentales. Sin embargo predicen un aumento en la resistividad, debido a la dispersión electrón-superficie, casi inexistente a 4 K. Esto no es consistente con experimentos anteriores efectuados sobre películas donde el tamaño promedio de granos es mayor que el camino libre medio del electrón a 300 K: medidas magnetomórficas han demostrado que la dispersión electrón-superficie es el mecanismo dominante de dispersión a 4 K. En tanto TJM y TA sobrestiman ampliamente la resistividad y subestiman considerablemente la resistividad residual.

Por otra parte, si las películas están constituidas por granos cuyo tamaño promedio es menor al camino libre electrónico a 300 K, el mecanismo de dispersión electrónica dominante es la colisión electrón-borde de grano, que no está incluido en ninguna de las teorías consideradas.

Apéndice A

Cinética de oxidación de películas delgadas de níquel

A.1. Introducción

La oxidación de metales es un problema de interés general y el entendimiento de los procesos envueltos en la cinética de oxidación de metales es importante. Este conocimiento es de especial relevancia en muchas aplicaciones, puesto que la oxidación de materiales puede afectar enormemente el desempeño final de los dispositivos fabricados. En particular, hemos seleccionado níquel como material de estudio dado que es un sistema relativamente fácil de estudiar ya que en condiciones normales de temperatura y presión forma un óxido: NiO, con una fase cristalina del tipo fcc.

La cinética de oxidación del níquel en sistemas volumétricos es bien conocida y artículos de revisión donde se reportan estos datos se encuentran en las referencias [36, 37]. En general, en sistemas volumétricos, cuando el proceso ocurre a temperatura ambiente, se conoce que la ganancia en peso sigue una ley logarítmica con el tiempo

$$w_g \propto \log(t) \quad (\text{A.1})$$

Donde w_g es la ganancia en peso. Para temperaturas superiores a 400 °C diferentes comportamientos se han reportado, siendo el más frecuente del tipo potencial

$$w_g \propto \sqrt{t} \quad (\text{A.2})$$

El objetivo de este trabajo es conocer como se oxida una película de níquel de unos pocos

nanómetros de espesor, expuesta a temperatura y atmósfera ambiente; determinar los compuestos que se forman en la superficie y el comportamiento que sigue su ganancia en peso. Este conocimiento es relevante en nuestro laboratorio dado que investigamos procesos de difusión de oxígeno en níquel a altas temperaturas y la formación del óxido nativo afecta tales procesos.

A.2. Montaje experimental

A.2.1. Preparación de muestras

Las muestras investigadas son películas de níquel con espesores de 5 nm y 10 nm. Las películas de níquel son depositadas a temperatura ambiente por medio de evaporación con cañón de electrones. Los sustratos utilizados son obleas de silicio monocristalinas recubiertas con SiO₂ de 20 nm de espesor. El vacío al interior de la cámara durante la evaporación fue $\sim 10^{-6}$ a 10^{-7} Torr. La tasa de evaporación fue ~ 0.1 nm/s

A.2.2. Caracterizaciones

Mediciones por XPS

Luego de evaporadas las muestras, éstas fueron expuestas a atmósfera ambiente por diferentes tiempos desde 5 min hasta 3 meses. A lo largo de ese tiempo las muestras fueron analizadas mediante espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) sin y con variación de ángulo (AR-XPS). El montaje experimental de XPS se encuentra en la figura A.1.

La figura A.1 ilustra el principio físico del funcionamiento de XPS. Un cañón emite fotones de rayos X hacia la muestra. Estos fotones excitan los electrones de la muestra y los hacen escapar de sus átomos. Los fotoelectrones llegan al detector, el cual registra su energía cinética. Con el espectro de energía cinética de los fotoelectrones se obtiene el espectro de energías de ligazón de los electrones a sus átomos. La energía de ligazón de los electrones depende del elemento químico y del compuesto que está formando. Así, se puede determinar el entorno químico de los compuestos que forman la superficie de la muestra, hasta una profundidad de aproximadamente 1nm. En ARXPS, se varía el ángulo del detector respecto a la superficie θ

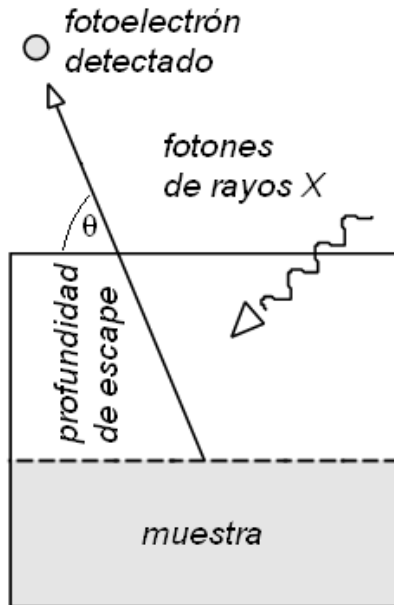
(figura A.1), modificando la profundidad promedio de donde escapan los fotoelectrones. Esto da una estimación gruesa de la composición química en profundidad de la muestra. Más detalles de estos métodos de caracterización se encuentran en la referencia [38].

El ánodo utilizado por el cañón de rayos X fue Aluminio (15kV, $\lambda = 0.834$ nm) y la cámara de medición estuvo a un vacío $\sim 10^{-7}$ Pa. Se recogieron espectros de intensidad versus energía de ligazón de los fotoelectrones en la zonas espectrales del oxígeno (O1s: aproximadamente de 528 a 534 eV) y níquel (Ni2p_{3/2}: aproximadamente de 850 a 865 eV). Estas dos señales son las que entregan mejor información acerca de los compuestos que pueden formar el níquel y oxígeno. También se midió en la zona espectral del carbono (C1s: 280 a 290 eV), de tal forma de corregir la energía de ligazón de los espectros con respecto a esta referencia. La señal de referencia del C1s se encuentra en la posición 284.5 eV [39].

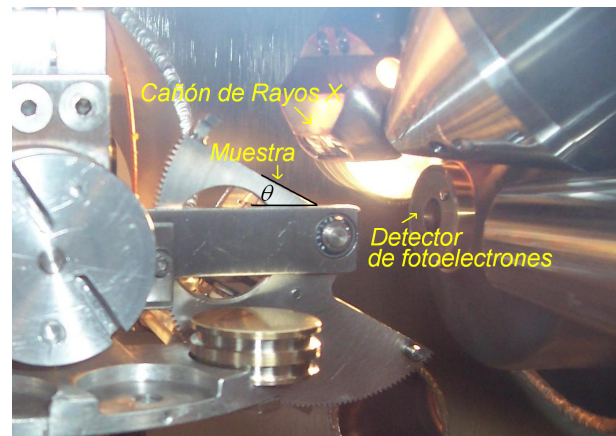
La tabla A.1 resume las ubicaciones de los principales peaks y sus satélites asociados, para compuestos formados por níquel y oxígeno, obtenidos de fuentes señaladas en la última columna de la tabla. En la zona espectral Ni2p_{3/2}, salvo el níquel metálico (Ni⁰), el resto de los compuestos presenta una compleja estructura de multipeaks y satélites dependiendo del compuesto formado [40]: los valores del peak dados en la tabla A.1 corresponden a máximos empíricos formados por la suma de peaks menores [40].

Compuesto	Zona	Peak Principal(eV)	Satélites (eV)	Referencias
Ni	Ni2p _{3/2}	852.7±0.4	858.7,856.0,866.3	[39–41]
NiO	O1s	529.7±0.4		[39,41]
NiO	Ni2p _{3/2}	854.6±0.9	855.2,860.5	[39,40]
Ni(OH) ₂	O1s	531.3±0.3		[39–41]
Ni(OH) ₂	Ni2p _{3/2}	855.8±0.4	860.5,866.2	[39,41]
Ni ₂ O ₃	O1s	531.6±0.4		[40,41]
Ni ₂ O ₃	Ni2p _{3/2}	855.9±0.2		[40,41]
NiOOH	Ni2p _{3/2}	856.1±0.4	860.9	[40,41]

Tabla A.1: Energías de ligazón medidas por XPS de los principales compuestos que forman el níquel con el oxígeno. Los datos han sido reportados en las referencias mencionadas en la última columna



(a) diagrama



(b) equipo de XPS

Figura A.1: XPS/AR-XPS

Medidas Eléctricas

La resistencia eléctrica de una película metálica delgada cambia al oxidarse, debido a la disminución del espesor efectivo de conducción. Este hecho puede ayudar a determinar indirectamente la cinética de oxidación de la película mediante medidas de resistencia eléctrica en función del tiempo.

Se midió la resistencia eléctrica de una película de níquel de 5 nm de espesor recién evaporada en la cámara de vacío. Para esto se abrió la válvula que conecta el interior de la cámara con el ambiente de manera que se igualara la presión interior a la presión atmosférica y se comenzó a oxidar el níquel. Al mismo tiempo se comenzó a medir la resistencia eléctrica de la muestra mediante dos contactos soldados previamente a la evaporación.

A.3. Resultados

En las figuras A.2 Y A.3 se exponen dos ejemplos, del total de mediciones, que son representativos para ilustrar la evolución temporal de los compuestos formados en la superficie de la película de níquel, tanto composición química versus tiempo (A.2), como composición química versus profundidad (figura A.3). Para comparar mejor la contribución relativa de los peaks entre sí y a lo largo del tiempo, a cada curva se le restó el ruido de fondo y luego se normalizó el área.

En la figura A.2 se presentan las zonas espectrales O1s y Ni2p_{3/2}, a 4 tiempos distintos de exposición al ambiente, manteniendo fijo el ángulo del detector respecto a la superficie ($\theta = 55^\circ$).

En la figura A.3 se presentan dos espectros obtenidos por AR-XPS de una película de níquel de 10 nm de espesor, tomados en la zona Ni2p_{3/2} a dos ángulos respecto de la superficie ($\theta = 5^\circ$ y $\theta = 60^\circ$). El tiempo de exposición al ambiente fue de 10 horas. La diferencia en profundidad promedio de donde provienen los fotoelectrones, entre ambas mediciones es inferior a 1 nm, el camino libre medio del fotoelectrón en el material [42]. Por lo tanto revela una variación en la composición química sobre una profundidad inferior a ese valor.

En la figura A.4 se presenta la medición de la resistencia eléctrica versus tiempo de exposición al ambiente, en una película de níquel de 5nm de espesor.

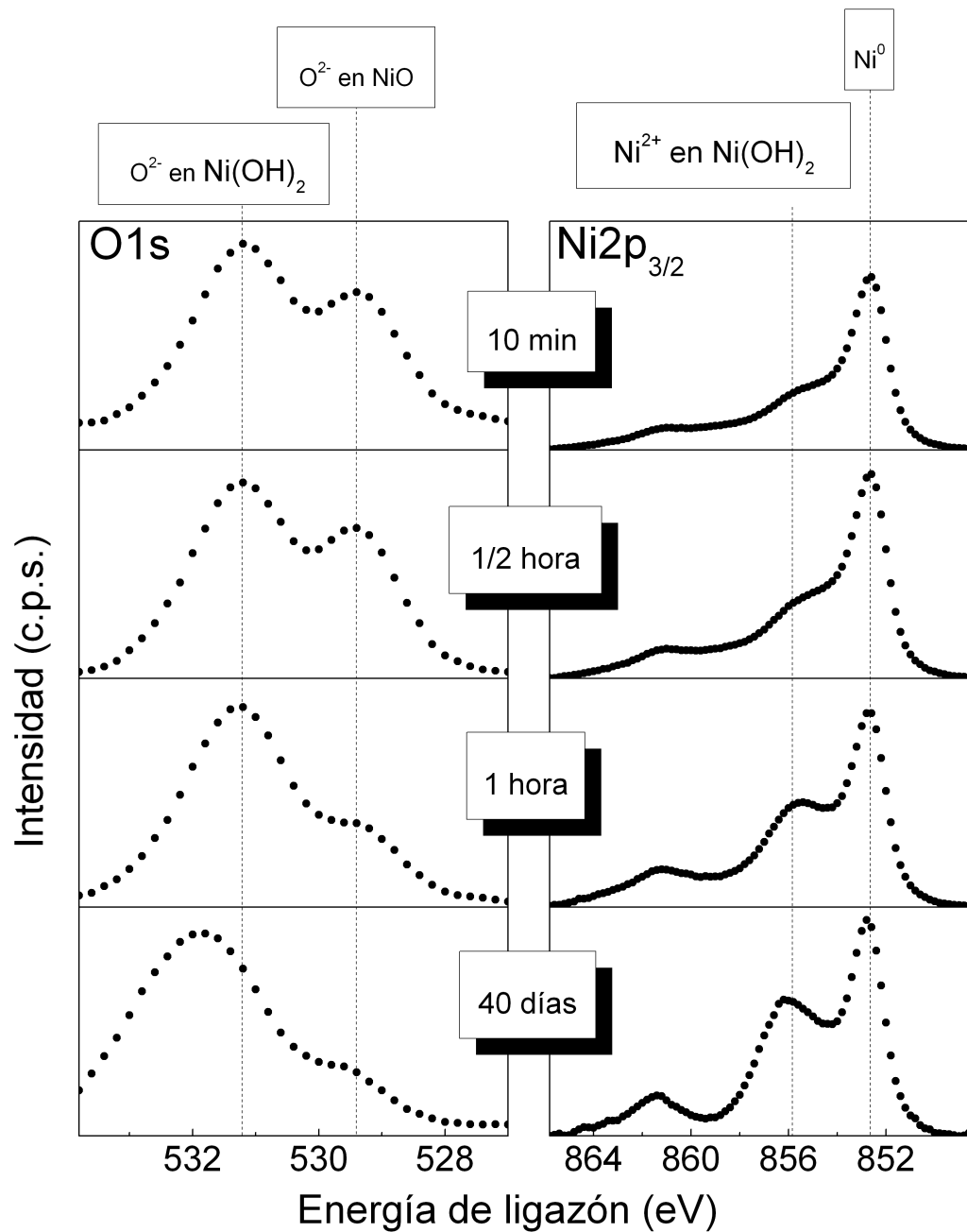


Figura A.2: Variación de las zonas espectrales O1s y Ni2p_{3/2} a diferentes tiempos de exposición al ambiente, medidas por XPS. Los espectros fueron tomados a un ángulo fijo $\theta = 55^\circ$ respecto a la superficie. La película de níquel fue de 5nm de espesor

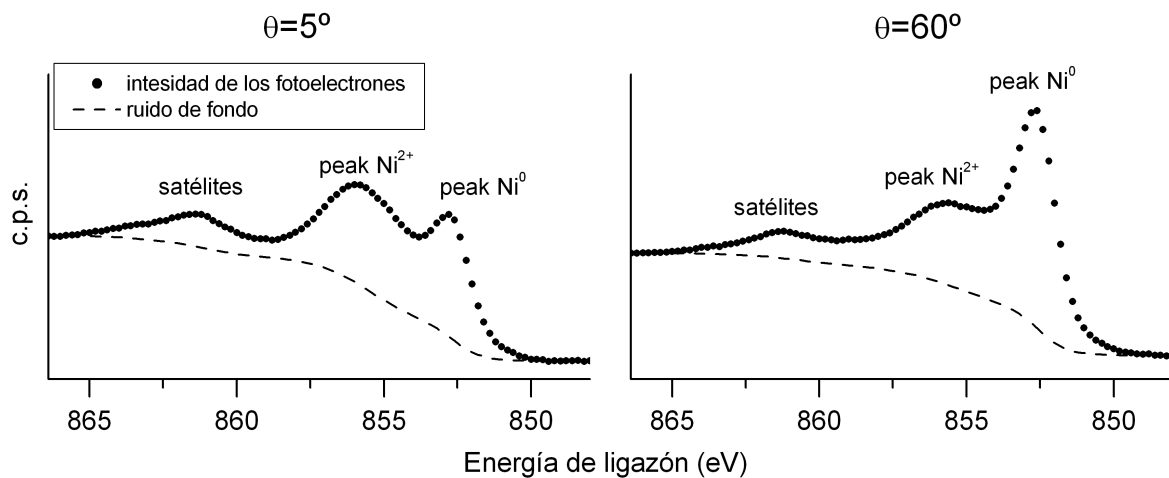


Figura A.3: Espectro XPS de una película de níquel de 10 nm de espesor, medida a dos ángulos θ del detector respecto a la superficie. La muestra fue expuesta durante 10 horas al ambiente

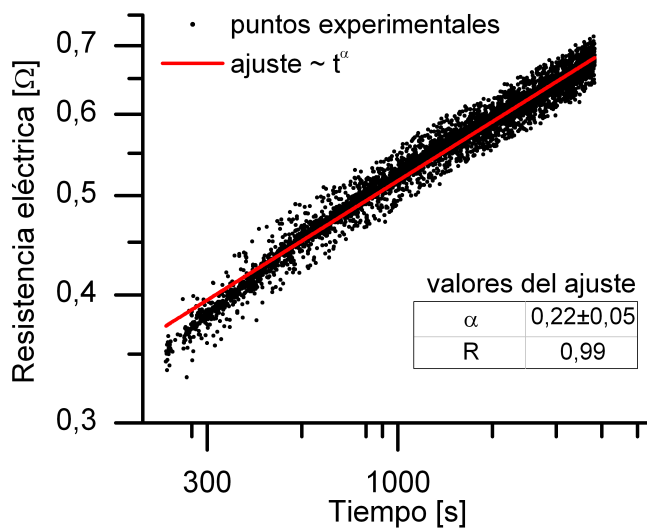


Figura A.4: Resistencia eléctrica versus tiempo de exposición al ambiente, en una película de níquel de 5 nm de espesor

A.4. Análisis

A.4.1. Evolución temporal de la composición química de la superficie

En la zona espectral Ni2p_{3/2} se observa como a medida que pasa el tiempo van aumentando los compuestos oxidados con respecto al níquel metálico. Hasta tiempos de 1 hora, domina el Ni(OH)₂ (estado de oxidación Ni²⁺) pero a los 40 días el multipeak se ha desplazado hacia una zona de más alta energía de ligazón: esto indica que paulatinamente comienzan a aparecer compuestos con estado de oxidación Ni³⁺. En la zona espectral O1s se observa como inicialmente existe una pequeña cantidad de NiO, pero a medida que va transcurriendo el tiempo este comienza a desaparecer en favor del Ni(OH)₂. A los 40 días, el peak mayor se ha ensanchado y desplazado a una zona de más alta energía de ligazón. Esto indica la aparición de otros compuestos oxigenados, aparte del Ni(OH)₂ y NiO, presumiblemente H₂O, O₂ adsorbido [41] y compuestos con estado de oxidación Ni³⁺, tales como N₂O₃ y NiOOH.

A.4.2. Composición química versus profundidad

En la medición mas profunda ($\theta = 60^\circ$) hay predominancia de níquel metálico: esto se infiere del gran tamaño del peak en torno a los 852.6 eV, en comparación al multipeak de compuestos oxidados, en torno a los 855.8 eV. En cambio, en la medición más superficial ($\theta = 5^\circ$) la situación se invierte: hay predominancia de los compuestos de níquel por sobre el níquel metálico. Se infiere de la posición del máximo a 855.8 eV, que el principal compuesto que se está formando en la zona más superficial es Ni(OH)₂. Esto se ve confirmado en la zona espectral O1s, en donde la principal contribución al doblete, es el peak en torno a los 531.5 eV (figura A.2), en cambio el peak menor, en torno a 529.5 eV, muestra que la contribución del NiO es minoritaria.

Esta descripción de la composición química se repite en las películas de 5 nm de espesor y es válida para tiempos cortos de exposición al aire, esto es, tiempos menores a una semana.

A.4.3. Cinética de oxidación

Queremos conocer como evoluciona temporalmente la ganancia en peso de la película w_g , puesto que esta información será la que nos dirá la forma en que se oxida nuestro sistema. Para

esto hemos implementado dos métodos de análisis: a partir de señales por XPS y a partir de la medición de la resistencia eléctrica.

Estimación a partir de mediciones por XPS

Se puede hacer una estimación gruesa de la ganancia en peso de la película como función del tiempo, utilizando las señales de XPS, si se utilizan las siguientes suposiciones:

-La ganancia absoluta de oxígeno es proporcional a la proporción relativa entre la concentración de oxígeno y de níquel, en la zona superficial de estudio:

$$\rho(O) \propto \frac{\rho_s(O)}{\rho_s(Ni)} \quad (A.3)$$

esto es válido si es que el oxígeno y el níquel se mezclan en una proporción fija, lo cual ocurre si se forma mayoritariamente un único compuesto, en este caso Ni(OH)₂.

-La ganancia en peso es proporcional sólo a la ganancia de oxígeno de la muestra:

$$w_g \propto \rho(O) \quad (A.4)$$

esto se puede suponer considerando que todos los compuestos que forma el níquel en la muestra contienen oxígeno e hidrógeno, pero el hidrógeno es muy liviano en comparación al oxígeno.

-La fracción entre la concentración de oxígeno y níquel es proporcional a la fracción entre las áreas, sobre el ruido de fondo, de toda la curva del O1s y del Ni2p, cada una ponderada por su factor de sensibilidad atómica relativa (ASF)

$$\frac{\rho_s(O)}{\rho_s(Ni)} \propto \frac{A_o(t) ASF_{Ni}}{A_{Ni}(t) ASF_O} \quad (A.5)$$

Es importante mencionar que al dividir las áreas también estamos disminuyendo las posibles diferencias absolutas que pudiere haber entre las mediciones debido a la variación de las condiciones experimentales. Los valores de ASF para el níquel y el oxígeno están dados por el fabricante del equipo de medición por XPS [43]. Finalmente de esta cadena de relaciones de proporcionalidad se obtiene que:

$$w_g \propto \frac{A_o(t) ASF_{Ni}}{A_{Ni}(t) ASF_O} \quad (A.6)$$

Los resultados obtenidos se muestran en la figura A.5, ambos ejes en escala logarítmica. La ganancia en peso parece seguir una ley de potencias $w_g = At^\alpha$, con $\alpha = 0.15 \pm 0.03$ para la muestra de 5nm y $\alpha = 0.18 \pm 0.03$ para la muestra de 10 nm.

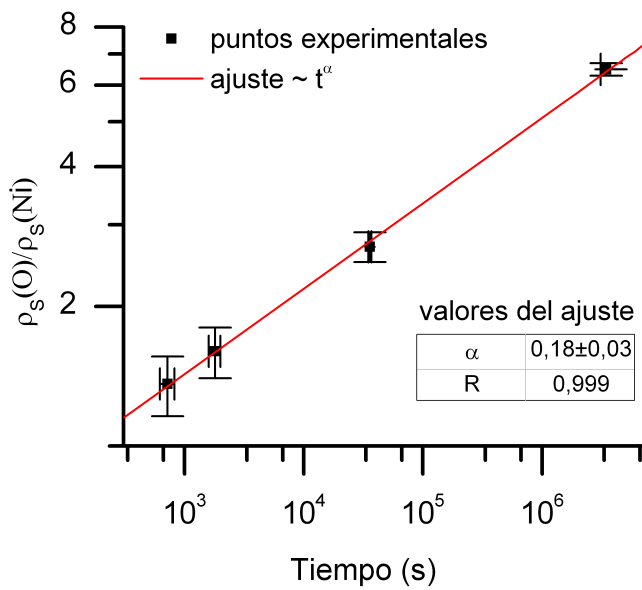


Figura A.5: Proporción de las concentraciones de O y Ni en el tiempo inferido de las mediciones por XPS en una película de níquel de 10 nm de espesor

Estimación a partir de la medición de resistencia eléctrica

Se puede hacer una estimación cuantitativa de la ganancia en peso de la película en el tiempo, si suponemos que los compuestos que va formando el níquel con el oxígeno son aisladores y no aportan en los procesos de conducción. Así se espera que a medida que se oxide la película, se reduzca el espesor efectivo de conducción d de forma proporcional a la formación de compuestos, lo cual es proporcional a la ganancia en peso, $w_g \propto d^{-1}$.

Como la resistencia eléctrica es inversamente proporcional al espesor efectivo de conducción: $R \propto d^{-1}$, llegamos a que:

$$w_g \propto R(t) \quad (\text{A.7})$$

Esta expresión es muy simplificada, ya que no considera efectos de tamaño en la conducción eléctrica. Además supone que la formación de los compuestos en la superficie reduce uniforme-

mente d y de forma lineal con la ganancia en peso. Pese a estas simplificaciones el gráfico R vs t en log-log (figura A.4) se muestra consistente con una ley de potencias para tiempos superiores a 5 min. El exponente encontrado al ajustar la curva de resistencia dio $\alpha = 0.22 \pm 0.05$, lo cual es similar al resultado obtenido por XPS.

A.5. Conclusiones

Se implementaron dos técnicas complementarias que sirven para medir de forma indirecta la cinética de oxidación de películas metálicas delgadas: por medio del monitoreo de señales de XPS en función del tiempo y medición de resistencia eléctrica versus tiempo de oxidación. De los resultados obtenidos hemos aprendido que ambas caracterizaciones son consistentes.

-Del análisis por XPS podemos concluir que en la fase inicial, esto es tiempos menores a 1 semana, los compuestos formados son mayoritariamente NiO en el bulto y Ni(OH)₂ en la superficie. En la fase tardía (tiempos mayores a 1 mes) comienzan a aparecer compuestos con estados de oxidación Ni³⁺ en la superficie de la película, presumiblemente NiOOH y Ni₂O₃; el NiO desaparece.

-La oxidación de películas delgadas de níquel del orden de unos pocos nanómetros de espesor y en condiciones ambiente sigue una ley de potencias: $w_g \propto t^\alpha$, con w_g la ganancia en peso, t el tiempo. El exponente promedio encontrado fue de $\alpha = 0.17 \pm 0.05$.

En el caso particular de las mediciones eléctricas sería conveniente implementar mediciones tipo Van der Pauw (4 contactos) para obtener mediciones más confiables de la resistencia. En el caso de las mediciones por XPS, sería conveniente medir también la señal por XPS de los compuestos estudiados (NiO, Ni(OH)₂ y otros) en forma aislada [44].

Hemos sido capaces, con estos primeros resultados, de obtener información cualitativa y semicuantitativa de la oxidación superficial de metales a escalas nanométricas.

Apéndice B

Código de los programas desarrollados

B.1. Obtención de los parámetros H , δ y ξ

Las imágenes de STM son manipuladas con el programa Nanotec WSxM 3.1 [45], a cada imagen se le aplica sustracción planar y luego se guarda en un archivo de matriz de alturas. Todos los códigos están en Mathematica 8.0.

B.1.1. Código para calcular la función $g(R)$

```
g2R = Compile[{{h, _Real, 2}, {L, _Integer}},  
Module[{up, mt, mtb, u, v, w, y, x}, up = Floor[Sqrt[2] L];  
mt = Table[0.0, {i, 1, up}]; mtb = Table[1, {i, 1, up}];  
Do[x = Floor[Sqrt[(u - w)^2 + (v - y)^2]] + 1;  
mt[[x]] = mt[[x]] + (h[[u, v]] - h[[w, y]])^2;  
mtb[[x]]++, {u, 1, L}, {v, 1, L}, {w, u, L}, {y, 1, L}];  
Take[mt/mtb, {2, up}], RuntimeAttributes -> {Listable},  
CompilationTarget -> "C", Parallelization -> False]
```

B.1.2. Código para ajustar los parámetros H , δ y ξ

```
FindFit[pt2, {2 \[Delta]^2 (1 - Exp[-(r/\[Xi])^(2 H)]), \[Delta] >  
0, \[Xi] > 0}, {{\[Delta], 2}, {\[Xi], 50}, {H, 0.8}}, r,  
Method -> "NMinimize"]
```

B.2. Cálculo de la resistividad en función de la temperatura

B.2.1. Constantes

Todas las constantes están en unidades del sistema internacional, salvo que el metro se cambia por el nanómetro, con esta elección se evita trabajar con cantidades demasiado pequeñas o grandes. La resistividad pasa a estar en unidades de $n\Omega m$.

Constantes Físicas:

Constante de Plank Reducida;

$$h = 1.05457 \cdot 10^{-16};$$

carga del electrón

$$q_e = 1.60218 \cdot 10^{-10};$$

masa del electrón

$$m_e = 9.10938 \cdot 10^{-31};$$

Constantes del Oro:

Densidad de electrones libres

$$n_e = 58.9877;$$

Constantes derivadas

Energ\U{ed}a de Fermi

$$E_f = \frac{h^2}{2 m_e} (3 \sqrt{\pi}^2 n_e)^{2/3};$$

k_f

$$k_f = \sqrt{(2 E_f m_e)/h^2};$$

Velocidad de Fermi:

$$v_f = \sqrt{(2 E_f)/m_e};$$

B.2.2. Resistividad como función de la temperatura según el modelo de Bloch-Gruneisen

Los valores para las constantes están obtenidos de [31]

$$A = 1.2359 \cdot 10^{-8}; B = -9.8996 \cdot 10^{-4}; C_2 =$$

$$3.3994 \cdot 10^{-2}; \Theta = 172.1;$$

$$\rho_f =$$

$$\text{Compile}[\{\{T, _Real\}\},$$

$$10^9 A (1 + (B T)/(\Theta - C_2 T))^4 ((\Theta - C_2 T)/$$

$$T)^{-5} \text{NIntegrate}[($$

$$x^5 \text{Exp}[x]) / (\text{Exp}[x] - 1)^2, \{x, 0, ((\Theta - C_2 T)/T)\}];$$

B.2.3. Disminución de la conductividad en función de l_0 en el modelo mSXW-fractal

$$a_0 = 0.3; k_c = \pi/a_0; \text{sol} =$$

$$\text{FindRoot}[(1 - (1 + x k_c^2 \sum_{i=1}^H x_i^2)^{-H}) / (2 H) - x == 0, \{x, 1\}]; a =$$

$$x /. \text{sol}[[1]];$$


```

q[n_] = Sqrt[(kF^2) - ((n \[Pi])/t)^2];
z[kp_, qn_] = (4 a \[Xi]^2 kp qn)/(1 + a \[Xi]^2 (kp + qn)^2); un = (
  n \[Pi])/t kF); Xc = (t kF)/\[Pi]; Nc = IntegerPart[Xc]; Xo =
  3/2 (1 - 1/3 (Nc/Xc)^2 (1 + 1/Nc) (1 + 1/(2 Nc)));
Q[kp_] := (\[Xi]^2 \[Delta]^2)/t \[Pi] \!\(
  \*UnderoverscriptBox[\(\[Sum]\), \ (m = 1\), \ (Nc\)]\(\(
  \*SuperscriptBox[\(\(
  \*FractionBox[\(\ (m \[Pi]\), \ (t\)]\)\), \ (2\)] Re[
  \*FractionBox[\(Hypergeometric2F1[1 + H, 1/2, 1, z[kp, q[m]]]\)\),
  SuperscriptBox[\(\(1 + a \[
  \*SuperscriptBox[\(\[Xi]\), \ (2\)]
  \*SuperscriptBox[\(\ (kp + q[m]\)\), \ (2\)]\)\), \ (1 + H\)]\)]\)\)\);
Ed = Exp[-(t/(un 1))];
R[kp_] = ((1 - Sqrt[kF^2 - kp^2] Q[kp])/(
  1 + Sqrt[kF^2 - kp^2] Q[kp]))^2;
mSXW[l_] = 1 - 3/2 1/t 1/(Xo Nc) (\!\(
  \*UnderoverscriptBox[\(\[Sum]\), \ (n = 1\), \ (Nc\)]\ (un \(\(1 -
  \*SuperscriptBox[\(\ (un\), \ (2\)]\)\)\)
  \*FractionBox[\(\(\(1 - R[kF
  \*SqrtBox[\(1 -
  \*SuperscriptBox[\(\ (un\), \ (2\)]\)\)]\)\)]\)\) \(\(1 - Ed\)\)\), \ (1 - R[kF
  \*SqrtBox[\(1 -
  \*SuperscriptBox[\(\ (un\), \ (2\)]\)\)]\ Ed\)]\)\)\);

```

B.2.4. Disminución de la conductividad en función de l_0 en el modelo PB

```

k[\[Nu]_] = Sqrt[kF^2 - ((\[Pi] \[Nu])/t)^2]; \[Nu]F =
  Floor[(3/\[Pi])^(1/3) ne^(1/3) t]; km[\[Nu]_] = t/\[Pi] k[\[Nu]];
z[\[Mu]_, \[Nu]_] = (4 a \[Xi]^2 k[\[Mu]] k[\[Nu]])/(

```

```

1 + a \[Xi]^2 (k\[Mu] + k\[Nu])^2);
gK[Hp_, \[Mu]_, \[Nu]_] = \[Pi]/
  2 Hypergeometric2F1[1 + Hp, 1/2, 1, z\[Mu], \[Nu]];
I\[Mu]\[Nu][\[Mu]_, \[Nu]_] = (
  8 \[Pi])/(1 + a \[Xi]^2 (k\[Nu] + k\[Mu])^2)^(1 + H)
  gK[H, \[Mu], \[Nu]];
J\[Mu]\[Nu][\[Mu]_, \[Nu]_] = (
  4 \[Pi] (1 + a \[Xi]^2 (k\[Nu]^2 + k\[Mu]^2)))/(
  a \[Xi]^2 k\[Mu] k\[Nu] (1 +
    a \[Xi]^2 (k\[Nu] + k\[Mu])^2)^(1 + H))
  gK[H, \[Mu], \[Nu]] - (4 \[Pi])/(
  a \[Xi]^2 k\[Mu] k\[Nu] (1 +
    a \[Xi]^2 (k\[Nu] + k\[Mu])^2)^H) gK[H - 1, \[Mu], \[Nu]];
dia = Table[\[Nu]^2 (kF^2 - ((\[Pi] \[Nu])/t)^2) \!\(
  \*UnderoverscriptBox[\(\[Sum]\), \(\[Mu] = 1\), \(\[Nu]F\)]\(\
  \*SuperscriptBox[\(\[Mu]\), \{2\}] I\[Mu]\[Nu][\[Nu], \[Mu]]\)\), {\
  \[Nu], \[Nu]F}]; m1 = DiagonalMatrix[dia]; m2 =
  Table[0.0, {\[Nu]p, \[Nu]F}, {\[Nu], \[Nu]F}]; Do[
  If[\[Nu] >= \[Nu]p,
    m2[[\[Nu], \[Nu]p]] = -k\[Nu] k\[Nu]p \[Nu]^2 \[Nu]p^2 J\[Mu]\
  \[Nu][\[Nu], \[Nu]p], {\[Nu], \[Nu]F}, {\[Nu]p, \[Nu]F}]; m2 =
  m2 + Transpose[LowerTriangularize[m2, -1]];
F = (t^2)/(2 \[Pi])
  DiagonalMatrix[Table[kF^2 - ((\[Pi] \[Nu])/t)^2, {\[Nu], \[Nu]F}]];
n\[Nu][\[Nu]_] =
  ne/\[Nu]F + \[Pi]/(2 t^3) ((\[Nu]F + 1) (2 \[Nu]F + 1))/6 - \[Pi]/(
  2 t^3) \[Nu]^2; ms = (\[Pi]^2 \[Delta]^2 \[Xi]^2)/(
  4 t^4) (m1 + m2); f0 = 1/2 (\[Nu]F + 1/2);

```

```

Cal[l_] :=
  (m0 = f0 DiagonalMatrix[Table[(k[\[Nu]])^2 (t/l), {\[Nu], \[Nu]F}]]];
  C1 = m0 + ms; T = F.(Inverse[C1]); \[Sigma]cal = \!\(
\*UnderoverscriptBox[\(\[Sum]\), \(\[Nu] =
  1\), \(\[Nu]F\)]\)(n\[Nu][\[Nu]] \(\
\*UnderoverscriptBox[\(\[Sum]\), \(\[Nu]p =
  1\), \(\[Nu]F\)]T[\(\([\[Nu], \[Nu]p\)]\)]\)\)\); \
\[Sigma]cal (1/(3^(1/3) ne^(-2/3) \[Pi]^(2/3)))^-1)

```

B.2.5. Disminución de la conductividad en función de l_0 en el modelo TA

```

TA[l_] = (me vF)/( h \[Pi] ne ) \!\(
\*UnderoverscriptBox[\(\[Sum]\), \(\[Nu] = 1\), \(\[Nu]F\)]
\*FractionBox[\(6\ \(\(-
\*SuperscriptBox[\(\[Nu]\), \(\[2]\)]\)\
\*SuperscriptBox[\(\[Pi]\), \(\[2]\)] +
\*SuperscriptBox[\(\[kF]\), \(\[2]\)]\
\*SuperscriptBox[\(\[t]\), \(\[2]\)]\)\)\), \(\[Pi]\ \(\((1 + 2\ \[Nu]F)\)\)\ \(\(6\
\*SuperscriptBox[\(\[t]\), \(\[2]\)] +
\*FractionBox[\(\[kF]\ 1\
\*SuperscriptBox[\(\[Nu]\), \(\[2]\)]\
\*SuperscriptBox[\(\[Delta]\), \(\[2]\)]\ \(\((1 + \[Nu]F)\)\)\),
SuperscriptBox[\(\[Nu]F\), \(\[2]\)]\)\)\)\);

```

B.2.6. Disminución de la conductividad en función de l_0 en el modelo TJM

```

TS[l_] = 1/\[Nu]F \!\(
\*UnderoverscriptBox[\(\[Sum]\), \(\[Nu] = 1\), \(\[Nu]F\)]
\*SuperscriptBox[\(\((1 +

```

```

\FractionBox[\(1\), \((6 \ \text{[Pi]} \ \((
\FractionBox[
SuperscriptBox[\(Nc\), \((2\)], \((
\FractionBox[\(kF\), \((2\)]
\FractionBox[\(\Delta\), \((2\)]\))\)) t\)]
\FractionBox[\(n\), \((2\)]\))\), \((-1\)]\);

```

B.2.7. Método iterativo para encontrar ρ_R a 4K

Este paso es común a todos los modelos, en cada caso se cambia F por la función de disminución de conductividad correspondiente a cada modelo.

```

[Rho]i = [Rho]4 ; [Rho]I = 1; co = 1; i = 1; While[
co >= 10^-6, [Rho]I = [Rho]i; [Rho]i = ([Rho]4) (F[
me vF)/((\[Rho]i) ne qe^2)); co = Abs[\[Rho]i/[Rho]I - 1];
i++];
lo = (me vF)/(\[Rho]i ne qe^2)

```

Apéndice C

**Journal of Applied Physics 110, 023710
(2011)**

Resistivity of thin gold films on mica induced by electron-surface scattering from a self-affine fractal surface

Raul C. Munoz,^{1,a)} Claudio A. Gonzalez-Fuentes,¹ Ricardo Henriquez,¹ Andres Espinosa,¹ German Kremer,² Luis Moraga,² Antonio Ibañez-Landeta,¹ Sebastian Bahamondes,² Sebastian Donoso,² and Marcos Flores¹

¹Departamento de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile. Blanco Encalada 2008. Casilla 487-3. Santiago 8370449, Chile

²Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile. Las Palmeras 3425, Santiago 7800024, Chile

(Received 5 April 2011; accepted 3 June 2011; published online 27 July 2011)

We present a rigorous comparison between resistivity data and theoretical predictions involving the theory of Palasantzas [G. Palasantzas and J. Barnas, *Phys. Rev. B* **56**, 7726 (1997)], and the modified Sheng, Xing, and Wang-fractal theory [R. C. Munoz *et al.*, *Phys. Rev. B* **66**, 205401 (2002)], regarding the resistivity arising from electron scattering by a self-affine fractal surface on gold films *using no adjustable parameters*. We find that both theories lead to an approximate description of the temperature dependence of the resistivity data. However, the description of charge transport based upon fractal scaling seems oversimplified, and the predicted increase in resistivity arising from electron-surface scattering seems at variance with other experimental results. If the samples are made up of grains such that the mean grain diameter $D > \ell_0(300)$, the electronic mean free path in the bulk at 300 K, then the predicted increase in resistivity at 4 K is of the order of a few percent. This contradicts published measurements of magnetomorphic effects arising from size effects where *electron-surface scattering is the dominant electron scattering mechanism at 4 K*. On the contrary, if the samples are made out of grains such that $D < \ell_0(300)$, then *the dominant electron scattering mechanism controlling the resistivity is not electron-surface scattering but rather electron-grain boundary scattering, and the latter electron scattering mechanism is not included in either theory*. © 2011 American Institute of Physics.

[doi:10.1063/1.3607974]

I. INTRODUCTION

A central issue regarding the century old problem of charge transport in nanometric metallic nanostructures¹ is how the surface of the structure affects electrical transport, when one or more of the dimensions characterizing the structure are comparable to or smaller than the mean free path of the charge carriers in the bulk. This has become known as the problem of size effects. The technical importance of this problem is reflected in the fact that it has given rise to several papers focused on this issue published over the last two years.^{2–10} However, after over a century of research, it would appear that the understanding of size effects in thin metallic films today still seems fragmentary and incomplete. Results published recently^{9,10} constitute a strong evidence that supports a suggestion published over 25 years ago,¹¹ and confirms that the contribution to the resistivity of a thin metallic film arising from electron scattering by structural defects other than rough surfaces (such as electron-grain boundary scattering) may be significant.

Over 15 years ago, the hypothesis that the surface of metallic films evaporated onto a substrate could be described as self-affine fractal was published.^{12,13} This hypothesis was

based on the analysis of X-ray diffraction data and surface roughness data recorded with a scanning tunneling microscope (STM) on some metallic films. Measurements of the roughness of the surface of gold films evaporated onto mica substrates employing an atomic force microscope (AFM),¹⁴ and of the roughness of gold films evaporated onto glass substrates performed with an STM^{15,16} confirmed this assumption in the case of gold films. This may have stimulated theoretical efforts that gave rise to two theories that predict the increase in resistivity arising from electron-scattering by a rough fractal surface.^{17,18} The predictions based upon these two theories of size effects have not yet been compared with thin film resistivity data.

In this paper we report a rigorous comparison between the resistivity measured on thin gold films deposited onto mica substrates under high vacuum (HV), whose surface can be described as a self-affine fractal, with the predictions based upon the two theories available.^{17,18} We imaged the surface topography of each sample employing an STM. From the topography we determined the parameters δ (rms roughness amplitude), ζ (lateral correlation length), and the Hausdorff index H that describes the fractal scaling of the rough surface of each specimen. The temperature dependence of the resistivity of thin gold films deposited onto mica substrates, was measured at temperatures T ranging from $4 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$.

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: ramunoz@ing.uchile.cl.

II. EXPERIMENTAL

We prepared gold films starting from gold pellets 99.9999% pure evaporated at 3 nm/min from a tungsten basket filament onto freshly cleaved mica substrates. The thickness was monitored *in situ* during the deposition by a quartz microbalance. In the course of previous exploratory experiments, we found out that by lowering the substrate temperature prior to evaporation we can reduce the average grain diameter on the films.¹⁹ Samples S1 through S3 were evaporated with the mica substrate preheated to 180 °C, the films were annealed in HV for 1 h at 270 °C after evaporation. Samples S4 through S6 were evaporated with the mica substrate precooled to -170 °C, and after evaporation they were slowly warmed up to room temperature. Details of the experimental setup can be found elsewhere.¹⁹ We chose these two substrate temperatures T_S because preheating the substrate to 180 °C leads to films made out of grains with an average diameter D in excess of 100 nm, while precooled the substrate to -170 °C leads to films made out of grains where D is in the neighborhood of 10 nm.¹⁹

The morphology and structure of the samples was determined via X ray diffraction (XRD), Rutherford back scattering (RBS), and STM. The X-ray signal was recorded by an X-ray diffractometer operating in the θ - 2θ mode, it indicates that the samples are made up of grains oriented such that direction $\langle 111 \rangle$ is perpendicular to the surface of the mica. The thickness of the samples was measured (to an accuracy of 5%) recording the RBS spectra of 2 MeV alpha particles from a Van der Graaff accelerator, and by a Tolansky optical microscope that allowed measuring the film thickness of the gold film evaporated onto a glass slide placed in close proximity of the mica substrate on each evaporation run.

We used the four point method to measure the resistivity of the films between 4 K and 300 K (± 0.1 K), injecting a current of 1.3 mA and 210 Hz, and measuring the voltage drop across the samples by means of computer controlled lock-in amplifiers. To obtain the parameters characterizing the roughness, the topography of the surface of each sample was recorded using an STM running in air, equipped with a Pt-Ir tip.

III. RESULTS

Electrical and morphological characterization of the samples is displayed in Table I.

In Figs. 1(a) and 1(b) we display the roughness data measured on sample S1 and S4, respectively. Here $g(R) = \langle (h(\mathbf{r}) - h(\mathbf{r}'))^2 \rangle$, where $h(\mathbf{r})$ represents the height measured with the STM at the in-plane coordinates $\mathbf{r} = (x, y)$, $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$, and the bracket represents an average involving some 10^9 random pairs of coordinates $(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ selected on each STM image, averaged over some 10 images of the surface of the film recorded at random locations. We also display in Fig. 1 the analytical representation of $g(R) = 2\delta^2[1 - \exp(-R/\xi)^{2H}]$.¹³ For sample S1, the rms roughness amplitude is $\delta = 3.3$ nm, the roughness correlation length is $\xi = 65.0$ nm and the fractal Hausdorff index is $H = 0.82$. For sample S4, $\delta = 1.3$ nm, $\xi = 7.9$ nm, and $H = 0.87$. The plots of the roughness measured on the other samples are similar to those displayed in Fig. 1; the corresponding parameters (δ , ξ , H) are displayed in Table I.

Decreasing the substrate temperature from $T_S = 180$ °C to $T_S = -170$ °C leads to a decrease of the grain diameter D by about an order of magnitude, to a decrease in the rms roughness amplitude δ by about a factor of three, and to a decrease in the lateral correlation length ξ by about an order of magnitude. Nevertheless, decreasing the substrate temperature does not seem to induce a drastic change in the fractal index H ; the values reported for H in Table I seem consistent with values reported by other researchers from STM images of gold films evaporated onto glass substrates.^{15,16} The roughness data of the exposed gold surface of films S1 through S6 seems, indeed, consistent with a self-affine fractal scaling.

For samples S1 through S3, the resistivity of the samples is ordered such that it decreases with increasing thickness, at temperatures T such that $4 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$. The samples exhibit a resistivity $\rho(300)$ that is some 20% to 45% in excess of the resistivity of 22.5 n Ω -m expected from electron-phonon scattering, the electron scattering mechanism dominant in high purity crystalline gold at 300 K. Cooling to 4 K decreases the resistivity of the films by one order of magnitude, leading to a $\rho(4)$ that differs by over a factor of 3

TABLE I. Electrical and morphological characterization of the samples. T_S : Temperature at which the mica substrate was preheated or precooled, prior to evaporation. (*) indicates that samples were annealed for 1 hour at 270 °C in HV after evaporation. t : Sample thickness. $\rho(300)$: film resistivity at 300 K. $\rho(4)$: resistivity at 4 K. $\ell(4)$: average distance traveled by the electron at 4 K between scattering events, according to Drude's model. D : average grain diameter (diameter of a circle enclosing the same area, averaged over several hundred grains per sample). δ_1 : rms roughness amplitude computed over 10 images recorded with the STM on the scale of $L \times L \text{ nm}^2$ containing 512×512 pixels each. For samples S1 through S3, $L = 300$ nm; for samples S4 through S6, $L = 150$ nm. (δ , ξ , H) are the parameters describing $g(R) = 2\delta^2[1 - \exp(-R/\xi)^{2H}]$, where δ is the rms roughness amplitude ξ : is the lateral correlation length, and H is Hausdorff index describing the fractal scaling of the surface of each film.

Sample	T_S (°C)	t (nm)	$\rho(300)$ (n Ω m)	$\rho(4)$ (n Ω m)	$\ell(4)$ (nm)	D (nm)	δ_1 (nm)	δ (nm)	ξ (nm)	H
S1	+180 (*)	54	32.7	7.6	110	109.7	3.2	3.3	65.0	0.82
S2	+180 (*)	96	29.9	4.1	205	159.7	4.8	4.3	75.6	0.83
S3	+180 (*)	135	25.9	2.6	325	179.2	3.2	2.9	67.7	0.85
S4	-170	49	99.1	73.9	12.3	12.0	1.3	1.3	7.9	0.87
S5	-170	109	92.4	68.7	11.8	13.0	1.6	1.4	10.2	0.87
S6	-170	150	85.2	64.7	13.0	15.2	1.8	1.7	7.6	0.84

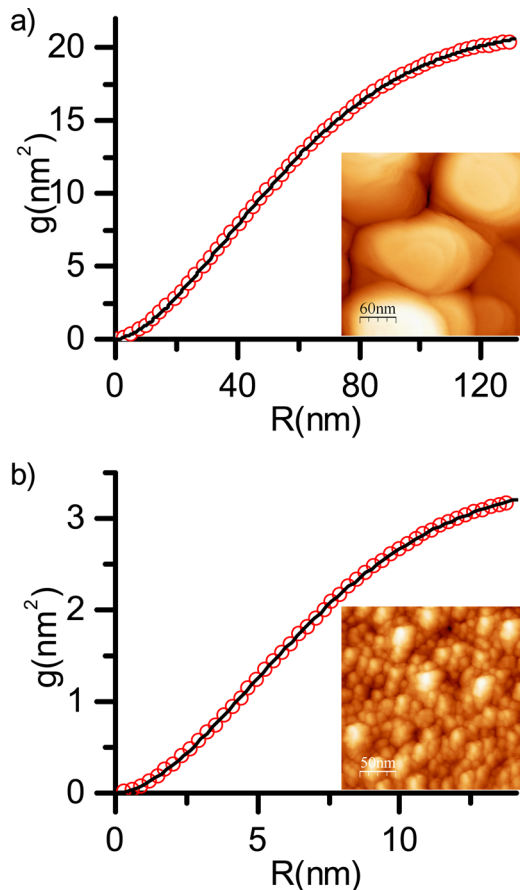


FIG. 1. (Color online) Plot of the average $g(R) = \langle (h(\mathbf{r}) - h(\mathbf{r}'))^2 \rangle$, where $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$, involving some 10^9 random pairs of coordinates $(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ for each STM image, averaged over images of the surface of the film recorded at random locations. The (red) empty circles represent the $g(R)$ data recorded with the STM, the solid black line represents the theoretical description of $g(R) = 2\delta^2 [1 - \exp(-R/\xi)^{2H}]$. (a) Sample S1: Experimental $g(R)$ obtained by averaging over 10 STM images $300 \times 300 \text{ nm}^2$ containing 512×512 pixels each. Theoretical $g(R)$ computed with $\delta = 3.3 \text{ nm}$, $\xi = 65.0 \text{ nm}$. $H = 0.82$. (b) Sample S4: Experimental $g(R)$ obtained by averaging over 10 STM images $150 \times 150 \text{ nm}^2$ containing 512×512 pixels each. Theoretical $g(R)$ computed with $\delta = 1.3 \text{ nm}$, $\xi = 7.9 \text{ nm}$. $H = 0.87$.

between the thinnest and the thickest film, in spite of the fact that the corresponding $\rho(300)$ do not differ by more than 30%. For samples S1 through S3, we obtain at 4 K an electronic mean free path (according to Drude's model) $\ell(4) \geq 2t$, where t is the film thickness; such observations are consistent with results already published.¹⁹

For samples S4 through S6, the resistivity of the samples also seems ordered such that it decreases with increasing thickness, at temperatures T such that $4 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$. However, the samples exhibit a resistivity $\rho(300)$ that is about four times larger than the $22.5 \text{ n}\Omega\text{-m}$ expected from electron-phonon scattering at 300 K. This, and measurements of resistivity on gold films made out of small grains already published,¹⁹ indicates that there is another electron scattering mechanism that dominates the resistivity, different from electron-phonon and from electron-surface scattering. Cooling to 4 K decreases the resistivity of the films by a modest 20%. For samples S4 through S6, we obtain at 4 K an electronic mean free path $\ell(4)$ that is comparable to

the grain diameter D , suggesting that electron-grain boundary scattering is the dominant electron scattering mechanism.¹⁹

IV. ANALYSIS OF RESISTIVITY DATA USING AS INPUT THE SURFACE ROUGHNESS DATA: DETERMINATION OF THE BULK RESISTIVITY ρ_0 AND BULK MEAN FREE PATH ℓ_0

Since the parameters (δ, ξ) describing the rough surface are no longer adjustable parameters but instead are measured through independent experiments, the question arises of how these parameters can be used as input to analyze thin film resistivity data.

Several existing theories of size effects allow the calculation of the ratio $\rho(T)/\rho_0(T)$ in terms of a function $f[\delta, \xi, x(T) = t/\ell_0(T)] > 1$, where $f(\delta, \xi, x)$ is a function predicted by any of the theories of size effects that describes the increase in resistivity attributable to electron-surface scattering without adjustable parameters. Function $f(\delta, \xi, x)$ depends on the parameters δ and ξ characterizing the rough surface giving rise to electron scattering and depends as well on the ratio $x = t/\ell_0$, where t is the film thickness, and $\rho_0(T)$ and $\ell_0(T)$ are unknown quantities that characterize the bulk: the resistivity and the electronic mean free path that would be observed at temperature T if electron-surface scattering was switched off. This definition of the bulk parameters corresponding to a thin film has been a stumbling block for comparing thin film resistivity data with theoretical predictions ever since the pioneering work of Sondheimer on size effects.²⁰

In fact, the film resistivity predicted by any of the theories of size effects, $\rho(T)$, faces the severe practical difficulty that in order to calculate $\rho(T)$, we need to know $\rho_0(T)$ and $\ell_0(T)$ that characterize the bulk at temperature T for each sample, and these parameters are not known a priori.

We stress again that in all theories of size effects, ρ_0 and ℓ_0 correspond to what would be observed in a film sufficiently thick (such as to warrant that the effect of electron-surface scattering is entirely negligible), but a film carrying the same concentration of impurities/defects as the sample being measured. To illustrate the difficulties arising from such definition, we consider a first approximation to the mean free path, $\ell_1(4) = \sigma(4) m^* v_F / (n q^2) = m^* v_F / [\rho(4) n q^2]$, where $\sigma(4)$ is the conductivity of the film measured at 4 K, m^* is the electron effective mass, v_F is the Fermi velocity, n the electron density, and q is the electron charge. This value $\ell_1(4)$ does not represent the mean free path in the bulk $\ell_0(4)$ at 4 K, but rather an underestimation, for it already incorporates the effect of electron-surface scattering that increases the resistivity of the specimen $\rho(4)$ above the resistivity of the bulk $\rho_0(4)$, that would be observed if electron-surface scattering was switched off.

To be able to compare theory and experiment, it seems convenient to determine the unknown quantity ℓ_0 by imposing a condition of self-consistency: That ℓ_0 be such that the theoretical prediction (regardless of the model employed to describe size effects) coincides with experimental data at

4 K, temperature at which the contribution to the film resistivity arising from electron-phonon scattering is negligible because the phonons are frozen out. We plotted

$\rho(4) = \rho_0[\ell_0(4)]f[\delta, \xi, x(4)] = \frac{m^*v_F f(\delta, \xi, x(4) = \frac{\ell_0(4)}{t})}{nq^2 \ell_0(4)}$ as a function of the bulk mean free path $\ell_0(4)$ at 4 K, for each theory, employing the values of (δ, ξ) characterizing the rough surface *measured through independent experiments*. From the plot we found the value of $\ell_0(4)$ and the corresponding $\rho_0(4)$, that reproduces the residual resistivity $\rho(4)$ measured on each sample. The results coincide with those obtained following an iteration procedure already published.²¹ This method of data analysis departs from the traditional method of data analysis used for several decades, *where* $\ell_0(T)$ and $\rho_0(T)$ have been assumed to be the same for a family of films of the same metal but of different thickness, prepared under similar conditions of evaporation.

The bulk resistivity $\rho_0(4)$ obtained through this process allows an estimation of the bulk collision time at 4 K, $\tau_0(4) = m^*/(nq^2\rho_0(4))$, as well as the bulk resistivity $\rho_0(T)$ and bulk mean free path $\ell_0(T)$ at $T > 4$ K. Increasing temperature T adds a statistically independent collision time $\tau(T)_{\text{EL-PHON}}$ due to electron-phonon scattering. The average time between collisions in the bulk at temperature $T > 4$ K, can then be computed using the Bloch-Grüneisen theory obeying Matthiessen's rule: $1/\tau_0(T) = 1/\tau_0(4) + 1/\tau(T)_{\text{EL-PHON}}$. We computed $\tau(T)_{\text{EL-PHON}}$ from the known values of the intrinsic resistivity $\rho_0(T)_{\text{EL-PHON}}$ (arising solely from electron-phonon scattering at temperature T) for crystalline gold.²²

Experiments performed on gold films grown onto sapphire substrates suggest that surface effects may lead to a softening of the phonon modes, that would manifest as a reduction of the Debye temperature with decreasing thickness of the films.²³ We are working on resistivity data analysis incorporating this hypothesis.

The average distance $\ell_0(T) = v_F\tau_0(T)$ computed in this way represents *the mean free path in the bulk, in a crystal having the same concentration of impurities/defects as the thin film sample*. The values of $\rho_0(4)$ emerging from data analysis involving different theoretical models are listed in Table II.

TABLE II. Residual resistivity $\rho(4)$. t : Sample thickness. $\rho(4)$: Sample resistivity at 4 K. $\rho_0(4)$: Theoretical residual resistivity of the bulk, according to different models: modified theory of Sheng, Xing, and Wang fractal [mSXW-fractal (Ref. 18)]. Palasantzas and Barnas model [PB (Ref. 17)]. Tesanovic, Jaric, and Maekawa [TJM (Ref. 29)]. Trivedi and Aschroft [TA (Ref. 30)].

Sample	t (nm)	$\rho(4)$ (nΩ m)	$\rho_0(4)$ mSXW-fractal (nΩ m)	$\rho_0(4)$ PB (nΩ m)	$\rho_0(4)$ TJM (nΩ m)	$\rho_0(4)$ TA (nΩ m)
S1	54	7.6	7.4	7.2	0.07	0.18
S2	96	4.1	4.0	3.8	0.02	0.06
S3	135	2.6	2.5	2.5	0.03	0.08
S4	49	73.9	73.1	73.8	34.7	46.4
S5	109	68.7	68.4	68.7	42.7	51.6
S6	120	64.7	64.5	64.4	34.4	44.0

V. COMPARISON BETWEEN THEORIES OF SIZE EFFECTS INVOLVING ELECTRON SCATTERING FROM A SELF-AFFINE FRACTAL SURFACE AND THIN FILM RESISTIVITY DATA

Regarding the theoretical description of size effects, there are theories based upon a classical description of electron motion provided by a Boltzmann transport equation (BTE), and there are quantum theories published over the last two decades based upon quantum field theory applied to solid state physics.

In Fig. 2 and Fig. 3 we display the comparison between theoretical predictions based upon some of the theories available and thin film resistivity data. In Table II we display the bulk resistivity at 4 K, $\rho_0(4)$, that emerges from the data analysis performed according to the method described in Sec. IV, for each of the different theories.

A. Theory of Palasantzas and Barnas

The theory of Palasantzas and Barnas¹⁷ (PB) describes the effect of electron-surface scattering based on the model published by Calecki.²⁴ The latter model proceeds from a classical description of electron motion based upon BTE, *and does not include electron scattering in the bulk*.

Hence, to compare theory and experiment, we must include into Calecki's formalism the effect of other electron scattering mechanisms acting in the bulk. The relevant electron scattering mechanisms in the bulk are electron scattering by phonons and electron scattering by impurities/defects. Although neither of the two relevant electron scattering mechanisms in the bulk induce sub band mixing, electron-surface scattering does induce sub band mixing, and this gives rise to the necessity of solving numerically the equations of motion contained in the model. A method to do so and to include electron-surface scattering as well as these bulk electron scattering mechanisms into Calecki's theory has been published.^{25,26}

The collision time matrix T contained in Calecki's model is defined by $C(\epsilon)T(\epsilon) = F(\epsilon)$ [Eq. (22) in Ref. 24]. Within the context of the application of Calecki's theory to fractal surfaces, the context of PB theory, the proper matrix elements describing electron scattering from a fractal surface $C_{\nu\nu'}$ are given by Eq. (2) in Ref. 17. These matrix elements were computed without approximations, from Eqs. (1)–(4) of Ref. 17, using the scaling defined by Eq. (7) of Ref. 17. To compare theory and experiment we added to $C_{\nu\nu'}$ given by Eq. (2) of Ref. 17, the diagonal elements $F(\epsilon)_{\nu\nu'}$ times $1/\tau_0$, where τ_0 represents the average electron collision time in the bulk.^{25,26} Following the procedure outlined in Sec. IV, we computed the collision time corresponding to electron-impurity scattering (Eq. (45) of Ref. 24) and added the phonon contribution to determine the temperature dependence of the resistivity at temperatures T , $4 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$. The effect of electron scattering by a rough self-affine fractal surface was computed using the *numerical solution of the transport equations contained in the PB model of Ref. 17, involving no approximations*, incorporating electron-scattering in the bulk in the manner described in Sec. IV.

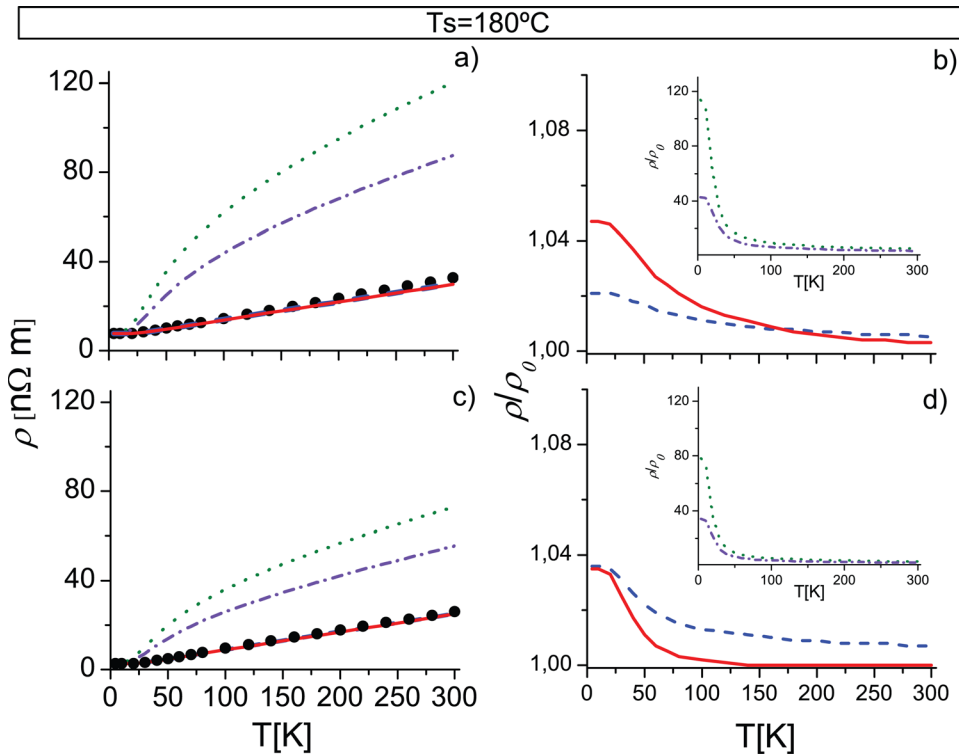


FIG. 2. (Color online) Comparison between the temperature dependence of the resistivity measured on thin gold films deposited onto mica substrates, with theoretical predictions. Empty black circles: Resistivity data. Red solid line: PB model (Ref. 17). Blue dashed line: mSXW-fractal model (Ref. 18). Green dotted line: TJM model (Ref. 29). Violet dashed-dotted line: TA model (Ref. 30). (a) Sample S1: Theoretical predictions computed with $\delta = 3.3$ nm, $\xi = 65.0$ nm. $H = 0.82$. (b) Theoretical predictions of ρ/ρ_0 as a function of temperature. (c) Sample S3: Theoretical predictions computed with $\delta = 2.9$ nm, $\xi = 67.7$ nm. $H = 0.85$. (d) Theoretical predictions of ρ/ρ_0 as a function of temperature.

B. Modified (fractal) theory of Sheng, Xing, and Wang

Quantum theories of size effects have been developed that contain *no adjustable parameters*, and predict the film resistivity as a function of the parameters (δ , ξ) that describe the roughness of the surface of metallic films. The quantum description of charge transport suggests that the relevant scale of length concerning electron-surface scattering, is set by the Fermi wave length λ_F of the charge carriers, which for gold is $\lambda_F = 0.52$ nm. Therefore, the relevant corrugations that should mainly determine the increase in resistivity arising from electron-surface scattering, are those taking place over a scale of length comparable to λ_F to within an order of magnitude.

Sheng, Xing, and Wang (SXW) published in 1995, a quantum theory of size effects that unifies the quantum transport theories then available, applicable to different special cases,²⁷ with the classical formalism of Sondheimer.²⁰ Instead of using a description of electron motion based upon the classical BTE, SXW calculated instead the Green's function describing an electron gas confined within two potential barriers described by randomly rough surfaces. SXW computed the dissipative part of the electron self-energy due to electron scattering by the rough surfaces using Dyson's equation, and proceeded to calculate the conductivity of the film using the Kubo transport formalism. A major limitation of the theory is that SXW modeled the surface roughness by a white-noise surface profile, assuming that the height-height autocorrelation function (ACF) that on the average characterizes the rough surface is proportional to a Dirac's delta function, and hence its Fourier transform is a constant independent of the in-plane momentum of the electron. This constant becomes, once again, an adjustable parameter.

To remove this limitation and to eliminate adjustable parameters from the theory, we published a modified version of SXW theory (mSXW), that permits the calculation of both the *quantum specularity function* $R(\delta, \xi)$ and of the increase in resistivity attributable to electron-surface scattering, in films where the surface roughness is represented by an average ACF described either by a Gaussian or by an exponential.²⁸

To include the effects of electron scattering by a self-affine fractal surface, we included into the mSXW formalism the scaling law defined by Eq. (7) of Ref. 17. The result is the mSXW-fractal model.¹⁸ The resistivity predicted by this model was computed as the inverse of the conductivity given by Eq. (3) of Ref. 18. The bulk resistivity and the temperature dependence of the resistivity were included into the model following the method described in Sec. IV.

C. Other quantum transport theories

There are other quantum transport theories based neither on Calecki's model nor on the SXW model that proceed from a description of electron motion where BTE has been abandoned, that also predict the increase in resistivity of metallic films arising from electron-surface scattering. In these models the average ACF is represented by a white-noise approximation rather than by a fractal scaling law. There is the model of Tesanovic, Jaric, and Maekawa (TJM, Ref. 29), and that of Trivedi and Ashcroft (TA, Ref. 30). These models predict the increase in resistivity of metallic films in terms of the parameters [$\rho_0(T)$, $\ell_0(T)$, δ]. The analysis of the surface roughness data needed to establish whether or not the roughness of each specimen does satisfy a fractal scaling law, provides as a by-product the rms roughness amplitude

δ measured over the distance L used to record the topography of the surface. Therefore, it seems interesting to explore similarities and differences between the predictions of theories describing electron scattering from a fractal surface, with predictions based upon theories describing electron scattering from a surface where the ACF is described by a white noise approximation whose rms amplitude is δ , instead of a fractal scaling law.

Using the TJM formalism and the values of δ displayed in Table I as input data, we computed the resistivity of the films as the inverse of the conductivity given by Eq. (7) of Ref. 29. In the case of the TA theory, we computed the resistivity of the films as the inverse of the conductivity given by Eq. (4.13) of Ref. 30.

The quantum models mSXW-fractal, TJM and TA considered in the data analysis, are known to lead to sizable violations of Mathiessen's rule at 4 K, because of interference between electron-surface and electron-impurity scattering.^{18,31} The theoretical foundation underlying Mathiessen's rule arises from a classical description of electron motion based upon BTE, and upon solutions of BTE where the relaxation time approximation is used to describe the effect of different electron scattering mechanisms.³² It seems interesting to note that, as a consequence of Calecki's formalism (based upon BTE), it turns out that the effect of electron-surface scattering within the Boltzmann collision operator *cannot be represented by a relaxation time in metallic films, for a relaxation time does not exist* (unless the metallic film is so thin that there is only one occupied sub band).²⁴ Consequently, once this description of electron motion based upon solutions of BTE employing a relaxation time is abandoned, it is natural to expect violations of Mathiessen's rule, when one of the relevant electron scattering mechanisms is electron-surface scattering.

We expect interference to take place between electron-surface and electron-impurity scattering, a subject that was recently discussed from the theoretical point of view, using a mapping transformation that maps a system with random rough boundaries onto an equivalent physical system with ideal boundaries but a distorted bulk Hamiltonian.³³ This interference is manifested in violations of Mathiessen's rule, e. g., in the fact that the resistivity ρ_{S+IMP} arising from electron-surface (e-S) scattering and electron-impurity (e-IMP) scattering acting together, at 4 K, is *not* the sum of the resistivities, ρ_S [arising solely from (e-S)], plus ρ_{IMP} [arising solely from (e-IMP) scattering].

VI. DISCUSSION

The measurement of the surface topography is related to the scales of distances L involved in the description of a rough self-affine fractal surface. The results displayed in Table I and Fig. 1, indicate that the distance δ and δ_1 are roughly the same; this suggests that the images recorded and the number of data points employed in the topography data analysis provide, indeed, a faithful representation of the roughness of the surface. Hence, the distance δ represents the rms roughness amplitude measured over the area $L \times L$ ($L = 300$ nm in the case of samples S1 through S3,

$L = 150$ nm for samples S4 through S6), and the lateral correlation length ξ is roughly given by the radius of the grains found within the scan area. These distances, when fed into either the PB model or the mSXW-fractal theory, lead to a rather accurate description of the temperature dependence of the resistivity of samples S1 through S3. These models lead to a modest under/over estimation of the resistivity at room temperature in the case of samples S4 and S6, respectively. The resistivity predicted by PB coincides to within 1% with that predicted by mSXW-fractal. The increase in resistivity ρ/ρ_0 is of the order of a few percent (even at temperatures close to 4 K) in the case of samples S1 through S3; it is smaller than 1% in samples S4 through S6.

On the contrary, if distance δ is fed into the TJM or the TA models, they lead to predictions which are quite dissimilar in the case of samples S1 through S3, when compared to predictions for samples S4 through S6.

In the case of samples S1 through S3, the increase in resistivity induced by electron-surface scattering predicted by TJM and TA turns out to be about two orders of magnitude at 4 K, as displayed in Fig. 2 and Table II. Once the bulk resistivity $\rho_0(4)$ has been found that is consistent with the theoretical prediction of the huge increase in resistivity arising from electron-surface scattering, following the procedure described in Sec. IV, then the TJM and TA model lead to an overestimation of the resistivity observed at 300 K (as displayed in Fig. 2) that can be as large as a factor of 3, due to the significant increase in resistivity at 4 K arising from size effects predicted by TJM and TA theories.

This is in contrast to the case of samples S4 through S6, displayed in Fig. 3, where the resistivity predicted by TJM leads to a modest overestimation of the resistivity at 300 K. The temperature dependent resistivity predicted by TA coincides with experimental data in the case of S4, in the case of S6 the TA theory leads also to a modest overestimation of the resistivity at 300 K. However, the residual resistivity $\rho_0(4)$ is high for both models, of the order of 50% to 100% of the resistivity $\rho_0(300) = 22.5$ n Ω -m arising from electron-phonon scattering at 300 K. This results in an increase in resistivity ρ/ρ_0 (attributable to electron-surface scattering) that ranges roughly between 40% for TA to 80% for TJM at 4 K, that remains high even at 300 K.

An interesting result that emerges from the comparison between theory and experiment and from the results displayed in Table II, using (δ, ξ) as input data (rather than as adjustable parameters) and using quantum theories of size effects to estimate the bulk resistivity, is that the bulk resistivity $\rho_0(4)$ turns out to be both model dependent and thickness dependent. This is consistent with results already published.^{21,34,35} The thickness dependence of the bulk resistivity and mean free path at 4 K, suggests a concentration of defect/impurities that depends on film thickness.^{21,34,35}

Note that the Bloch-Grüneisen theory of the resistivity of crystalline metals, based upon a solution of BTE, includes a temperature independent residual resistivity ρ_R that adds to the temperature-dependent resistivity arising from electron-phonon scattering. In crystalline metals ρ_R is also observed to depend on the impurity/defect concentration present in the crystalline sample.²² However, in the case of metal films, as

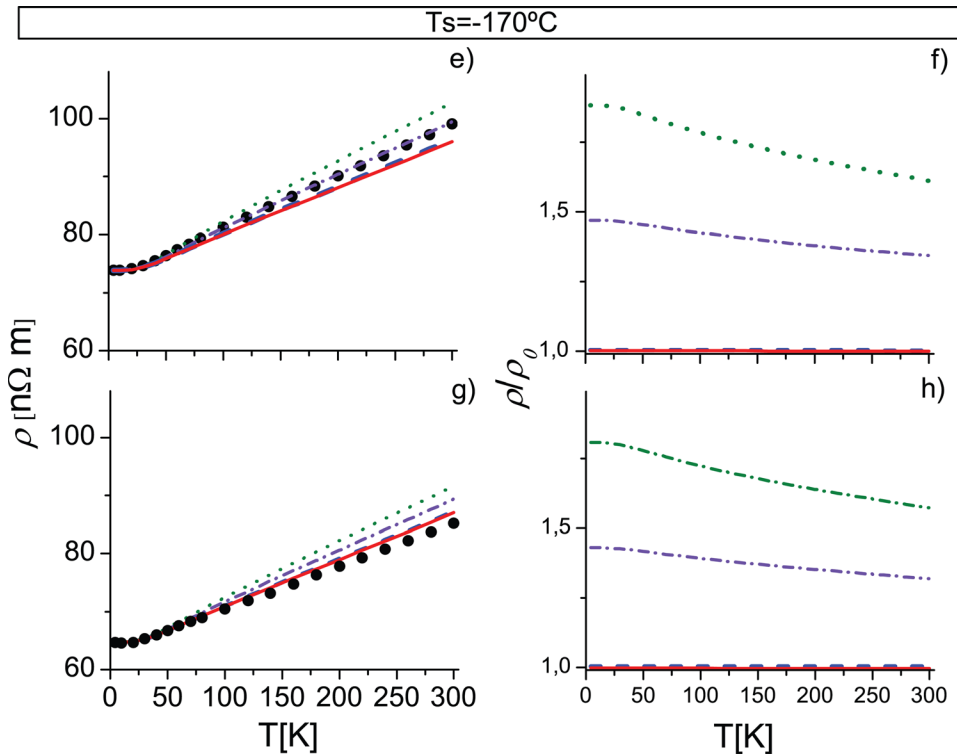


FIG. 3. (Color online) Comparison between the temperature dependence of the resistivity measured on thin gold films deposited onto mica substrates, with theoretical predictions. Symbols are the same as in Fig. 2. (e) Sample S4: Theoretical predictions computed with $\delta = 1.3$ nm, $\xi = 7.9$ nm, $H = 0.87$. (f) Theoretical predictions of ρ/ρ_0 as a function of temperature. (g) Sample S6: Theoretical predictions computed with $\delta = 1.7$ nm, $\xi = 7.6$ nm, $H = 0.84$. (h) Theoretical predictions of ρ/ρ_0 as a function of temperature.

mentioned in Sec. V C, the residual resistivity of the film cannot be represented by an additive term, because of the interference between electron-surface and electron-impurity scattering inherent to quantum theories of size effects where BTE has been abandoned.

In order to elucidate the reasons underlying such interesting results, it seems appropriate to consider additional experimental evidence available. We published the analysis of resistivity data for samples prepared with the mica substrate precooled to -170°C .¹⁹ It turns out that the resistivity data is well explained by the theory of Mayadas and Shatzkes, and the increase in resistivity in samples made out of small grains originates essentially from electron-grain boundary scattering.

On the other hand, in samples prepared with the substrate preheated to 180°C and annealed after evaporation, there are magnetomorphic effects arising from electron-surface scattering. We published the measurement of the Hall mobility,³⁶ of the Hall constant,²⁶ of the transverse magnetoresistance³⁷ and of the longitudinal magnetoresistance³⁸ of thin gold films deposited onto mica substrates, where the mica substrate was preheated to 180°C , and the samples were annealed for 1 h in HV at 270°C after evaporation. Because of the sample preparation method, we are certain that in samples S1 through S3 electron-surface scattering is the dominant electron scattering mechanism at 4 K, rather than electron-grain boundary scattering. The finger print that allows univocal identification of electron-surface scattering being the dominant electron scattering mechanism at 4 K, is an *average electron scattering time* (which is proportional to the Hall mobility) that depends linearly on film thickness. The experiment also reveals that at 4 K, both the transverse magnetoresistance as well as the longitudinal magnetoresistance observed at 4 K and 9 T,

increases with increasing film thickness.^{37,38} However, when the temperature of the samples increases to some 50 K, then the Hall mobility decreases by over a factor of two,³⁶ and the transverse magnetoresistance³⁷ as well as the longitudinal magnetoresistance³⁸ observed at 9 T decreases by over a factor of four. The magnetomorphic effects arising from electron-surface scattering observed in the presence of a magnetic field, indicates that at 4 K, electron-surface scattering is the dominant electron scattering mechanism, whereas at 50 K, electron-phonon scattering (instead of electron-surface scattering) takes over as the dominant electron scattering mechanism.

A dominant role of electron-surface scattering at 4 K, should be reflected in a ratio $\rho(4)/\rho_0(4)$ that exceeds unity by a significant margin. On the contrary, a dominant role of electron-phonon scattering over electron-surface scattering at 50 K, should be reflected in a ratio $\rho(50)/\rho_0(50)$ that exceeds unity by a small amount.

Although the temperature dependence of the resistivity predicted by PB and by mSXW-fractal model do (roughly) agree with the data in samples S1 through S3, the ratio $\rho(T)/\rho_0(T)$ predicted by these two models do not agree with the resistivity ratio expected from the magnetomorphic effects already published, arising from electron-surface scattering measured on samples prepared under similar conditions of evaporation. In this sense, there seems to be a lack of consistency between the resistivity predicted by both the mSXW and the PB models, and the observed magnetomorphic effects.

The reason why the quantum mSXW model leads to a resistivity ratio which is inconsistent with observed magnetomorphic effects in samples S1–S3, is related to the scale of distances involved in measuring surface roughness. It turns

out that the mSXW formalism incorporates a mechanism that allows a selection of the scale of distances relevant for describing electron-surface scattering,³⁴ and the maximum increase in resistivity takes place when the scale of distances L over which the surface roughness is measured, is such that the rms roughness amplitude $\delta/\lambda_F \approx 0.4$ (in gold, $\lambda_F = 0.52$ nm). The area $L \times L$ used for the determination of δ in this work is significantly larger than the area sampled by the electron wave packet, hence $\delta/\lambda_F \geq 3$, which leads to a reduction of about one order of magnitude of the increase in resistivity arising from electron-surface scattering predicted by theory.

In the case of the PB model, the theory is based upon Calecki's formalism,²⁴ and this formalism already includes the effect of a magnetic field within BTE. The discrepancy between the ratio $\rho(4)/\rho_0(4)$ predicted by the PB formalism and the observed magnetomorphic effects underline the inability of Calecki's theory to appropriately describe electron-surface scattering. When the electron scattering mechanisms present in the bulk are included into the theory, the matrix elements describing electron-surface scattering turn out to be too small to accurately account for size effects, which leads to an underestimation by several orders of magnitude of the transverse magnetoresistance observed at 4 K.^{25,36,37}

Regarding the predictions based upon the TJM model and the TA theory, although both theories are based upon a quantum description of electron motion where the BTE equation has been abandoned, neither of them incorporates a mechanism that allows a selection of the scale of distances appropriate for describing electron-surface scattering, as the mSXW model does.^{34,35} The consequence is that in both the TJM and the TA model, the ratio ρ/ρ_0 increases *monotonically* with increasing δ .

In the case of samples S1 through S3, if the TJM or TA theories are used to find the bulk resistivity $\rho_0(4)$ at 4 K, using as input the parameter δ measured over an area that is significantly larger than the area sampled by the wave packet representing an electron colliding with the rough surface, then δ will be overestimated; hence we expect that theory will severely overestimate the increase in resistivity arising from electron-surface scattering. This overestimation is reflected in a bulk resistivity $\rho_0(4)$ that is roughly two orders of magnitude *smaller* than the observed film resistivity $\rho(4)$ at 4 K. The overestimation of electron-surface scattering at 4 K leads to an overestimation of the resistivity of the film at 300 K that ranges between a factor of 2 and 3. The underlying reason is, the scale of distances over which the rms roughness amplitude δ is measured, is too large compared to the scale of distance relevant for describing electron-surface scattering.

In the case of samples S4 through S6, the reason that explains the high resistivity observed in these samples is the dominant role of electron-grain boundary scattering.¹⁹ This dominant role is reflected in a bulk resistivity $\rho_0(4)$ that is already 50% to 100% larger than the resistivity arising from electron phonon scattering at room temperature. In these samples electron-grain boundary scattering is certainly the dominant electron scattering mechanism over the temperature range investigated,¹⁹ and this scattering mechanism is not included either in the PB model or into the mSXW-fractal model.

VII. SUMMARY

We present a rigorous comparison between resistivity data and theoretical predictions involving the theory of Palasantzas and the mSXW-fractal theory, regarding the resistivity arising from electron scattering by a self-affine fractal surface *using no adjustable parameters*. The resistivity of a family of thin gold films deposited on mica was measured at temperatures T between 4 K and 300 K. From images of the topography of the surface recorded with a scanning tunneling microscope, we verified that the surface of the samples included in this work do obey a self-affine scaling law (even though the average diameter D of the grains making up the samples differ by about one order of magnitude), and we determined the rms roughness amplitude δ , the lateral correlation length ξ , and the fractal Hausdorff index H governing the fractal scaling of the surface roughness of each film. Using (δ, ξ, H) as input data, we found that both theories lead to an approximate description of the temperature dependence of the resistivity data. However, the description of charge transport based upon fractal scaling seems oversimplified, and the predicted increase in resistivity arising from electron-surface scattering seems at variance with results from other experiments. On the one hand, if the samples are made up of grains such that D is larger than about three times the electronic mean free path in the bulk at 300 K [$\ell_0(300) = 38$ nm in gold], then the predicted increase in resistivity at 4 K is of the order of a few percent. However, magnetotransport coefficients measured at 4 K (Hall mobility and magnetoresistance) exhibit a marked dependence on film thickness, indicating that in this case *the dominant electron scattering mechanism at 4 K is electron-surface scattering*. The small increase in resistivity predicted by fractal scaling seems inconsistent with electron-surface scattering *being the dominant electron scattering mechanism at 4 K*. On the other hand, if the samples are made out of grains such that $D < 0.5 \ell_0(300)$, then *the dominant electron scattering mechanism controlling the resistivity is not electron-surface scattering but rather electron-grain boundary scattering, and the latter electron scattering mechanism is not included in either theory*.

ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge funding from FONDECYT under Contract No. 1085026. M.F. thanks PSD53 project.

¹I. Stone, Phys Rev. **6**, 1 (1898).

²M. Wang, B. Zhang, G. P. Zhang, Q. Y. Yu, and C. S. Liu, *J. Mat. Sci. Technol.* **25**, 699 (2009).

³Q. Huang, C. M. Lilley, and M. Bode, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 103112 (2009).

⁴Y. Kitaoka, T. Tono, S. Yoshimoto, T. Hirahara, S. Hasegawa, and T. Ohba, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 052110 (2009).

⁵J. S. Chawla and D. Gall, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 252101 (2009).

⁶P. Ercius, L. M. Gignac, C. K. Hu, and D. A. Muller, *Microsc. Microanal.* **15**, 244 (2009).

⁷A. E. Yarimbiyik, H. A. Schafft, R. A. Allen, M. D. Vaudin, and M. E. Zaghoul, *Microelectronics Reliability* **49**, 127 (2009).

⁸R. L. Graham, G. B. Alers, T. Mountsier, N. Shamma, S. Dhuey, S. Cabrini, R. H. Gueiss, D. T. Read, and S. Peddeti, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 042116 (2010).

⁹T. Sun, B. Yao, A. P. Warren, K. Barmak, M. F. Toney, R. E. Peale, and K. R. Coffey, *Phys. Rev. B* **79**, 041402 (2009).

- ¹⁰T. Sun, B. Yao, A. P. Warren, K. Barmak, M. F. Toney, R. E. Peale, and K. R. Coffey, *Phys. Rev. B* **81**, 155454 (2010); T. Sun, B. Yao, A. P. Warren, V. Kumar, S. Roberts, K. Barmak, and K. R. Coffey, *J. Vac. Sci. Technol. A* **26**, 605 (2008).
- ¹¹P. M. Th. M. Van Attekum, P. H. Woerlee, G. C. Verkade, and A. A. M. Hoeben, *Phys. Rev. B* **29**, 645 (1984).
- ¹²G. Palasantzas and J. Krim, *Phys. Rev. B* **48**, 2873 (1993).
- ¹³G. Palasantzas, *Phys. Rev. B* **48**, 14472 (1993).
- ¹⁴Z. H. Liu, N. M. D. Brown, and A. McKinley, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 59 (1997).
- ¹⁵R. C. Salvarezza, L. Vazquez, P. Herrasti, P. Ocon, J. M. Vara, and A. J. Arvia, *Europhys. Lett.* **20**, 727 (1992).
- ¹⁶L. Vazquez R. C. Salvarezza, P. Herrasti, P. Ocon, J. M. Vara, and A. J. Arvia, *Surf. Sci.* **345**, 17 (1996).
- ¹⁷G. Palasantzas and J. Barnas, *Phys. Rev. B* **56**, 7726 (1997).
- ¹⁸R. C. Muñoz, R. Finger, C. Arenas, and L. Moraga, *Phys. Rev. B* **66**, 205401 (2002).
- ¹⁹R. Henríquez, S. Cancino, A. Espinosa, M. Flores, T. Hoffmann, G. Kremer, J. G. Lisoni, L. Moraga, R. Morales, S. Oyarzun, M. A. Suarez, A. Zúñiga, and R. C. Muñoz, *Phys. Rev. B* **82**, 113409 (2010).
- ²⁰E. H. Sondheimer, *Phys. Rev.* **80**, 401 (1950); *Adv. Phys.* **1**, 1 (1952).
- ²¹R. C. Muñoz, C. Arenas, G. Kremer, and L. Moraga, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, L379 (2000).
- ²²R. A. Matula, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 1147 (1979).
- ²³G. Kastle, H. G. Boyen, A. Schröder, B. Plettl, and P. Ziemann, *Phys. Rev. B* **70**, 165414 (2004).
- ²⁴D. Calecki, *Phys. Rev. B* **42**, 6906 (1990).
- ²⁵R. C. Muñoz, A. Ramírez, R. Henríquez, J. P. García, G. Kremer, and L. Moraga, *Phys. Rev. B* **74**, 233402 (2006).
- ²⁶R. Henríquez, S. Oyarzún, M. Flores, M. A. Suárez, L. Moraga, G. Kremer, C. A. González-Fuentes, M. Robles, and R. C. Muñoz, *J. Appl. Phys.* **108**, 123704 (2010).
- ²⁷L. Sheng, D. Y. Xing, and Z. D. Wang, *Phys. Rev. B* **51**, 7325 (1995).
- ²⁸R. C. Muñoz, G. Vidal, G. Kremer, L. Moraga, and C. Arenas, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, L299 (1999).
- ²⁹Z. Tesanovic, M. Jaric, and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2760 (1986); Z. Tesanovic, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, L829 (1987).
- ³⁰N. Trivedi and N. W. Aschroft, *Phys. Rev. B*, **38** 12298 (1988).
- ³¹R. C. Muñoz, C. Arenas, G. Kremer, and L. Moraga, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, L177 (2003).
- ³²J. M. Ziman, *Electrons and Phonon* (Oxford University Press, London, 1963), Chaps. VII and XII; N. W. Aschroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, New York, 1976), Chap. XVI.
- ³³S. Chatterjee and A. E. Meyerovich, *Phys. Rev. B* **81**, 245409 (2010).
- ³⁴R. C. Muñoz, G. Vidal, M. Mulsow, J. G. Lisoni, C. Arenas, A. Concha, F. Mora, R. Espejo, G. Kremer, L. Moraga, R. Esparza, and P. Haberle, *Phys. Rev. B* **62**, 4686 (2000).
- ³⁵R. C. Muñoz, *J. Molec. Catal. A* **228**, 163 (2005).
- ³⁶R. C. Muñoz, J. P. García, R. Henríquez, A. M. Moncada, A. Espinosa, M. Robles, G. Kremer, L. Moraga, S. Cancino, J. R. Morales, A. Ramírez, S. Oyarzun, M. A. Suarez, D. Chen, E. Zumelzu, and C. Lizama, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 206803 (2006).
- ³⁷R. C. Muñoz, J. P. García, R. Henríquez, A. M. Moncada, A. Espinosa, M. Robles, G. Kremer, L. Moraga, S. Cancino, J. R. Morales, A. Ramírez, S. Oyarzun, M. A. Suarez, D. Chen, E. Zumelzu, and C. Lizama, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 3401 (2006).
- ³⁸R. C. Muñoz, M. A. Suárez, S. Oyarzún, R. Henríquez, A. Espinosa, G. Kremer, L. Moraga, S. Cancino, and R. Morales, *Phys. Rev. B* **81**, 165408 (2010).

Referencias

- [1] R. Henriquez. *Resistividad inducida por scattering electrón-superficie rugosa y scattering electrón-borde de grano*. Memoria para optar al título de Doctor en Física, Universidad de Chile, 2010.
- [2] I. Stone. On the electrical resistance of thin films. *Physical Review B*, 6, 1898.
- [3] M. Wang et al. Effects of Interface and Grain Boundary on the Electrical Resistivity of Cu/Ta Multilayers. *J. Mat. Sci. Technol.*, 25:699–702, 2009.
- [4] Q. Huang et al. Surface scattering effect on the electrical resistivity of single crystalline silver nanowires self-assembled on vicinal Si (001). *Appl. Phys. Lett.*, 95:103112–103114, 2009.
- [5] Y. Kitaoka et al. Direct detection of grain boundary scattering in damascene cu wires by nanoscale four-point probe resistance measurements. *Appl. Phys. Lett.*, 95:052110, 2009.
- [6] J. S. Chawla y D. Gall. Specular electron scattering at single-crystal Cu(001). *Appl. Phys. Lett.*, 94:252101–252103, 2009.
- [7] R. L. Graham et al. Resistivity dominated by surface scattering in sub-50 nm Cu wires. *Appl. Phys. Lett.*, 96:042116, 2010.
- [8] P. Ercius et al. Incoherent Bright Field STEM for Imaging and Tomography of Ultra-Thick TEM Cross-sections. *Microscopy and Microanalysis*, 15:238–239, 2009.
- [9] A. E. Yarimbiyik et al. Experimental and simulation studies of resistivity in nanoscale copper films. *Microelectronics Reliability*, 49:127–134, 2009.

- [10] R. C. Munoz et al. Surface-induced resistivity of thin metallic films bounded by a rough fractal surface. *Phys. Rev. B*, 66(205401):1–9, 2002.
- [11] D. Calecky. Galvanometric phenomena and surface roughness in thin metallic films. *Phys. Rev. B*, 42(11):6906–6915, 1990.
- [12] G. Palasantzas y J. Barnás. Surface-roughness fractality effects in electrical conductivity of single metallic and semiconducting films. *Phys. Rev. B*, 56(12):7726–7731, 1997.
- [13] G. Palasantzas. Roughness spectrum and surface width of self-affine fractal surfaces via the k-correlation model. *Phys. Rev. B*, 48(19):14472–14478, 1993.
- [14] G. Palasantzas y J. Krim. Effect of the height-height correlation function on diffuse x-ray scattering from a self-affine fractal surface. *Phys. Rev. B*, 48(5):2873–2877, 1993.
- [15] Z. H. Liu et al. Evaluation of the growth behaviour of gold film surfaces evaporation-deposited on mica under different conditions. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 9:59, 1997.
- [16] R. C. Salvarezza et al. Self-affine fractal vapour-deposited gold surfaces characterization by scanning tunnelling microscopy. *Europhys. Lett.*, 20(8):727–732, 1992.
- [17] L. Vazquez et al. Stm study of fractal scaling in evaporated gold films. *Applied Surface Science*, 71-72:413–417, 1993.
- [18] L. Barabasi y H. Stanley. *Fractal Concepts in Surface Growth*. Cambridge University Press, 1995.
- [19] Z. Tesanovic, M. Járíc y S. Maekawa. Quantum transport and surface scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 57(21):2760–2763, 1986.
- [20] N. Trivedi y N.W. Ashcroft. Quantum size effects in transport properties of metallic films. *Phys. Rev. B*, 38(17):12298–12309, 1988.
- [21] L. Sheng, D.Y.Xing y Z.D.Wang. Transport theory in metallic films: crossover from the classical to quantum regime. *Phys. Rev. B*, 51(11):7325–7328, 2010.

- [22] R. C. Munoz et al. Surface roughness and size effects of thin gold films on mica. *Phys. Rev. B*, 61(7):4514–4517, 2000.
- [23] D. Chen. ¿ Es la rugosidad de películas delgadas de oro consistente con un modelo fractal? Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Eléctrico, Universidad de Chile, 2006.
- [24] M. Robles et al. Resistivity of thin gold films on mica induced by electron-surface scattering: Application of quantitative scanning tunneling microscopy. *Artículo enviado a Journal of Physics D: Applied Physics*.
- [25] R. Henriquez et al. Size effects on the hall constant in thin gold films. *J. Appl. Phys.*, 108(123704):1–6, 2010.
- [26] R. C. Munoz et al. Resistivity, transverse magnetoresistance, and hall voltage induced by electron-surface scattering on thin gold films deposited on mica substrates under high vacuum. *Phys. Rev. B*, 74:233402–1,233402–4, 2006.
- [27] E. H. Sondheimer. The influence of a transverse magnetic field on the conductivity of thin metallic films. *Phys. Rev.*, 80(3):7726–7731, 1950.
- [28] R. C. Munoz et al. Surface-induced resistivity of gold films on mica: comparison between the classical and the quantum theory. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11:L299–L307, 1999.
- [29] R. C. Munoz et al. Surface roughness and surface-induced resistivity of gold films on mica: Application of quantitative scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 62:4686–4697, 2000.
- [30] R. Henriquez et al. Electron grain boundary scattering and the resistivity of nanometric metallic structure. *Phys. Rev. B*, 82(113409):1–4, 2010.
- [31] R. A. Matula. Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 8:1147, 1979.

- [32] R. C. Munoz et al. Resistivity induced by a rough surface of thin gold films deposited on mica. *J. Molec. Catal. A*, 228:163–175, 2005.
- [33] R. C. Munoz et al. Size effects under a strong magnetic field: Hall effect induced by electron-surface scattering on thin gold films deposited onto mica substrates under high vacuum. *Phys. Rev. Lett*, 96:206803–1,206803–4, 2006.
- [34] R. C. Munoz et al. Size effects under a strong magnetic field: transverse magnetoresistance of thin gold films deposited on mica. *J. Phys.: Condens. Matter*, 18:3401–3408, 2006.
- [35] R. C. Munoz et al. Longitudinal magnetoresistance of thin gold films deposited on mica arising from electron-surface scattering. *Physical Review B*, 81(165408):1–6, 2010.
- [36] N. Birks y G.H. Meier. *Introduction to high temperature oxidation of metals*. Edward Arnold, 1983.
- [37] K. Hauffe. *Oxidation of metals*. Plenum Press, 1965.
- [38] J. M. Walls. *Methods of surface analysis*. Cambridge University Press, 1989.
- [39] National Institute of Standards and Technology. Nist x-ray photoelectron spectroscopy database, version 3.5. <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [40] A. P. Grosvenor et al. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surface Science*, 600:1171–1179, 2006.
- [41] B. P. Payne et al. Structure and growth of oxides on polycrystalline nickel surfaces. *Surface and Interface Analysis*, 39:582–592, 2007.
- [42] S. Tanuma et al. Calculations of electron inelastic mean free paths. *Surface and Interface Analysis*, 21:165–176, 1993.
- [43] J. F. Moulder et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1992.

- [44] R.A. Espinoza-González, D.E. Diaz-Droguettb, J.I. Avila, C.A. Gonzalez-Fuentes y V.M. Fuenzalida. Hydrothermal growth of zirconia nanobars on zirconium oxide. *Materials Letters*, 65(14):2121–2123, 2011.
- [45] I. Horcas et al. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.*, 78:01375, 2007.