



**UNIVERSIDAD DE CHILE.  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS.  
ESCUELA DE POSTGRADO.**

**RESISTIVIDAD DE PELÍCULAS DELGADAS DE ORO  
DEPOSITADAS EN VACÍO SOBRE UN SUSTRATO DE  
MICA.**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERIA CON MENCIÓN EN CIENCIA DE MATERIALES.**

**MARCELO EDGARDO ROBLES CASTILLO.**

**PROFESOR GUÍA:**

**Dr. RAÚL MUÑOZ ALVARADO.**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:**

**Dr. PATRICIO HABERLE TAPIA.**

**Dr. ENRIQUE MUÑOZ TAVERA.**

**Dr. VICTOR FUENZALIDA ESCOBAR.**

**Dr. ALVARO NUÑEZ VASQUEZ.**

**SANTIAGO DE CHILE.**

**2014.**

**RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE: DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA CON MENCIÓN EN CIENCIA DE MATERIALES.**

**POR:** Marcelo Edgardo Robles Castillo

**FECHA:** 06/01/2014

**PROFESOR GUÍA:** Dr. Raúl Muñoz Alvarado

## **RESISTIVIDAD DE PELÍCULAS DELGADAS DE ORO DEPOSITADAS EN VACÍO SOBRE UN SUSTRATO DE MICA.**

Se efectúa una comparación entre la resistividad medida sobre películas delgadas de oro depositado sobre mica, con predicciones basadas en las teorías clásicas de efectos de tamaño: Teorías de Drude, Sondheimer y Calecki; así como predicciones basadas en teorías cuánticas de dispersión electrón-superficie: Teorías de Tesanovic-Jaric-Maekawa, Trivedi-Ashcroft y modificada de Sheng-Xing-Wang.

A partir de imágenes topográficas de la superficie capturadas en un microscopio de efecto túnel, se determina la amplitud de rugosidad rms  $\delta$  y la longitud de correlación lateral  $\xi$ , correspondiente a una representación gaussiana de la función promedio de autocorrelación de alturas que describe la rugosidad de cada muestra en la escala de longitud determinada por la longitud de onda de Fermi.

Usando las duplas medidas de  $(\delta, \xi)$  como información de entrada, se presenta una comparación rigurosa entre los datos de resistividad y las predicciones del modelo de Calecki y de las teorías cuánticas sin parámetros ajustables. La resistividad se midió en películas de oro de diferentes espesores evaporadas sobre sustratos de mica, a temperaturas en el rango entre 4K a 300 K. Los datos de resistividad cubren el rango  $0.1 < x(T) < 6.8$  para  $4K < T < 300 K$ , siendo  $x(T)$  el cociente entre el espesor de la película y el camino libre medio electrónico en el bulto, a una temperatura  $T$ . Se identifican experimentalmente la dispersión electrón-superficie y la dispersión electrón-fonón como los mecanismos de dispersión electrónicos microscópicos que dan lugar a la resistividad macroscópica.

Las diferentes teorías son todas capaces de estimar la resistividad de las películas delgadas con una precisión mejor que 10%; sin embargo, el camino libre medio y la resistividad correspondientes al bulto, resultan depender del espesor de la película y del modelo teórico utilizado para describir la dispersión electrón-superficie. Sorprendentemente, sólo la teoría de Sondheimer y su versión cuántica, la teoría modificada de Sheng, Xing y Wang, predicen un incremento de resistividad inducido por efectos de tamaño que parecen consistentes con fenómenos galvanomagnéticos publicados -medidos a bajas temperaturas- también producidos por dispersión electrón-superficie.

# DEDICATORIA

## **A mis padres:**

*Edgardo, el inquieto intelectual.*

*Blanca, mi mentora y alegría.*

*Doctores imprescindibles.*

## **A mi esposa:**

*Judith, mi compañera.*

אשת חיל מי ימצא ורחק

## **A mis hijos:**

*Max, mi humanista.*

*Isaías, mi ingeniero.*

*Mis maestros.*

## **A mis amigos:**

*¿Quién sería sin ustedes?*

# AGRADECIMIENTOS

**A Dios,**

*De quién finalmente todo procede.*

ברוך אתה יי אלהינו מלך העולם  
שהחינו וקימנו והגיענו לזמן הזה

A mi querido amigo **ALVARO TORREALBA LOPEZ** z'l.

De quién aprendí que los sueños pueden hacerse realidad,  
y quién siempre fuera apoyo constante y fiel.

A mi estimado Profesor Guía, **RAÚL MUÑOZ ALVARADO.**

Invaluable soporte y ejemplo para una generación de físicos;  
el Maestro que esperaba al final del camino.

Al Proyecto **FONDECYT 1085026**

## Tabla de contenido

INDICE DE FIGURAS .....	vi
INDICE DE TABLAS.....	viii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 El problema. ....	1
1.2 Antecedentes .....	2
1.3 Teorías de Efectos de Tamaño. ....	2
1.4 Objetivos de la presente tesis. ....	4
1.4.1 Objetivo General.....	4
1.4.2 Objetivos Específicos.....	4
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	5
2.1 Preparación de muestras.....	5
2.2 Morfología y estructura de las muestras .....	7
2.3 Determinación de la resistividad eléctrica.....	8
2.4 Determinación de rugosidad usando STM. ....	12
2.5 Resumen.....	13
3. METODOLOGÍA DE ANÁLISIS.....	14
3.1 Aplicación de microscopía de efecto túnel cuantitativa para medir la rugosidad superficial.....	14
3.1.1 Función promedio de autocorrelación de alturas.....	14
3.1.2 Determinación de la amplitud rms de rugosidad $\delta$ , y de la longitud de correlación lateral $\xi$ , asociados con una representación gaussiana de los datos de la función de autocorrelación. ....	19
3.2 Análisis de los datos de resistividad: Determinación de la resistividad de bulto, y el camino libre medio del bulto, empleando los datos de rugosidad superficial.....	21
3.3 Comparación entre las teorías de efectos de tamaño y datos de resistividad de películas delgadas.....	23
3.3.1 Teorías de transporte clásicas.....	23
3.3.2 Teorías de transporte cuánticas.....	27
4. RESULTADOS .....	35
4.1 Caracterización eléctrica y morfológica de las muestras.....	35
4.2 Parámetros descriptores de la rugosidad superficial, $\delta$ y $\xi$ .....	35
4.3 Resistividad eléctrica y aumento de resistividad. ....	36

4.4 Resistividad residual. ....	36
4.5 Bondad del ajuste.....	37
4.6 Resumen: .....	38
5. DISCUSIÓN.....	39
5.1 Capacidad predictiva de las teorías de Efectos de Tamaño.....	39
5.2 Resistividad de bulto.....	40
5.3 Modelo de Drude. ....	40
5.4 Aumento de resistividad .....	40
5.5 Incremento de resistividad y coeficientes magnetomórficos .....	41
5.6 Selección de escala de distancias. ....	42
6. CONCLUSIONES .....	43
7. BIBLIOGRAFIA.....	44
8. Anexo A .....	49
1.- Resistividad eléctrica y aumento de resistividad según modelos clásicos.....	49
A1 (GT-Terraza de Grano) .....	49
A1.1 Resistividad. ....	49
A1.2 Aumento de Resistividad.....	53
2.- Resistividad eléctrica y aumento de resistividad según modelos cuánticos.....	57
A2 (GT-Terraza de Grano) .....	57
A2.1 Resistividad. ....	57
A2.2 Aumento de Resistividad.....	61
A3 (GS-Lado de Grano) .....	65
A3.1 Resistividad. ....	65
A3.2 Aumento de Resistividad.....	69
A4 (GB-Borde de Grano).....	73
A4.1 Resistividad. ....	73
A4.2 Aumento de Resistividad.....	77
9. Anexo B. Applied Surface Science 258 (2012) 3393 .....	81

# INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema del sistema de evaporación .....	6
Figura 2: Difractograma de Au sobre mica.....	7
Figura 3: Espectro RBS para muestras de Au.....	8
Figura 4: Método de los 4 puntos.....	8
Figura 5: Circuito LIA de adquisición de datos.....	9
Figura 6: Dimensiones de las muestras .....	9
Figura 7: Esquema de la planta criogénica.....	10
Figura 8: Valores experimentales de la resistividad en función de la temperatura.....	11
Figura 9: Imagen STM de granos de Au ilustrando los distintos sitios: GT, GS y GB.....	12
Figura 10: Gráficos 3D y 2D de una función de autocorrelación (ACF) particular.....	16
Figura 11: Representación 3D y 2D de funciones de autocorrelación promedio (12 imágenes) para GT, GS y GB.....	17
Figura 12: Ejemplo de ACF no definida positiva.....	19
Figura 13: Comparación entre la resistividad dada por los modelos clásicos y la experimental en la muestra de 54 nm de espesor.....	24
Figura 14: Aumento de resistividad según los modelos clásicos para todas las muestras.....	25
Figura 15: Predicciones según modelos cuánticos para la resistividad de la muestra de 54 nm de espesor, en GT.....	29
Figura 16: Aumento de resistividad según los modelos cuánticos para el conjunto de muestras, en GT.....	30
Figura 17: Aumento de resistividad de acuerdo a los modelos cuánticos, en el conjunto de muestras, para todos los sitios: GT, GS y GB.....	31
Figura 18: Selección de escala de distancias en las teorías cuánticas, muestra de 54 nm de espesor (GT).....	33
Figura 19: Resistividad según modelos clásicos, $t = 54$ nm, GT.....	49
Figura 20: Resistividad según modelos clásicos, $t = 96$ nm, GT.....	50
Figura 21: Resistividad según modelos clásicos, $t = 135$ nm, GT.....	51
Figura 22: Resistividad según modelos clásicos, $t = 255$ nm, GT.....	52
Figura 23: Aumento de resistividad según modelos clásicos, $t = 54$ nm, GT.....	53
Figura 24: Aumento de resistividad según modelos clásicos, $t = 96$ nm, GT.....	54
Figura 25: Aumento de resistividad según modelos clásicos, $t = 135$ nm, GT.....	55
Figura 26: Aumento de resistividad según modelos clásicos, $t = 255$ nm, GT.....	56
Figura 27: Resistividad según modelos cuánticos, $t = 54$ nm, GT.....	57
Figura 28: Resistividad según modelos cuánticos, $t = 96$ nm, GT.....	58
Figura 29: Resistividad según modelos cuánticos, $t = 135$ nm, GT.....	59
Figura 30: Resistividad según modelos cuánticos, $t = 255$ nm, GT.....	60
Figura 31: Aumento de resistividad según modelos cuánticos, $t = 54$ nm, GT.....	61
Figura 32: Aumento de resistividad según modelos cuánticos, $t = 96$ nm, GT.....	62
Figura 33: Aumento de resistividad según modelos cuánticos, $t = 135$ nm, GT.....	63
Figura 34: Aumento de resistividad según modelos cuánticos, $t = 255$ nm, GT.....	64

Figura 35: Resistividad según modelos cuánticos, $t= 54$ nm, GS. ....	65
Figura 36: Resistividad según modelos cuánticos, $t= 96$ nm, GS. ....	66
Figura 37: Resistividad según modelos cuánticos, $t= 135$ nm, GS.....	67
Figura 38: Resistividad según modelos cuánticos, $t= 255$ nm, GS.....	68
Figura 39: Aumento de resistividad según modelos cuánticos, $t= 54$ nm, GS. ....	69
Figura 40: Aumento de resistividad según modelos cuánticos, $t= 96$ nm. GS. ....	70
Figura 41: Aumento de resistividad según modelos cuánticos, $t= 135$ nm, GS.....	71
Figura 42: Aumento de resistividad según modelos cuánticos, $t= 255$ nm, GS.....	72
Figura 43: Resistividad según modelos cuánticos, $t= 54$ nm, GB.....	73
Figura 44: Resistividad según modelos cuánticos, $t= 96$ nm, GB.....	74
Figura 45: Resistividad según modelos cuánticos, $t= 135$ nm, GB. ....	75
Figura 46: Resistividad según modelos cuánticos, $t= 255$ nm, GB. ....	76
Figura 49: Aumento de resistividad según modelos cuánticos, $t= 96$ nm, GB. ....	78
Figura 50: Aumento de resistividad según modelos cuánticos, $t= 135$ nm, GB. ....	79
Figura 51: Aumento de resistividad según modelos cuánticos, $t= 255$ , GB. ....	80



# INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Caracterización morfológica y eléctrica de las muestras.....	13
Tabla 2: Parametros gaussianos de $\langle ACF \rangle$ para todas las muestras, en todos los sitios: GT, GS y GB. ....	15
Tabla 3: Resistividad residual para los distintos modelos, clásicos y cuánticos. ....	22
Tabla 4: Bondad del ajuste de los modelos de resistividad, clásicos y cuánticos, para el conjunto de muestras y en el sitio GT. ....	37

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 El problema.

Uno de los problemas fundamentales en Física del Estado Sólido que ha atraído la atención de investigadores por más de un siglo [1], se refiere al efecto que la dispersión electrónica por defectos tales como bordes de granos y superficies rugosas, produce en el transporte de cargas en nanoestructuras metálicas.

Un tema central es: ¿cómo la superficie de la estructura afecta el transporte eléctrico, cuando una o más de las dimensiones que caracterizan la estructura, es comparable o menor al camino libre medio de los portadores de carga en el bulto? Este problema se conoce como *Efectos de Tamaño*.

El esfuerzo de miniaturización desarrollado por la industria electrónica a lo largo del mundo, impone una necesidad perentoria de comprender y eventualmente, de predecir cómo la dispersión electrón-superficie induce un incremento en la resistividad de nanoestructuras metálicas. La importancia técnica de este problema se refleja en el hecho de que ha encendido un debate durante la última década en el seno de la industria de semiconductores [2], y ha dado lugar a varios papeles enfocados sobre este tema, publicados en los últimos 4 años [3-11]. Sin embargo, después de un siglo de investigación, la comprensión sobre los efectos de tamaño en películas delgadas metálicas al día de hoy, aún parece fragmentaria e incompleta. Esta comprensión fragmentaria e incompleta se refleja en trabajos recientemente publicados.

Por un lado, Graham y colaboradores [9] han informado recientemente la resistividad medida a temperatura ambiente de alambres de Cu de espesores bajo los 50 nm. La resistividad de los alambres parece estar determinada por la dispersión electrón-superficie y por la dispersión electrón-fonón; la dispersión electrón-borde de grano parece jugar aquí un rol secundario.

Por otro lado, Sun y sus colaboradores [10] midieron la resistividad de 22 películas de Cu de diferentes espesores a 4K y 296 K, en muestras que están compuestas de granos de diferente tamaño. En este caso los datos de resistividad a temperatura ambiente, se interpretan como siendo dominados por la dispersión electrón-borde de grano más la dispersión electrón-fonón. Se asume que la dispersión electrón-borde de grano está caracterizada en todas las muestras por la misma reflectividad de borde de grano  $R$ .

Estos dos reportes reflejan lo que parece ser una comprensión incompleta del fenómeno, lo que también se refleja en discusiones publicadas por la industria de semiconductores [12].

## 1.2 Antecedentes

La razón que podría explicar tal comprensión incompleta y fragmentaria, puede estar relacionada al hecho que a menudo, hay varios mecanismos de dispersión electrónica operando simultáneamente, y la identificación de los diferentes mecanismos de dispersión electrónica participantes en el transporte de carga es un tema bastante complicado y sutil.

Tal identificación además, raramente puede obtenerse tan solo de mediciones de la resistividad de las muestras. Los resultados publicados en [10] constituyen una fuerte evidencia que apoya una sugerencia publicada hace más de 25 años [13], y confirma que la contribución a la resistividad de una película delgada metálica debida a la dispersión electrónica por defectos estructurales, distintos de la superficie rugosa (como por ejemplo la dispersión electrón-borde de grano) puede ser significativa [10, 11, 13].

Respecto de mediciones y la interpretación de los datos de resistividad de películas delgadas como provenientes de la dispersión electrón-superficie, ésta evidencia plantea la necesidad de desarrollar experimentos adicionales para verificar que la resistividad observada se halle controlada por la dispersión electrón-superficie más la dispersión electrón-fonón, y que no sea dominada por otro defecto estructural presente en las muestras.

## 1.3 Teorías de Efectos de Tamaño.

Respecto a la descripción teórica de efectos de tamaño, existen teorías basadas en una descripción clásica del movimiento del electrón proporcionada por la Ecuación de Transporte de Boltzmann (Boltzmann Transport Equation, BTE), y existen teorías cuánticas publicadas en los últimos 15 años basadas en Teoría Cuántica de Campos (Quantum Field Theories, QFT) aplicada a la Física del Estado Sólido. Entre las teorías basadas en la BTE se halla el trabajo pionero de Sondheimer [14] que contiene algunos parámetros ajustables (fenomenológicos), y la teoría de Calecki [15], que no contiene parámetros ajustables.

Por otro lado, las teorías cuánticas de efectos de tamaño no contienen parámetros ajustables y predicen la resistividad de la película como una función de parámetros que estadísticamente describen la rugosidad de las películas metálicas. La descripción cuántica del transporte de carga, sugiere que la escala de distancia relevante en cuanto a la dispersión electrón-superficie, está determinada por la longitud de onda de Fermi de los portadores de carga, la que para varios metales se sitúa en una escala de nanómetros. Por lo tanto, las corrugaciones relevantes que determinan el incremento en resistividad proveniente de la dispersión electrón-superficie, son aquellas que tienen lugar sobre una escala de longitud comparable a la longitud de Fermi, dentro de un orden de magnitud.

Esta sugerencia que emerge de las teorías cuánticas de transporte conduce a severas consecuencias prácticas. Para comparar los datos de resistividad de películas delgadas con las predicciones, ya sea de la teoría clásica de Calecki, bien sea de las predicciones cuánticas, la rugosidad superficial *debe ser medida sobre cada muestra dentro de la escala de longitud de la longitud de onda de Fermi* de los electrones, junto con la resistividad. *A la fecha, las predicciones cuánticas aún no han sido contrastadas contra datos experimentales, como no sea adivinando los parámetros que describen la rugosidad superficial, o bien usando los parámetro del modelo simplemente para ajustar los datos de resistividad de películas delgadas.*

Excepto por algún trabajo exploratorio publicado por este mismo grupo hace unos años [16-20], *no se han publicado experimentos que involucren la medición tanto de la resistividad como la rugosidad superficial en cada muestra, donde esta última se ha medido en la escala de la longitud de onda de Fermi.*

Los estudios más recientes sobre efectos de tamaño en la resistividad de películas delgadas de oro [21], no proporcionan mediciones independientes de la rugosidad de la superficie. Los autores usan teorías clásicas para describir los datos experimentales.

En consecuencia, el problema de cuán grande es realmente el incremento en resistividad de una película metálica delgada atribuible a la dispersión electrón-superficie a una temperatura dada, por sobre la resistividad esperable del bulto (suponiendo que la resistividad originada por dispersión electrónica por otros defectos estructurales, distintos a la superficie rugosa, puedan ser despreciados), permanece abierto. Un camino para responder esta pregunta abierta es comparar los datos de resistividad de las películas delgadas con las predicciones cuánticas una vez que los parámetros ajustables hayan sido eliminados de la descripción teórica, por medio de la medición de la rugosidad superficial de cada espécimen mediante un microscopio de efecto túnel dotado de resolución atómica.

En esta tesis se efectúa dicha comparación: se reporta la dependencia en la temperatura y espesor, de la resistividad de un conjunto de películas delgadas de oro, depositadas sobre un sustrato de mica precalentada, medidas en el rango de temperaturas,  $4 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ , en muestras preparadas de manera tal que *a 4 K el mecanismo de dispersión dominante es la dispersión electrón-superficie*. Con la finalidad de eliminar parámetros ajustables de los diferentes modelos teóricos, se midió también la topografía superficial de cada muestra utilizando un microscopio de efecto túnel (Scanning Tunneling Microscope, STM). A partir de la topografía medida con el STM, se determinaron los parámetros que describen la rugosidad superficial de cada espécimen, en la escala de longitud determinada por la longitud de Fermi de los electrones en Au (0.52 nm).

Aquí se reporta la primera comparación rigurosa entre predicciones cuánticas de efectos de tamaño y datos de resistividad para películas delgadas, *que descansa cuantitativamente sobre microscopía de efecto túnel, sin hacer uso de parámetros ajustables.*

## **1.4 Objetivos de la presente tesis.**

### **1.4.1 Objetivo General**

El objetivo general de de esta Tesis es someter aquellas Teorías de Efectos de Tamaño que permiten el cálculo del aumento de la resistividad  $\rho/\rho_0$  (donde  $\rho$  es la resistividad de la película y  $\rho_0$  es la resistividad del bulto) en términos de los parámetros que caracterizan la rugosidad superficial, a verificación experimental *descartando parámetros ajustables*.

Para ello se preparará un conjunto de películas delgadas de oro de diferente espesor evaporadas sobre mica en alto vacío, se medirá la resistividad de cada espécimen entre 4K y 300 K y se medirá la rugosidad superficial de cada espécimen usando un microscopio de efecto túnel (STM), lo que permitirá determinar los parámetros ( $\delta$ ,  $\xi$ ) medidos sobre una escala de 10 nm x 10 nm, escala comparable a la longitud de onda de Fermi para Au.

### **1.4.2 Objetivos Específicos**

**1.4.2.1** Someter la Teoría de Calecki a verificación experimental, midiendo  $\rho(T)$  para  $4\text{ K} < T < 300\text{ K}$ , y midiendo ( $\delta$ ,  $\xi$ ) sobre cada una de las muestras.

**1.4.2.2** Someter la Teoría modificada de Sheng, Xing y Wang (mSXW) a verificación experimental, midiendo  $\rho(T)$  para  $4\text{ K} < T < 300\text{ K}$ , y midiendo ( $\delta$ ,  $\xi$ ) sobre cada una de las muestras.

**1.4.2.3** Someter la Teoría de Trivedi-Ashcroft (TA) a verificación experimental, midiendo  $\rho(T)$  para  $4\text{ K} < T < 300\text{ K}$ , y midiendo ( $\delta$ ,  $\xi$ ) sobre cada una de las muestras.

**1.4.2.4** Someter la Teoría de Tesanovic, Jaric y Maekawa (TJM) a verificación experimental, midiendo  $\rho(T)$  para  $4\text{ K} < T < 300\text{ K}$ , y midiendo ( $\delta$ ,  $\xi$ ) sobre cada una de las muestras.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1 Preparación de muestras

Se prepararon películas delgadas de oro sobre mica donde la temperatura de sustrato, tasa de evaporación y temperatura de recocido, usadas para la preparación de muestras, fueron escogidas de manera que el mecanismo de dispersión electrónica que controla la resistividad a 4 K, pudiera ser identificado unívocamente como la dispersión electrón-superficie.

Para alcanzar este objetivo y para minimizar la contribución a la resistividad de las películas provenientes de la dispersión electrónica producida por defectos distintos a las superficies rugosas (tales como la dispersión electrón-borde de grano), se utilizaron resultados de experimentos exploratorios ya publicados.

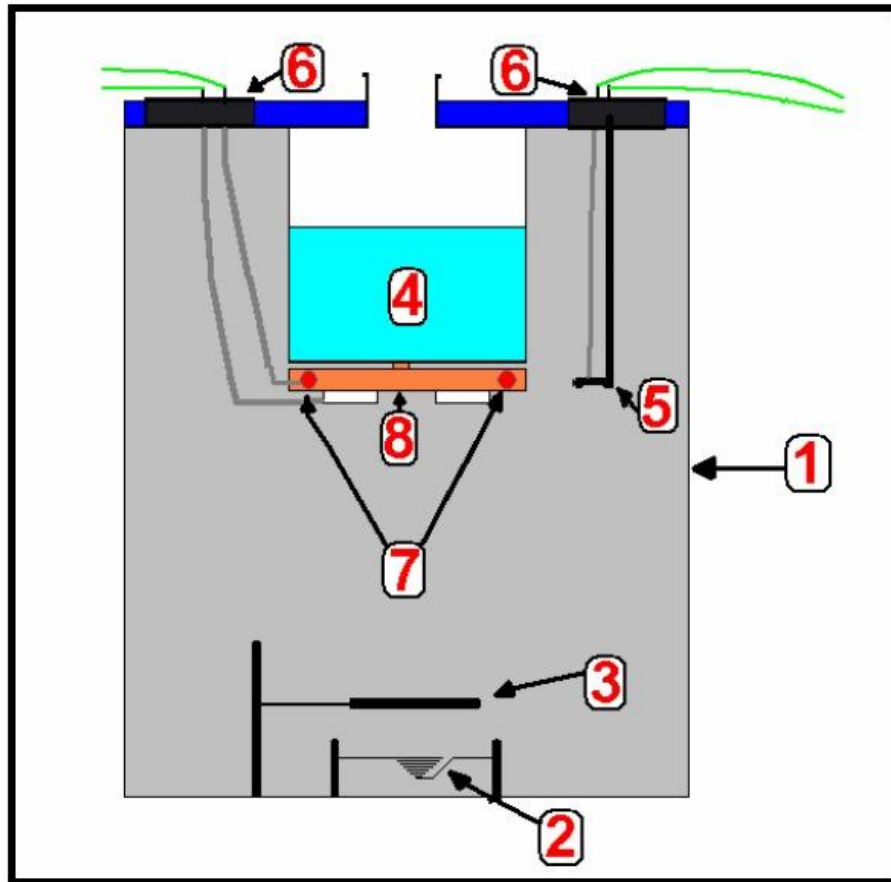
En [22] se reportó la resistividad de un conjunto de películas de oro de aproximadamente el mismo espesor (54 nm) compuestas de granos cuyo diámetro promedio  $D$  variaba desde 11 nm hasta 110 nm. Los datos de resistividad fueron analizados utilizando una versión actualizada de la teoría de Mayadas y Shatzkes que incluye dos superficies con diferentes specularidades. En este trabajo *se barrió experimentalmente la región donde la dispersión electrón-borde de grano juega un rol significativa en películas de oro*. Resulta ser que la contribución a la resistividad proveniente de la dispersión electrón-borde de grano es dominante en muestras en las que el diámetro medio del grano es comparable o menor que  $\ell_0(300) = 38$  nm, el libre camino medio del electrón en oro cristalino a 300 K. *Para películas en las cuales  $D$  es 100 nm o mayor, el resultado experimental indica que el efecto de la dispersión electrón-borde de grano en la resistividad de la película, puede ser despreciado.*

Esto es confirmado por experimentos independientes reportados en [23] donde se informa el efecto Hall producido por la dispersión electrón-superficie. Se demuestra que cuando  $D > 100$  nm, la movilidad de Hall medida a 4 K aumenta linealmente con el espesor de la película  $t$ , algo que también se reporta en la figura 2 de [22].

Una dependencia lineal entre el tiempo de colisión electrónico (que es proporcional a la movilidad de Hall) y el espesor de la película *constituye la huella digital que permite la identificación unívoca de la dispersión electrón-superficie como el mecanismo dominante de dispersión electrónica a 4 K*, y también indica que el efecto de la dispersión electrón-borde de grano es despreciable.

Basados en estos experimentos se seleccionó el método de preparación de muestras. Se usaron gránulos de Au con 99.9999 % de pureza, los que fueron evaporados a una tasa de 3 nm/min desde un canastillo de filamento de tungsteno sobre sustratos de mica clivada inmediatamente antes de hacer vacío, en una cámara de alto vacío (High Vacuum, HV), con una presión de  $1.0 \times 10^{-5}$  Pa durante la evaporación.

El espesor se controló *in situ* durante la deposición mediante una micro-balanza de cuarzo. Para obtener muestras en las cuales  $D > 100$  nm, el sustrato de mica fue precalentado a  $180$  °C, y las películas fueron recocidas luego de su evaporación, en HV durante 1 hora a  $270$ °C.

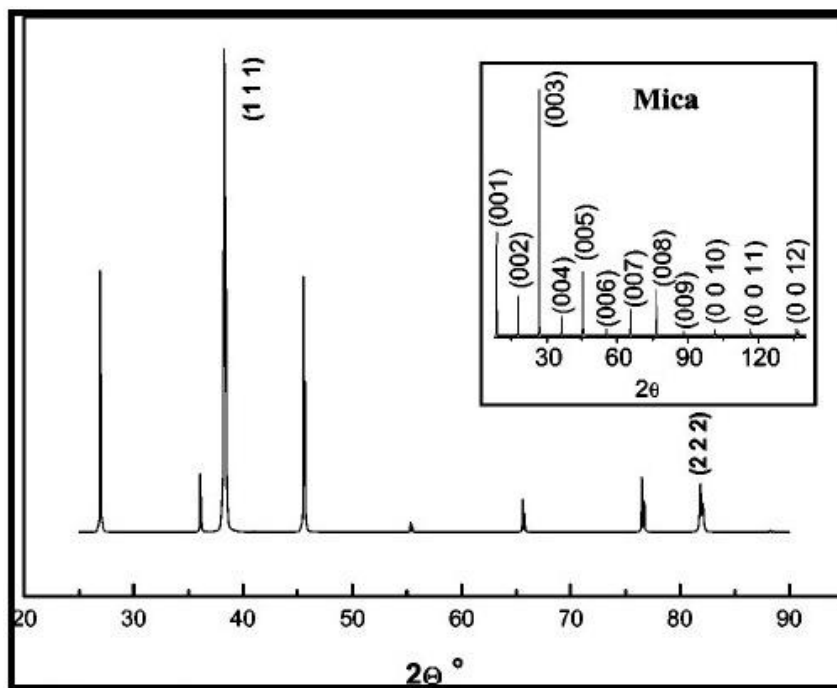


**Figura 1: Esquema del sistema de evaporación**

Esquema del sistema de evaporación [1] Campana de alto vacío, [2] evaporador, [3] pantalla móvil, [4] trampa de nitrógeno líquido, [5] microbalanza de cuarzo, [6] pasamuros, [7] calefactores, [8] sistema portamuestras.

## 2.2 Morfología y estructura de las muestras

La morfología y estructura de las muestras fue determinada a través de difracción de rayos X [ver ejemplo en Figura 2], Retrodispersión de Rutherford (Rutherford Back Scattering, RBS) [ver ejemplo en Figura 3] y STM [ver ejemplo en Figura 9]. La señal de rayos X fue obtenida en un difractómetro de rayos X operando en el modo  $\theta$ - $2\theta$  e indicó que las muestras estaban constituidas por granos orientados de manera tal que la dirección  $\langle 111 \rangle$  es perpendicular a la superficie de la mica. El espesor de las muestras se midió (con una precisión de 5%) analizando el espectro RBS de partículas alfa de 2 MeV de un acelerador Van der Graaff.



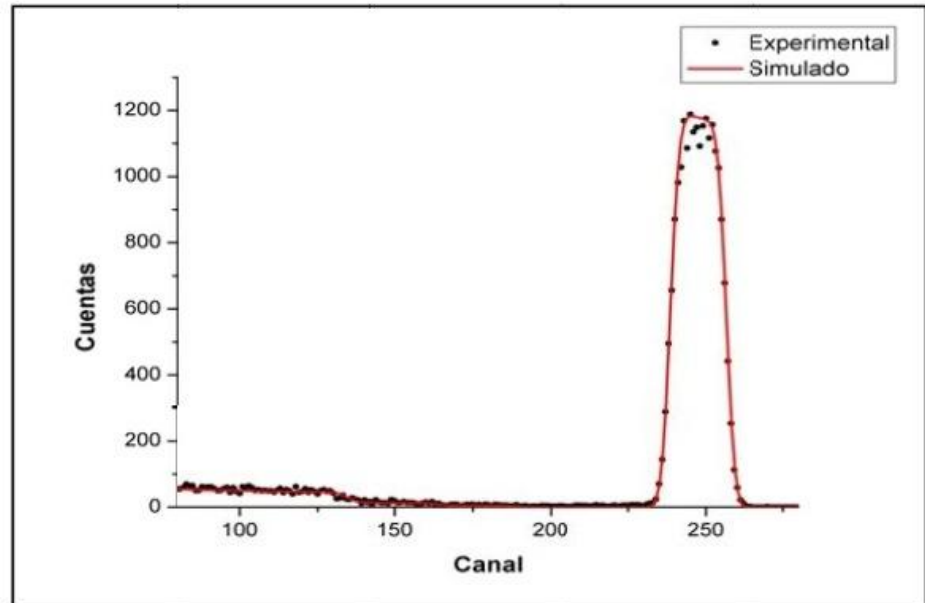
**Figura 2: Difractograma de Au sobre mica.**

Los planos cristalográficos (111) y (222) son los correspondientes al oro. Inserto se encuentra un difractograma de la mica usada como sustrato, mostrando los planos cristalográficos observados en ella.



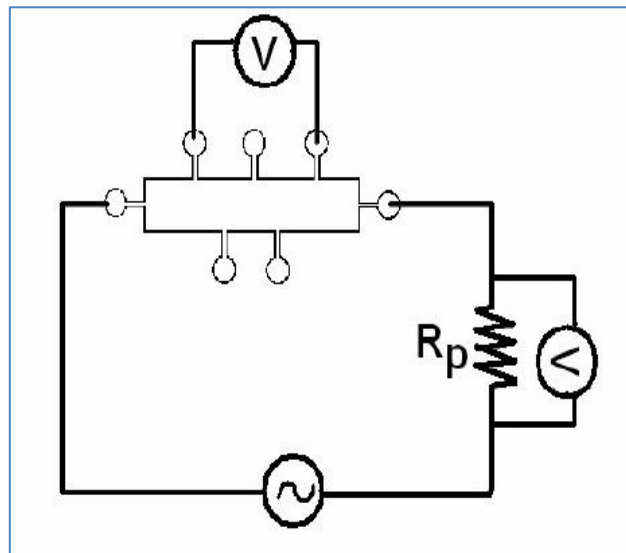
**Figura 3: Espectro RBS para muestras de Au.**

Espectro de una película delgada de oro, obtenido utilizando el acelerador Van der Graff con partículas alfa de 2 MeV.



### 2.3 Determinación de la resistividad eléctrica

La resistividad de las películas se midió entre 4 K y 300 K ( $\pm 0.1$  K) usando el método de los 4 puntos [Figura 4], inyectando una corriente de 1.3 mA y 210 Hz, y midiendo la caída de voltaje a través de las muestras por medio de amplificadores sintonizados (Lock-in Amplifiers, LIA) controlados por computador [Figura 5]. Las muestras [Figura 6] fueron montadas dentro de un bloque de Cu situado en un imán superconductor, donde se midió su resistencia en función de la temperatura.



**Figura 4: Método de los 4 puntos.**

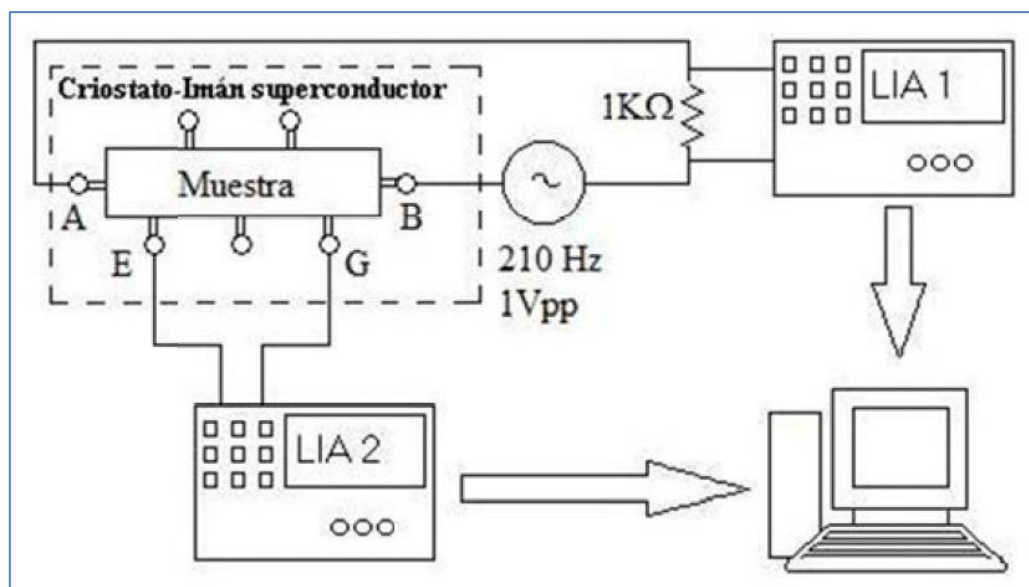


Figura 5: Circuito LIA de adquisición de datos.

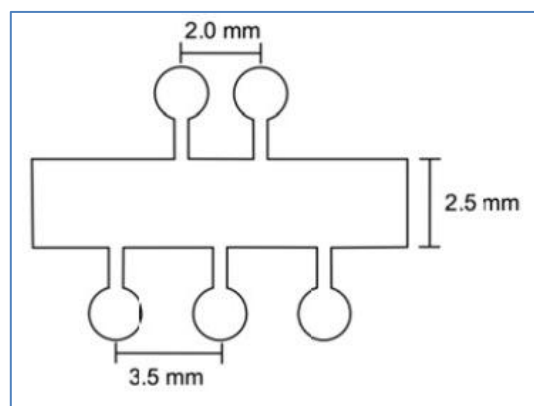
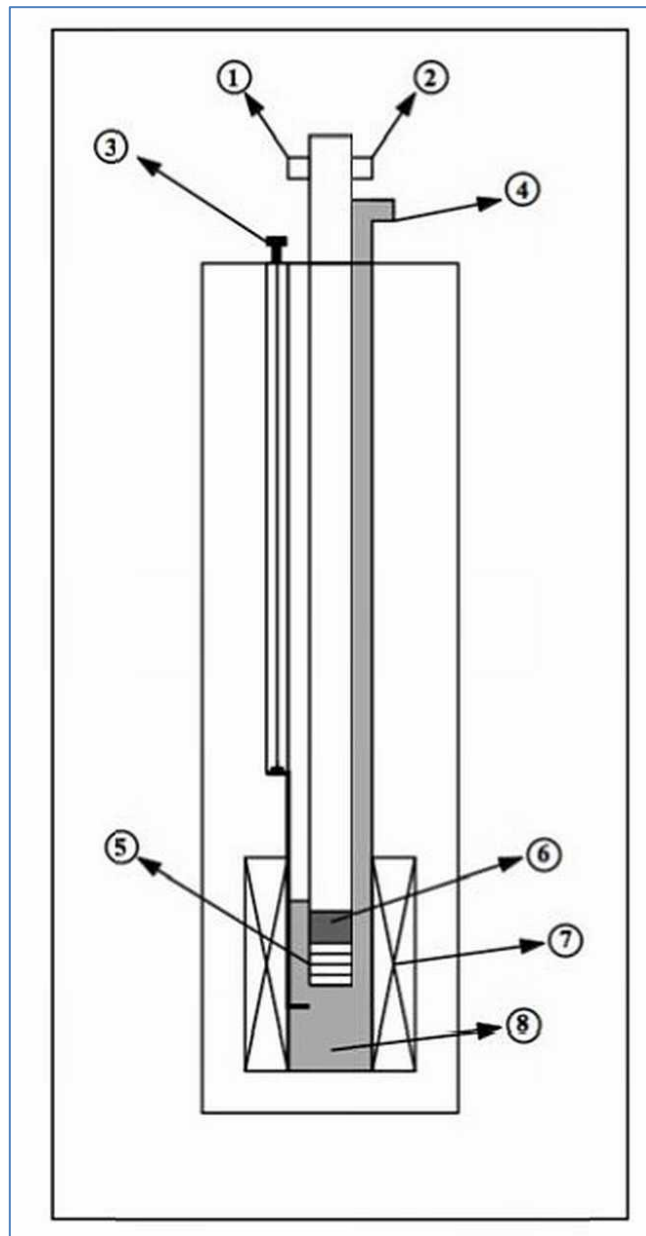
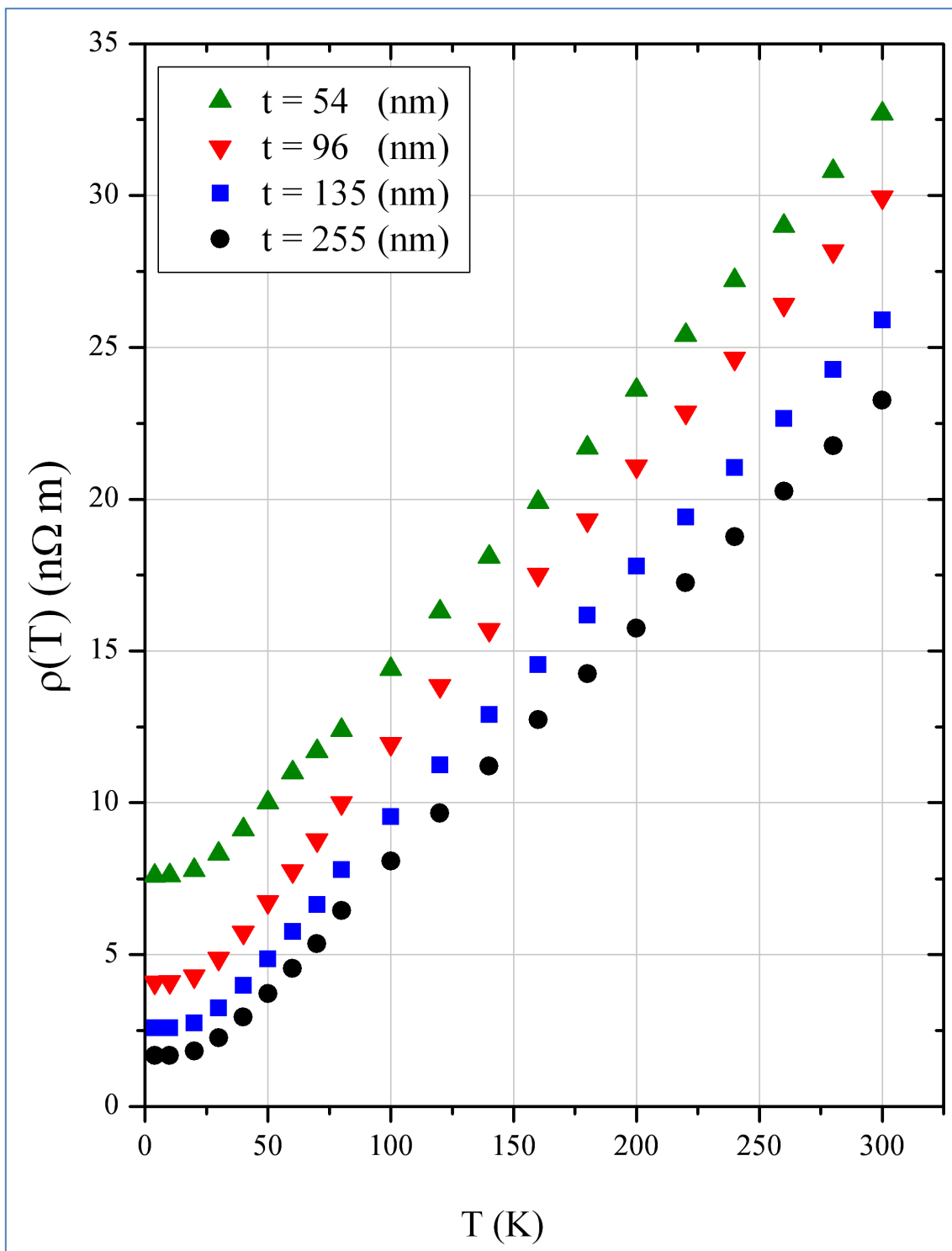


Figura 6: Dimensiones de las muestras .



**Figura 7: Esquema de la planta criogénica.**

Los números en la figura denotan : (1) salida de la señal eléctrica, (2) salida de la señal de temperatura, (3) Válvula de aguja para inyección de LHe, (4) Válvula de escape de presión de la cámara del portamuestras, (5) Muestras, (6) Calefactor y termómetro, (7) Imán superconductor, (8) Depósito de helio gaseoso.

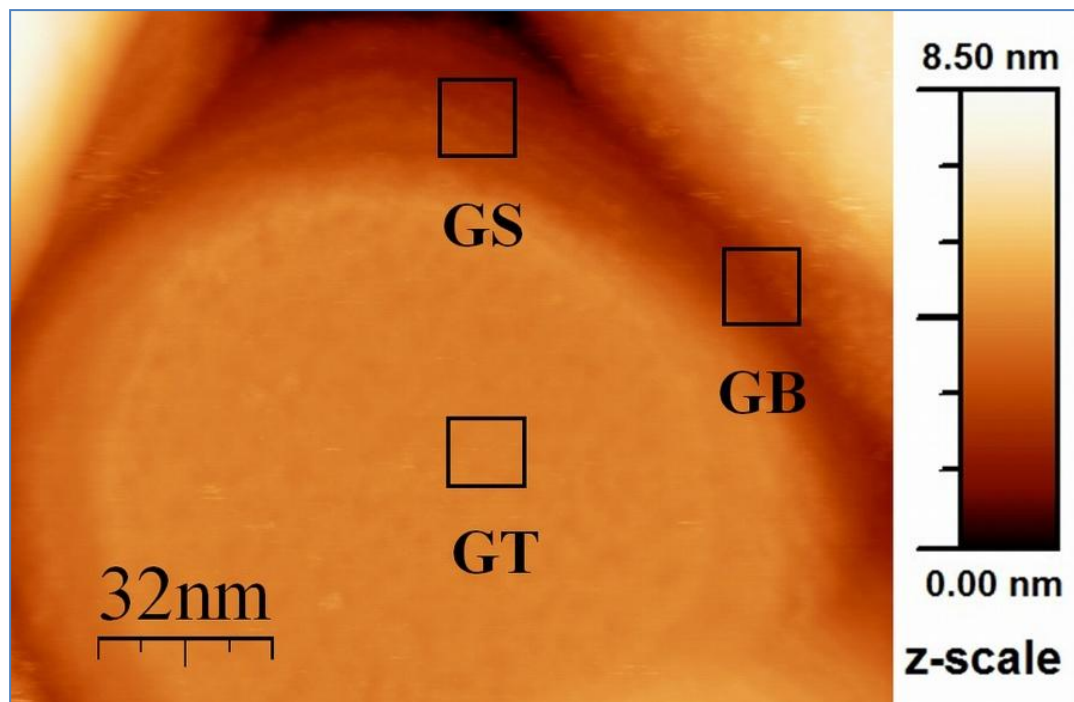


**Figura 8: Valores experimentales de la resistividad en función de la temperatura.**

Dependencia en temperatura de la resistividad de 4 películas delgadas de Au depositada sobre un sustrato de mica. Las muestras se han optimizado de manera de mostrar dispersión electrón-superficie. El espesor de las películas se representa por  $t$ .

## 2.4 Determinación de rugosidad usando STM.

Para obtener los parámetros que caracterizan la rugosidad de las películas delgadas, la imagen de la superficie de cada muestra fue grabada usando un STM operando en aire, equipado con una punta de Pt-Ir. Se grabaron entre 10 y 15 imágenes de cada muestra en distintas escalas, incluida la escala de 10 nm x 10 nm. Antes de grabar las imágenes de las muestras se verificaba que la punta del STM fuera capaz de obtener imágenes con resolución atómica sobre muestras de HOPG. Se identificaron 3 sitios distintos sobre la superficie: Terraza de Grano (Grain Terrace, GT), Lado de Grano (Grain Side, GS) y Borde de Grano (Grain Boundary, GB) [Figura 9].



**Figura 9: Imagen STM de granos de Au ilustrando los distintos sitios: GT, GS y GB.**

Imagen de la superficie de la película de 54 nm de espesor, almacenada con el STM donde se indican los distintos sitios de la superficie considerados en este estudio: Terraza de Grano (GT), Lado de Grano (GS) y Borde de Grano (GB).

## 2.5 Resumen

Las características eléctricas y morfológicas de las muestras estudiadas, se ilustran en la Figura 8 y en la Tabla 1. Las películas conductoras de Au están hechas de granos coalescentes. La textura típica de los granos, puede observarse en la Figura 9.

<b>t</b> <b>(nm)</b>	<b>D</b> <b>(nm)</b>	<b><math>\Delta D</math></b> <b>(nm)</b>	<b><math>\rho(300)</math></b> <b>(n<math>\Omega</math> m)</b>	<b><math>\rho(4)</math></b> <b>(n<math>\Omega</math> m)</b>	<b><math>\ell(4)</math></b> <b>(nm)</b>
<b>54</b>	109.7	43.9	32.7	7.6	110
<b>96</b>	159.7	43.1	29.9	4.09	205
<b>135</b>	179.2	64.9	25.9	2.58	325
<b>255</b>	130.2	30.8	23.3	1.68	499

**Tabla 1: Caracterización morfológica y eléctrica de las muestras.**

t: Espesor de la muestra. D: diámetro promedio del grano (diámetro de un círculo que encierra la misma área).  $\Delta D$ : desviación standard de D.  $\rho(300)$ : resistividad a 300 K.  $\rho(4)$ : resistividad a 4 K.  $\ell(4)$ : distancia promedio recorrida por el electrón a 4 K entre eventos de dispersión, de acuerdo al modelo de Drude.

## 3. METODOLOGÍA DE ANÁLISIS

### 3.1 Aplicación de microscopía de efecto túnel cuantitativa para medir la rugosidad superficial.

#### 3.1.1 Función promedio de autocorrelación de alturas.

A partir de los datos grabados directamente con el STM, deben tomarse algunas precauciones antes de extraer de ellos los parámetros que describen la rugosidad de la superficie, que serán utilizados como datos de entrada en las teorías de efectos de tamaño.

La altura contenida en cada pixel sobre cada imagen grabada por el STM es medida respecto a una referencia que puede cambiar de una imagen a otra. Más aún, es frecuente que el escáner no esté orientado exactamente perpendicular al plano de la película. Es por ello que, con la finalidad de eliminar artefactos de las imágenes que puedan producirse por pequeñas diferencias de orientación del escáner relativas a la superficie de la muestra –lo que podría manifestarse, por ejemplo, como una inclinación que puede variar de imagen en imagen- se hace necesario aplicar una sustracción planar a cada una de las imágenes almacenadas por el STM antes de calcular la función de autorrelación (Auto Correlation Function, ACF).

La superficie de las muestras exhibe algunas zonas planas (a lo largo del plano de la película) sobre distancias de varias decenas de nm (región rotulada como terraza de grano, GT en la Tabla 2 y Figura 9) seguidas de planos escarpados (región rotulada como lado de grano, GS en la Tabla 2 y Figura 9) y que unen a un grano adyacente (región rotulada como frontera de grano, GB en la Tabla 2 y Figura 9). Con el fin de obtener los parámetros de rugosidad, grabamos imágenes de 10 nm x 10 nm con 256 x 256 pixeles en cada una de las regiones, sobre cada muestra, y aplicamos una sustracción planar.

La función de autocorrelación ACF  $f(r_{||}) = f(x, y)$  correspondiente a cada imagen se define mediante:

$$f(r_{||}) = f(x, y) = S^{-1} \int_S h(a_{||}) h(a_{||} + r_{||}) d^2 a_{||}$$

Donde S indica la superficie muestreada,  $r_{||} = (x, y)$  representa las coordenadas planares y  $h(a_{||})$  representa la altura aleatoria que caracteriza la rugosidad superficial. La integración se lleva a cabo sobre un área S, suponiendo que la función  $f(x, y)$  es continua. La cantidad medida con el STM es  $h(a_{||})$ . En un trabajo exploratorio publicado unos años atrás, para calcular  $f(x, y)$  se usaron condiciones de borde periódico sobre  $h(a_{||})$  en cada imagen grabada con el STM [16, 17]

Sitio	t (nm)	$\delta$ (nm)	$\xi$ (nm)	c (nm)	$\chi^2/\nu$
GT	54	0.049	1.8	0.00	1.0
	96	0.055	2.2	0.00	0.5
	135	0.057	1.5	0.00	0.5
	255	0.098	2.0	0.00	0.4
GS	54	0.097	2.7	0.00	0.3
	96	0.067	1.4	0.00	0.3
	135	0.052	1.4	0.00	1.4
	255	0.088	2.0	0.00	0.6
GB	54	0.38	3.3	-0.04	0.7
	96	0.42	3.9	-0.08	0.5
	135	0.48	3.5	-0.12	0.6
	255	0.46	2.3	-0.03	0.7

**Tabla 2: Parametros gaussianos de <ACF> para todas las muestras, en todos los sitios: GT, GS y GB.**

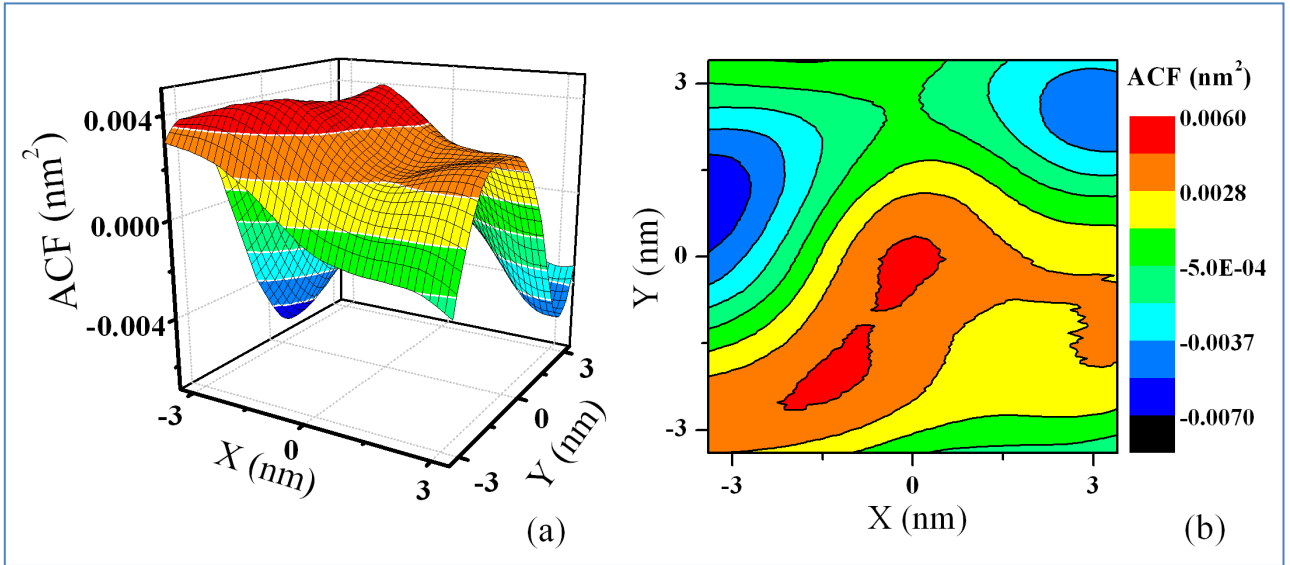
t: Espesor de la muestra.  $\delta$ : amplitud rms de rugosidad.  $\xi$ : longitud de correlación lateral. c: constante aditiva correspondiente a una representación gaussiana de la función de autocorrelación, considerando los parámetros de rugosidad medidos sobre sitios distintos: Terrazas de Granos (GT), Lado de Grano (GS), y Borde de Grano (GB). La columna  $\chi^2/\nu$  representa la bondad del ajuste sobre más de diez mil puntos de datos por muestra, e. g. el error estadístico  $\chi^2$  sobre el número de grados de libertad  $\nu$  del ajuste.

En esta oportunidad, no se seguirá ese procedimiento que podría introducir información espúrea, y en lugar de ello se dividirá el área grabada con el STM en nueve secciones con igual número de pixeles. La versión discreta a la ACF correspondiente a una imagen STM, viene dada por la suma:

$$f(x_i, y_j) = \frac{1}{N \times N} \sum_{k,l=1}^N h(x_i + x_k, y_j + y_l) h(x_k, y_l)$$

Donde escogemos  $N = 256$  (para una imagen de  $256 \times 256$  pixeles), de manera que  $-85 \leq i \leq +85$ ,  $-85 \leq j \leq +85$ . El inconveniente de esta representación es que obtendremos una representación matricial experimental de  $f(x, y)$  que es discreta  $f(x_i, y_j)$ , de dimensiones aproximadas  $(2/3) \times (2/3)S$ . Este inconveniente sin embargo es fuertemente contrapesado por el hecho de que no asumimos ninguna periodicidad en los datos de rugosidad superficial, una periodicidad que los datos no respaldan.

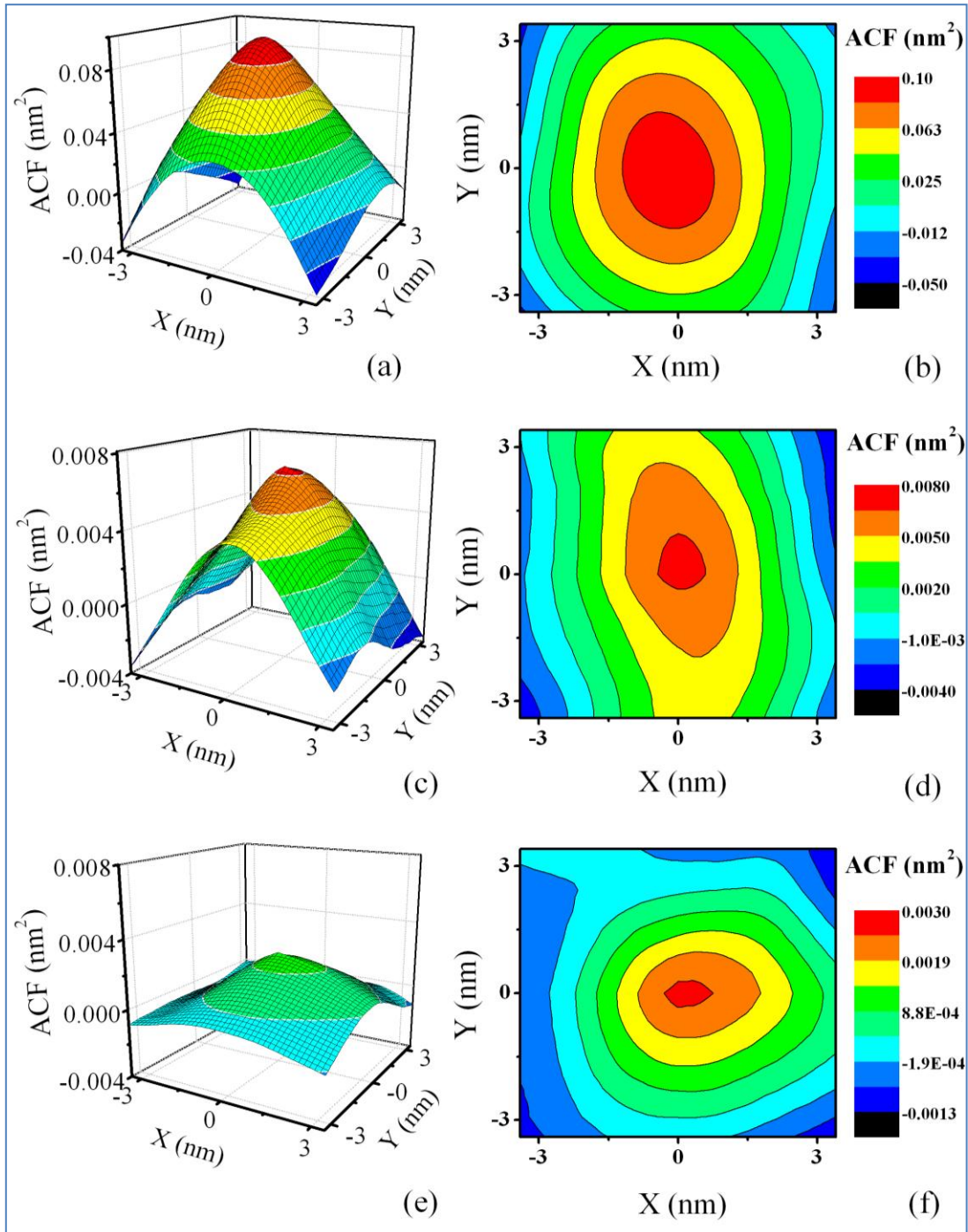




**Figura 10: Gráficos 3D y 2D de una función de autocorrelación (ACF) particular.**

(a) Representación tridimensional de los datos de la ACF de *una* imagen de una Terraza de Grano grabada con el STM sobre una muestra de 54 nm de espesor. (b) Representación bidimensional de las curvas de nivel de los datos de la ACF graficada en la Figura 10a.

Aunque la ACF  $f(x_i, y_j)$  correspondiente a cualquier imagen STM particular no muestre simetría cilíndrica (con respecto al eje z perpendicular a la superficie de la película) -como se verifica en la figura 10- es suficiente promediar sobre 12 a 15 imágenes escogidas aleatoriamente para obtener una  $\langle ACF \rangle$  que exhiba aproximadamente la simetría requerida. Para ilustrar este hecho, obsérvese primero la ACF de una imagen individual usada para calcular la ACF promedio, sobre una terraza de grano de la muestra de 54 nm de espesor [Figura 10]. La imagen de la ACF promedio considerando 12 imágenes sobre la misma muestra puede verse en la Figura 11.



**Figura 11: Representación 3D y 2D de funciones de autocorrelación promedio (12 imágenes) para GT, GS y GB.**

Representación tridimensional de los datos de la ACF promediada sobre 12 imágenes del (a) Borde de Grano, (c) Lado de Grano y (e) Terraza de Grano, de 12 granos tomados al azar de la muestra de 54 nm de espesor, y el gráfico bidimensional de las curvas de nivel de los datos de la ACF promedio de (b) Borde de Grano, (d) Lado de Grano y (f) Terraza de Grano.

Es interesante hacer notar que dicha simetría cilíndrica de la función ACF promedio, fue supuesta en los 80's y 90's en las teorías cuánticas que describían la resistividad originada en la dispersión electrón-superficie. Esta suposición puede considerarse como una consecuencia del Teorema del Límite Central aplicado al muestreo aleatorio de la rugosidad superficial, tal como se muestra en la Figura 11. Sin embargo esta es la primera verificación experimental de esta suposición.

Se presenta en la Figura 11 las superficie promedio de ACF calculadas sobre 12 imágenes correspondientes a distintas muestras, promediadas sobre las terrazas de grano (GT), lado de grano (GS) y frontera de grano (BG), de granos escogidos al azar tomados de cada muestra. La simetría cilíndrica de las ACF experimentales es recobrada luego del proceso de calcular promedios.

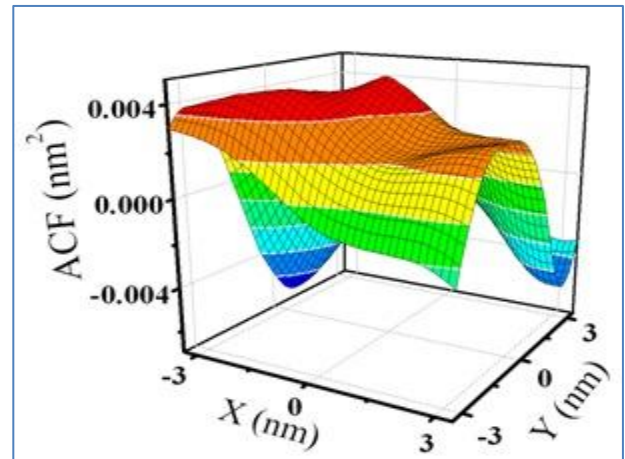
### 3.1.2 Determinación de la amplitud rms de rugosidad $\delta$ , y de la longitud de correlación lateral $\xi$ , asociados con una representación gaussiana de los datos de la función de autocorrelación.

Previo a encontrar la representación gaussiana apropiada de la función de autocorrelación promedio, obtenida luego de aplicar la sustracción planar descrita, debemos destacar una dificultad técnica. Una representación de la función ACF  $f_0(x, y) = \delta^2 \exp[-\frac{x^2+y^2}{\xi^2}]$ , conduce a una función  $f_0(x, y)$  que es siempre definida positiva.

Sin embargo, como se muestra en la figura 12, la ACF correspondiente a cada imagen STM no tiene por qué ser definida positiva y por tanto, la función ACF promedio,  $\langle ACF \rangle$  (obtenida luego de promediar las ACF calculada para cada imagen grabada con el STM, sobre un número de imágenes aleatorias lo suficientemente grande como para recobrar la simetría cilíndrica), no necesita ser positiva definida.

**Figura 12: Ejemplo de ACF no definida positiva.**

Representación tridimensional de los datos de la ACF de una imagen de una Terraza de Grano grabada con el STM sobre una muestra de 54 nm de espesor, ilustrando que la ACF no es definida positiva.



La razón por la cual esto ocurre es el hecho de que la altura almacenada en cada pixel de las imágenes obtenidas con el STM, se mide respecto de una referencia que puede cambiar de imagen en imagen. Con el fin de acomodar este grado de libertad adicional, se ajusta una gaussiana de la forma  $f(x, y) = c + f_0(x, y)$  utilizando un procedimiento de ajuste de mínimos cuadrados con tres parámetros de ajuste:  $c$ ,  $\delta$  y  $\xi$ .

Con el fin de seleccionar la región sobre la cual los datos discretos, experimentales ACF  $f(x_i, y_i)$  será comparada con su representación matemática  $f(x, y)$ , seleccionamos un área circular centrada en el origen  $(x, y) = (0, 0)$  -el lugar donde  $f(x, y)$  obtiene su valor máximo- un área cuyo radio se escoge como el promedio de los 8 radios obtenidos al intersectar la curva  $f(x, y) = 0$ , con las ocho direcciones orientadas a lo largo del eje coordenado  $(x, y)$  más direcciones que difieren en  $45^\circ$  unas de otras.

Los valores obtenidos para  $c$ ,  $\delta$  and  $\xi$ , así como los correspondientes valores para  $\chi^2/\nu$  que describe la bondad del ajuste sobre más de diez mil datos puntuales para cada muestra, se proporcionan en la Tabla 2. Los valores obtenidos para  $\delta$  y  $\xi$ , son consistentes con la resolución instrumental esperada de 0.01 nm del STM, escalada por la raíz cuadrada del número de datos puntuales muestreados.

Es destacable que se necesiten sólo 12 a 15 imágenes para recobrar la simetría cilíndrica de la función promedio  $\langle ACF \rangle$ , y que la descripción matemática de los datos de la ACF por una gaussiana sea caracterizada por un error estadístico típico  $\chi^2/\nu$  del orden de la unidad, sobre un conjunto de datos puntuales que exceden los diez mil puntos por cada ACF.

### 3.2 Análisis de los datos de resistividad: Determinación de la resistividad de bulto, y el camino libre medio del bulto, empleando los datos de rugosidad superficial.

La resistividad residual (el término aditivo independiente en la teoría de Bloch-Grüneisen que describe la resistividad de metales cristalinos), depende de la concentración de impurezas y defectos presentes en el cristal, y las concentraciones de éstos, dependen de la preparación del cristal. Por otro lado, la resistividad del bulto  $\rho_0(T)$  y el camino libre medio del bulto  $\ell_0(T)$  que aparecen en cualquier teoría de efectos de tamaño, representan *la resistividad y el camino libre medio que debería observarse en una película delgada una vez que la dispersión electrón-superficie haya sido desconectada.*

El cálculo de la resistividad de la película a temperatura  $T$ ,  $\rho(T)$ , obtenido a partir de cualquiera de las teorías de efectos de tamaño (comenzando con la de Fuchs-Sondheimer), enfrenta la severa dificultad práctica de que el cociente  $\rho(T)/\rho_0(T) = [\sigma(T)/\sigma_0(T)]^{-1} = g(\delta, \xi, x)$  resulta depender del parámetro adimensional  $x(T) = t/\ell_0(T)$ , con  $g(\delta, \xi, x) > 1$  una función predicha por la teoría y que describe el incremento en resistividad atribuible a la dispersión electrón-superficie. Es por ello que para poder calcular  $\rho(T)$ , necesitamos conocer  $\rho_0(T)$  y  $\ell_0(T)$  que caracterizan el bulto a una temperatura  $T$ , y éstos parámetros no son conocidos a priori.

Para determinar la cantidad desconocida  $\ell_0$  imponemos una condición de autoconsistencia: que  $\ell_0$  sea tal que la predicción teórica (independientemente del modelo empleado para describir los efectos de tamaño) coincida con los datos experimentales a 4 K, temperatura a la cual la contribución a la resistividad de la película proveniente de la dispersión electrón-fonón es despreciable debido a que los fonones están congelados. Graficamos la función:

$$\rho(4) = \rho_0[\ell_0(4)]g[\delta, \xi, x(4)] = \frac{m^* v_F}{nq^2} \frac{g\left(\delta, \xi, x(4) = \frac{t}{\ell_0(4)}\right)}{\ell_0(4)}$$

como una función del camino libre medio del bulto  $\ell_0(4)$  a 4 K para cada teoría, empleando los valores de  $(\delta, \xi)$  que caracterizan la superficie rugosa medida a través de experimentos independientes. De la gráfica se encuentra el valor de  $\ell_0(4)$  y el correspondiente valor de  $\rho_0(4)$  que reproduce la resistividad residual  $\rho(4)$  medida sobre cada muestra. Este resultado coincide con aquel obtenido siguiendo un procedimiento de iteración publicado recientemente [19, 20]. Este método de análisis de datos se aleja del método de análisis de datos usado por varias décadas, donde se suponía que  $\ell_0(T)$  y  $\rho_0(T)$  tenían el mismo valor para todo el conjunto de películas del mismo metal pero de diferentes espesores, preparada bajo condiciones similares de evaporación.

La resistividad del bulto  $\rho_0(4)$  obtenida a través de este proceso permite una estimación del tiempo de colisión  $\tau_0(4) = m^*/(nq^2\rho_0(4))$  así como la resistividad de bulto  $\rho_0(T)$  y el camino libre

medio del bulto  $\ell_0(T)$  a temperaturas  $T > 4\text{K}$ . Al aumentar la temperatura  $T$  se suma un tiempo de colisión estadísticamente independiente  $\tau(T)_{\text{EL-PHON}}$  debido a la dispersión electrón-fonón. El tiempo promedio entre colisiones en el bulto a temperaturas  $T > 4\text{K}$  puede ser calculado usando la teoría de Bloch-Grüneisen siguiendo la regla de Matthiessen:

$$1/\tau_0(T) = 1/\tau_0(4) + 1/\tau(T)_{\text{EL-PHON}}$$

Se calcula el valor  $\tau(T)_{\text{EL-PHON}}$  de los valores de la resistividad intrínseca (proveniente sólo de la dispersión electrón-fonón a temperatura  $T$ ) para Au cristalino [24]. La distancia promedio recorrida por el electrón entre colisiones  $\ell_0(T) = v_F \tau_0(T)$  calculada de esta forma, representa el camino libre medio en el bulto, en un cristal que tiene la misma concentración impurezas/defectos puntuales que la película delgada que está siendo medida. Los valores de  $\rho_0(4)$  que emergen de este análisis de datos que involucra a los distintos modelos teóricos, se presentan en la Tabla 3.

Se observa claramente que enfriando las muestras a 4 K,  $\ell_0$  se incrementa por aproximadamente dos órdenes de magnitud, de  $\ell_0(300) = 37 \text{ nm}$ , a  $\ell_0(4) \approx 1000 \text{ nm}$  por lo tanto el rango de  $x(T)$  accesible en este experimento disminuye en aproximadamente dos órdenes de magnitud.

Sitio	t	$\rho(4)$	$\rho_0(4)$				
			Drude	FS	Calecki	TJM	TA
	t(nm)	(n $\Omega$ m)	(n $\Omega$ m)	(n $\Omega$ m)	(n $\Omega$ m)	(n $\Omega$ m)	(n $\Omega$ m)
GT	54	7.6	4.0	7.5	7.5	7.5	6.0
	96	4.1	2.1	4.1	4.0	4.1	3.1
	135	2.6	1.2	2.6	2.5	2.6	1.9
	255	1.7	0.9	1.7	1.6	1.6	1.0
GS	54	7.6	4.0	7.5	7.2	7.4	4.5
	96	4.1	2.1	4.1	4.0	4.0	2.9
	135	2.6	1.2	2.6	2.5	2.6	2.0
	255	1.7	0.9	1.7	1.6	1.6	1.1
GB	54	7.6	4.0	7.5	4.1	5.2	3.9
	96	4.1	2.1	4.1	2.0	2.6	2.2
	135	2.6	1.2	2.6	1.0	1.4	1.4
	255	1.7	0.9	1.7	0.8	1.0	1.0

**Tabla 3: Resistividad residual para los distintos modelos, clásicos y cuánticos.**

La resistividad residual experimental  $\rho(4)$  correspondiente al modelo de Drude, y la resistividad residual teórica  $\rho_0(4)$  del bulto de acuerdo a los diferentes modelos y considerando los parámetros de rugosidad medidos sobre distintos sitios (GT, GS, GB). FS: Fuchs-Sondheimer, TJM: Tesanovic, Jaric and Maekawa, TA: Trivedi and Aschroft, mSXW: Teoría modificada de Sheng,, Xing and Wang.

### 3.3 Comparación entre las teorías de efectos de tamaño y datos de resistividad de películas delgadas.

#### 3.3.1 Teorías de transporte clásicas.

Se discutirá más abajo las predicciones de las teorías de transporte que se basan en una descripción clásica del movimiento electrónico proporcionado por una BTE.

La comparación entre predicciones basadas sobre teorías clásicas de efectos de tamaño y datos de resistividad, atribuible a la dispersión electrón-superficie en la película de 54 nm de espesor se presenta en la Figura 13; el incremento en resistividad  $\rho(T)/\rho_0(T)$  atribuible a la dispersión electrón-superficie en la película de 54 nm de espesor, se despliega en la Figura 14.

Existen muchas teorías clásicas de efectos de tamaño publicadas sobre varias décadas, donde los autores han introducido una variedad de parámetros fenomenológicos en soluciones de la BTE.

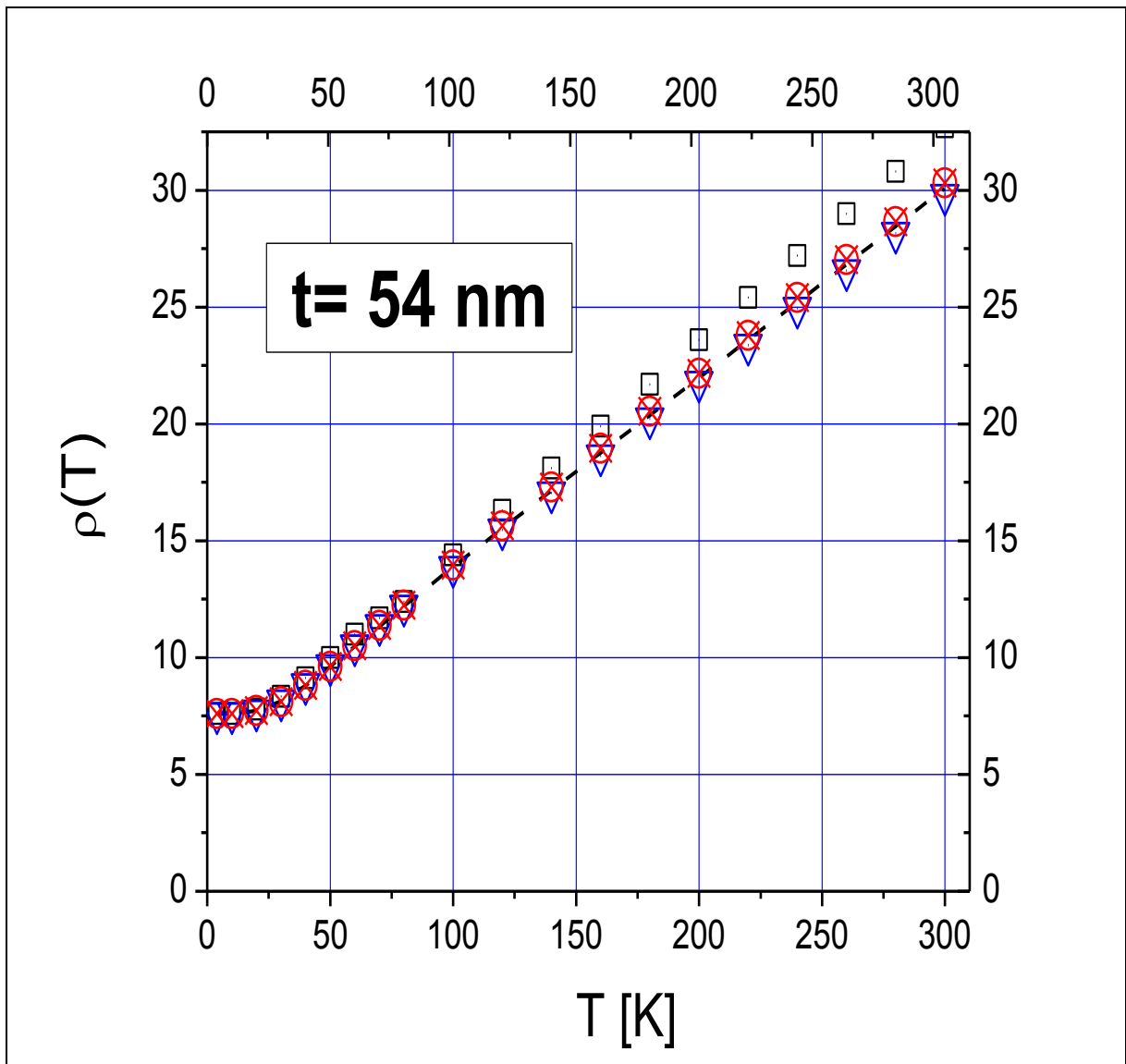
Restringimos la comparación entre teorías clásicas y datos experimentales solo a los 3 modelos clásicos más relevantes: (i) El primer modelo formulado por Drude en 1900, antes de la formulación de la Mecánica Cuántica; (ii) la teoría de Fuchs-Sondheimer, que es ciertamente la más influyente de las teorías de efectos de tamaño que ha servido como guía para la investigación experimental por varias décadas, y (iii) la teoría de Calecki que es la única teoría clásica donde el efecto de la dispersión electrón-superficie fue incluido dentro del operador de colisión de Boltzmann, sin usar parámetros ajustables.

##### 3.3.1.1 Modelo de Drude.

De acuerdo al modelo de Drude (1900), que se basa en la aplicación de la teoría cinética para los electrones dentro de un metal,  $\ell(T) = v_F \tau(T)$ . Enfriando la muestra a temperatura de Helio líquido, se congelan los fonones de manera que  $\ell(4)$  representa la escala de distancia que caracteriza a los defectos que dan lugar a la dispersión electrónica a 4 K. En el presente trabajo y como puede verse en la Tabla 1, se observa que  $\ell(4)$  es aproximadamente igual a  $2t$ , de acuerdo con la referencia [25]

Al incrementarse la temperatura  $T$ , y como se explicó en la sección 3.2, se suma un tiempo de colisión estadísticamente independiente  $\tau(T)_{\text{EL-PHON}}$  debido a la dispersión electrón-fonón. El tiempo promedio entre colisiones a temperaturas  $T > 4$  K puede calcularse siguiendo la regla de Matthiessen:  $1/\tau(T) = 1/\tau(4) + 1/\tau(T)_{\text{EL-PHON}}$  a partir de la resistencia intrínseca del oro cristalino  $\rho(T)_{\text{EL-PHON}}$  determinada a partir de los datos de Matula [24]. Las predicciones de Drude para la resistividad de las películas delgadas de Au, calculadas de esta manera, se pueden ver en la Figura 13.

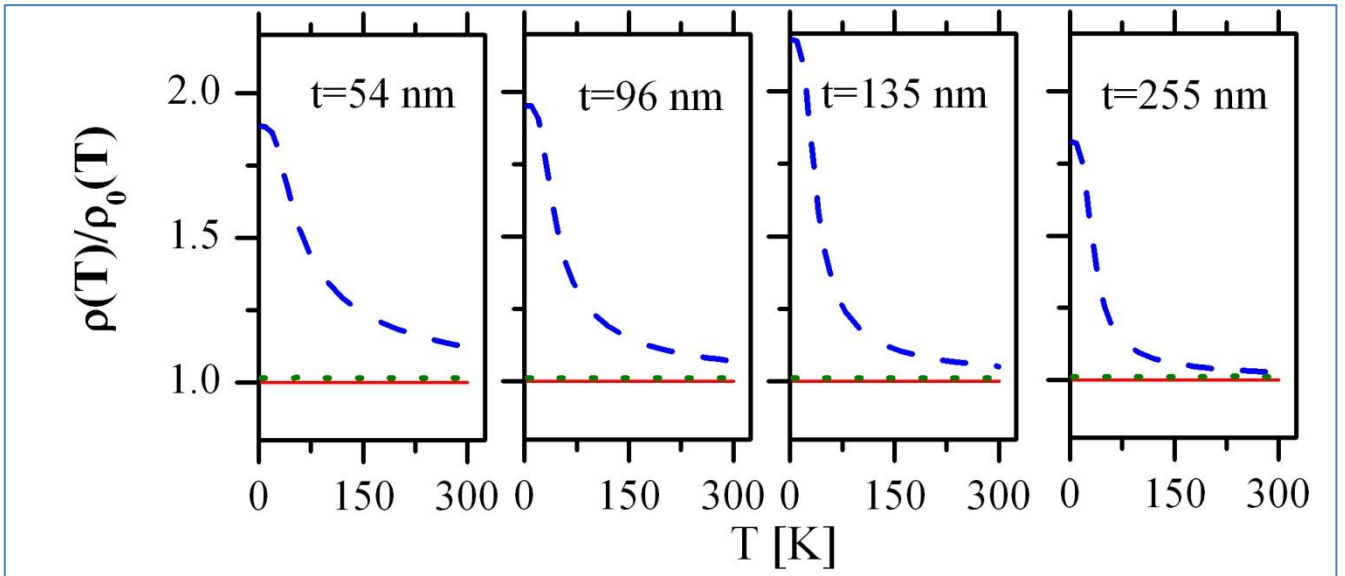




**Figura 13: Comparación entre la resistividad dada por los modelos clásicos y la experimental en la muestra de 54 nm de espesor.**

Comparación de la dependencia en temperatura de los datos de resistividad para la muestra de 54 nm de espesor<sup>1</sup>, con las predicciones teóricas basadas en las Teorías de Transporte Clásicas: Cuadrados negros, valores experimentales. Línea segmentada negra, Modelo de Drude. Triángulo azul invertido, Modelo de FS: Círculo rojo, Modelo de Calecki. Se usan los parámetros de rugosidad ( $\delta, \xi$ ) determinados en las Terrazas de Granos (GT, Figura 9, Tabla 2).

<sup>1</sup> Los gráficos de las restantes muestras, en los sitios GT, GS y GB están contenidos en el Anexo A.



**Figura 14: Aumento de resistividad según los modelos clásicos para todas las muestras.**

Dependencia en la temperatura de  $\rho(T)/\rho_0(T)$  obtenida de las diferentes teorías clásicas, para las muestras de espesores de 54 nm, 96 nm, 135 nm y 255 nm. Línea roja, Drude. Línea achurada azul, Fuchs-Sondheimer. Línea punteada verde, Calecki, utilizando los parámetros de rugosidad ( $\delta, \xi$ ) obtenidos sobre Terrazas de Grano (GT, Figura 9, Tabla 2).

### 3.3.1.2 Modelo de Fuchs-Sondheimer.

El trabajo seminal que ha guiado la investigación en efectos de tamaño por décadas ha sido la teoría de Fuchs-Sondheimer (FS) [14], un formalismo donde el movimiento de electrones en una película metálica, se describe mediante una BTE. De acuerdo a FS, la resistividad de una película metálica viene dada por  $\rho(T) = \rho_0(T)/[x(T) \varphi(s)]$ , donde  $\rho_0(T)$  es la resistividad de bulto descrita por la ley de Bloch-Grüneisen,  $x(T) = t/\ell_0(T)$  [note que  $\ell_0(T)$  corresponde al camino libre medio a temperatura T en ausencia de dispersión electrón-superficie], y  $\varphi(s)$  (incluyendo dos especularidades P y Q que describen la fracción de electrones que experimentan una reflexión especular luego de colisionar con las dos superficies que limitan la película), viene definida por la ecuación (2) en [25].

De acuerdo a la Tabla 1, en las cuatro muestras observamos  $\ell(4) \approx 2t$  lo cual reproduce resultados ya reportados en la Tabla I de [25]. Para que esta relación se produzca, los electrones colisionando con una de las superficies que limitan la película deben experimentar una reflexión especular [25, 26]. Por lo tanto usamos  $P=1$  para caracterizar la reflectividad de la mica. El parámetro de ajuste que queda en la teoría es Q (la especularidad de la superficie superior de Au) y  $x(T)$ .

Para probar la teoría de Sondheimer se necesita determinar  $x(T)$ , y por tanto  $\ell_0(T)$  a cada temperatura  $T$ . Determinamos  $\ell_0(T)$  como se describe en la sección 3.2. La mejor descripción de la dependencia en temperatura de los datos de resistividad se obtienen para  $Q = 0$  [22, 27, 28].

El resultado del análisis obtenido usando la teoría de Fuchs-Sondheimer, con  $P = 1$  y  $Q = 0$  para la película de 54 nm puede verse en la Figura 13. El acuerdo entre la teoría y experimento obtenido para  $P=1$  y  $0 < Q < 1$  empeora al incrementar  $Q$ .

### 3.3.1.3 Modelo de Calecki.

La teoría de Calecki también se basa en una descripción del gas electrónico basado en una BTE. Y aún así, es una teoría clásica que no contiene parámetros ajustables. La resistividad  $\rho = (\sigma_0)^{-1}$  inducida por la dispersión electrón-superficie puede ser unívocamente determinada de los parámetros  $(\delta, \xi)$ , donde en esta teoría  $\sigma_0$  es el coeficiente de conductividad definido por la ecuación (32) en [15].

Para comparar las predicciones teóricas con los datos experimentales, la dispersión electrónica por fonones y la dispersión electrónica por impurezas/defectos (el mecanismo de dispersión electrónica responsable de la resistividad del bulto) debe ser sumado a la dispersión electrón-superficie predicho por la teoría siguiendo el método descrito en [22].

El inverso del tiempo de relajación que describe estos procesos puede ser calculado a través de  $1/\tau_0 = 1/\tau_{IMP} + 1/\tau_{EL-PHON}$ , donde el primer término (independiente de temperatura) toma cuenta la dispersión electrónica por impurezas, y el segundo (dependiente de la temperatura) da cuenta de la dispersión electrón-fonón [26].

Siguiendo el procedimiento discutido en la sección 3.2, calculamos el tiempo de colisión correspondiente a la dispersión electrón impureza (ecuación (45) de [15]) y sumamos la contribución fonónica para determinar la dependencia en la temperatura de la resistividad a temperaturas  $T$ ,  $4 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ .

La dependencia en temperatura de la resistividad predicha por la teoría de Calecki, para la película de 54 nm exhibida en la Figura 13, fue calculada usando *la solución numérica de las ecuaciones de transporte contenidas en el modelo, sin aproximaciones*, incorporando la dispersión electrónica en el bulto en la manera descrita en [26].

Las predicciones de las teorías clásicas respecto al incremento en resistividad  $\rho(T)/\rho_0(T)$  atribuible a la dispersión electrón-superficie, se presentan en la Figura 14. En las Figuras 13 y 14 se han usado los parámetros de rugosidad  $(\delta, \xi)$  determinados en las terrazas de grano (GT, Figura 9, Tabla 2)

### 3.3.2 Teorías de transporte cuánticas.

La meta de la investigación teórica desarrolladas desde los 80's ha sido construir un formalismo que permitiera la predicción del incremento de la resistividad debido a efectos de tamaño, a partir de primeros principios-sin parámetros ajustables- simplemente usando la información contenida en la topografía que caracteriza la superficie rugosa.

#### 3.3.2.1 Teoría modificada de Sheng, Xing y Wang.

Un paso significativo hacia alcanzar esta meta es la teoría de Sheng, Xing y Wang (SXW) [29], que unifica las teorías de transporte cuánticas entonces disponibles, aplicables a diferentes casos especiales, con el formalismo clásico de FS. SXW abandonó el modelo en el cual el movimiento de electrones es descrito a través de la BTE clásica.

Estos autores calcularon la función de Green que describe un gas de electrones confinado entre dos barreras de potencial descritas por superficies rugosas. SXW calcularon la parte disipativa de la auto-energía debido a la dispersión electrónica por las superficies rugosas usando la ecuación de Dyson y procediendo a calcular la conductividad de la película usando el formalismo de transporte de Kubo. SXW modeló la rugosidad de la superficie con un perfil superficial de ruido blanco, suponiendo que la función de autocorrelación, función que en promedio caracteriza la superficie rugosa, es proporcional a una delta Dirac, y por tanto su transformada de Fourier es una constante independiente del momento del electrón en el plano de la película.

Existe una versión mejorada de este modelo, en la que se abandona la aproximación de ruido blanco. Se trata de la teoría modificada de SXW (mSXW), que permite el cálculo tanto de la función de especularidad cuántica  $R(\delta, \xi)$  cuanto del incremento en resistividad atribuible a la dispersión electrón-superficie, en películas en las cuales la rugosidad superficial está descrita por una función de autocorrelación  $\langle ACF \rangle$ , cuya amplitud de rugosidad rms es  $\delta$  y su longitud de correlación lateral es  $\xi$ , ya sea ésta, una gaussiana o una exponencial [16]

La teoría mSXW puede ser considerada la versión cuántica de la teoría FS, pues ella tiende hacia el formalismo FS si la función de especularidad cuántica  $R(\delta, \xi)$  es reemplazada por una constante P, y la suma sobre un gran número de sub-bandas contenida en la teoría es reemplazada por una integral (aparecen muchas sub-bandas cuando  $t \gg \lambda_F$ ). Más importante aún, es que el modelo mSXW permite el cálculo del cociente de la conductividad de la película  $\sigma$  y la conductividad del bulbo  $\sigma_0$  atribuible a la dispersión electrón-superficie, en términos de  $(\delta, \xi)$  que caracterizan la rugosidad de la superficie sobre una escala nanométrica, por tanto éstos ya no son más parámetros ajustables sino que pueden ser medidos con un STM.

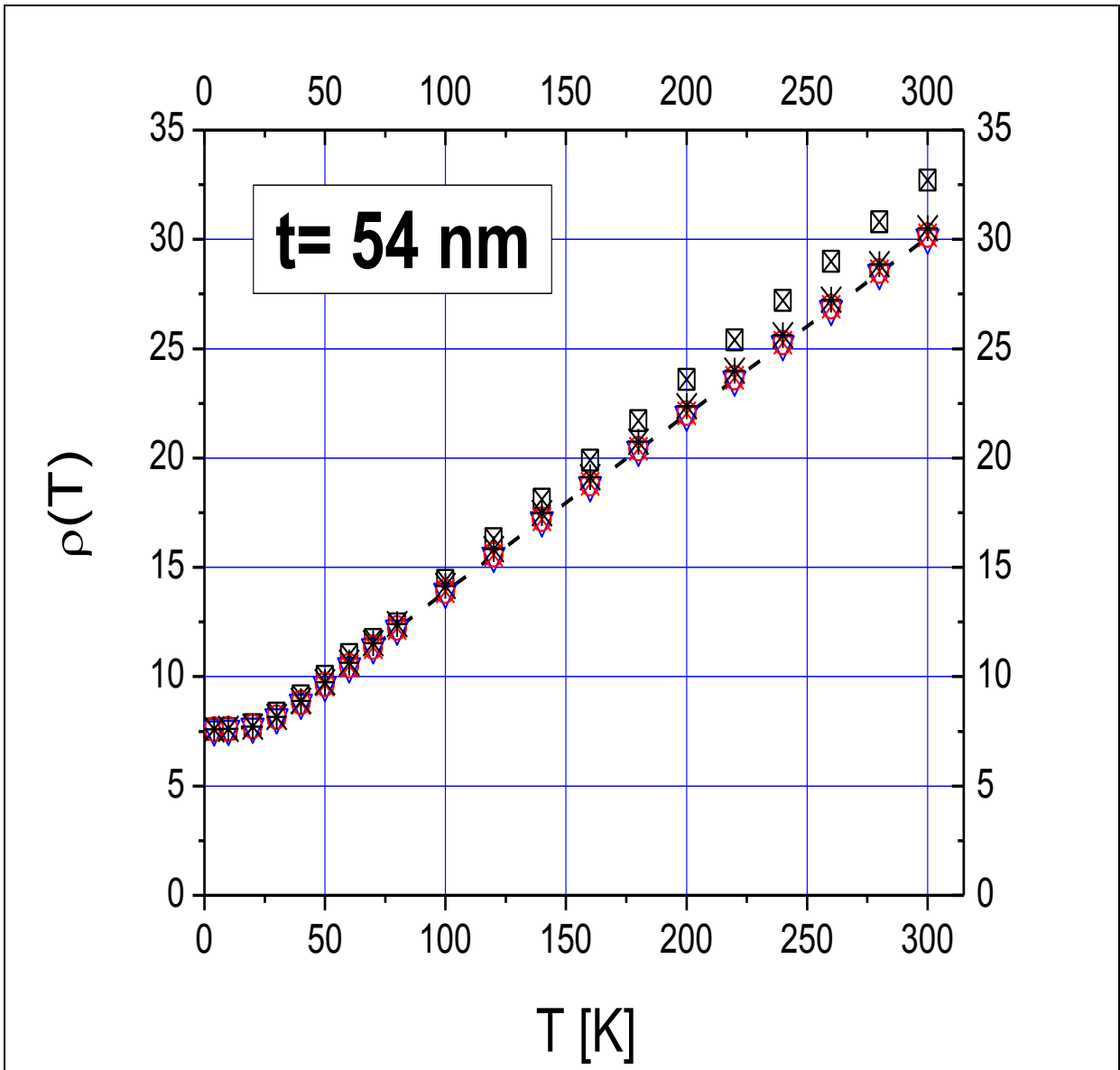
La resistividad mSXW fue calculada como la inversa de la conductividad dada por la ecuación (1) y (5) de [16]. La dependencia en temperatura predicha por la teoría mSXW para la película de

54 nm de espesor, se presenta en la Figura 15; las predicciones teóricas  $\rho(T)/\rho_0(T)$  se despliegan en la Figura 16.

Dado que el incremento predicho en la resistividad depende del espesor de la película así como de los parámetros elegidos para describir la superficie rugosa, se efectúan los cálculos para cada uno de los modelos teóricos, por cada muestra, empleando los parámetros  $(\delta, \xi)$  correspondientes a las terrazas de grano (GT), lados de grano (GS) y a bordes de grano (GB), como se observa en la Figura 9 y listados en la Tabla 2.

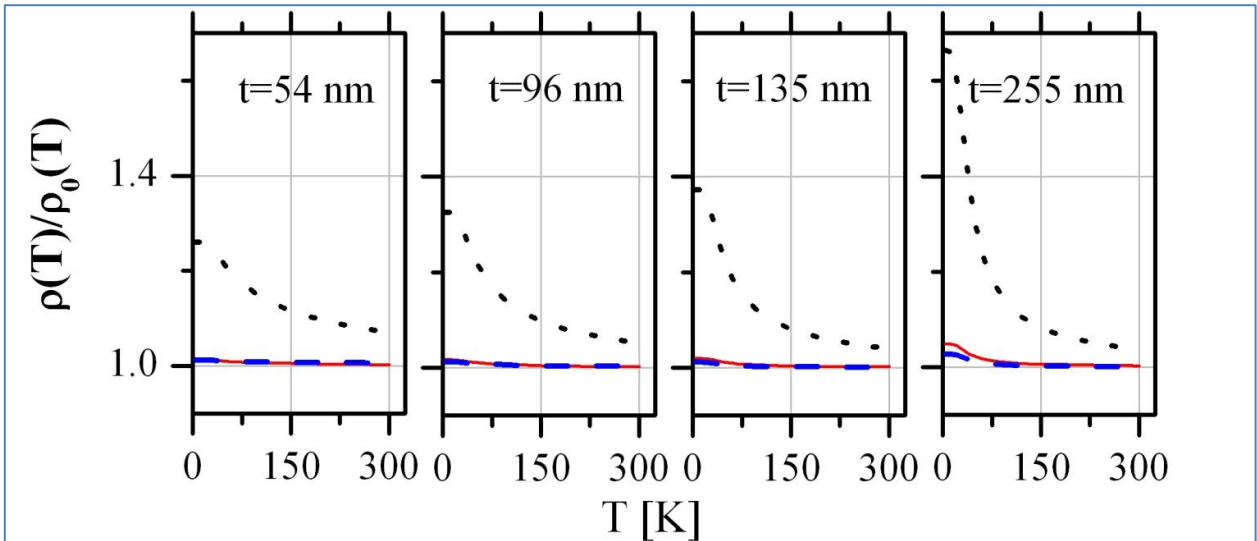
Los resultados de este análisis de datos, sobre cada sitio, considerando la dependencia predicha de la resistividad en temperatura, y el acuerdo con los datos experimentales, es similar a lo informado en la Figura 15. La resistividad de bulto  $\rho_0(T)$  correspondiente a cada modelo, considerando los parámetros medidos en los distintos sitios (GT, GS, GB), se proporciona en la Tabla 3.

La resistividad residual de bulto correspondiente a cada película cambia para el mismo modelo y para diferentes valores de  $(\delta, \xi)$  que caracterizan cada muestra. Se ilustra en la Figura 17, la comparación entre las predicciones basadas en las diferentes teorías cuánticas de transporte, sobre el incremento en la resistividad  $\rho(T)/\rho_0(T)$ , atribuible a la dispersión electrón-superficie, utilizando los parámetros de rugosidad  $(\delta, \xi)$  determinados en distintos sitios (GT, GS, GB).



**Figura 15: Predicciones según modelos cuánticos para la resistividad de la muestra de 54 nm de espesor, en GT.**

Dependencia en la temperatura de  $\rho(T)$  obtenida de las diferentes teorías cuánticas, para la muestra de 54 nm de espesor. Cuadrados negros, valores experimentales. Línea segmentada negra, Modelo de Drude. Triángulo azul invertido, Modelo de Tsesanovic: Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW, utilizando los parámetros de rugosidad ( $\delta, \xi$ ) obtenidos sobre Terrazas de Grano (GT, Figura 9, Tabla 2).



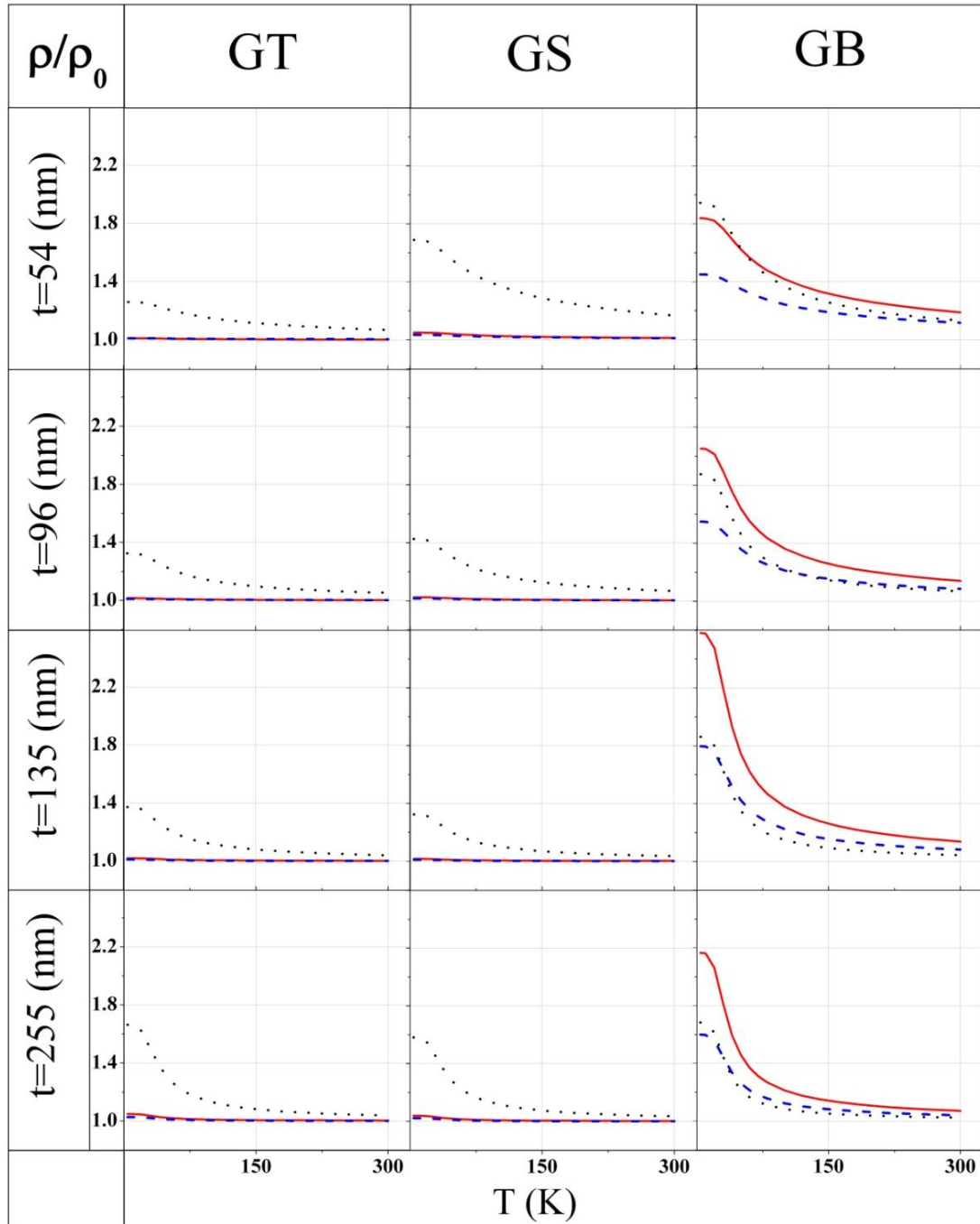
**Figura 16: Aumento de resistividad según los modelos cuánticos para el conjunto de muestras, en GT.**

Dependencia en la temperatura de  $\rho(T)/\rho_0(T)$  obtenida de las diferentes teorías cuánticas. Línea roja, TJM. Línea achurada azul, TA. Línea punteada negra, mSXW, usando los parámetros de rugosidad ( $\delta, \xi$ ) obtenidos sobre las Terrazas de Grano (GT, Figura 9, Tabla 2).

Además del modelo mSXW, existen varias teorías cuánticas de transporte que han sido publicadas [30-49]. Una característica común a todas ellas es que la resistividad  $\rho_{AB}$  proveniente de dos mecanismos de dispersión electrónica, A y B actuando simultáneamente, no es la suma de las resistividades  $\rho_A + \rho_B$  donde  $\rho_A$  y  $\rho_B$  son la resistividad que se observaría si sólo actuara el mecanismo A o el mecanismo B, en el espécimen. La regla  $\rho_A + \rho_B$  se conoce como la regla de Matthiessen.

El fundamento teórico que subyace a la regla de Matthiessen, surge de una descripción clásica del movimiento electrónico basado en una BTE, y sobre soluciones de la BTE donde se usa la aproximación de tiempo de relajación para describir el efecto de los diferentes mecanismos de dispersión electrónicos.

Es interesante hacer notar que como una consecuencia del formalismo de Calecki (basado en una BTE) resulta que el efecto de la dispersión electrónica dentro del operador de colisión de Boltzmann, no puede ser representado por un tiempo de relajación pues tal tiempo de relajación no existe (a menos que la película metálica sea tan delgada que sólo exista una sub-banda ocupada) [15]



**Figura 17: Aumento de resistividad de acuerdo a los modelos cuánticos, en el conjunto de muestras, para todos los sitios: GT, GS y GB.**

Comparación de la dependencia en la temperatura de  $\rho/\rho_0$  para cada muestra, de acuerdo a los diferentes modelos cuánticos considerando los parámetros de rugosidad medidos sobre diferentes sitios: Terrazas de Grano (GT, Figura 9, Tabla 2), Lado de Grano (GS, Figura 9, Tabla 2), Borde de Grano (GB, Figura 9, Tabla 2). Predicciones teóricas obtenidas de los modelos: Línea roja, TJM. Línea achurada azul, TA. Línea punteada negra, mSXW.

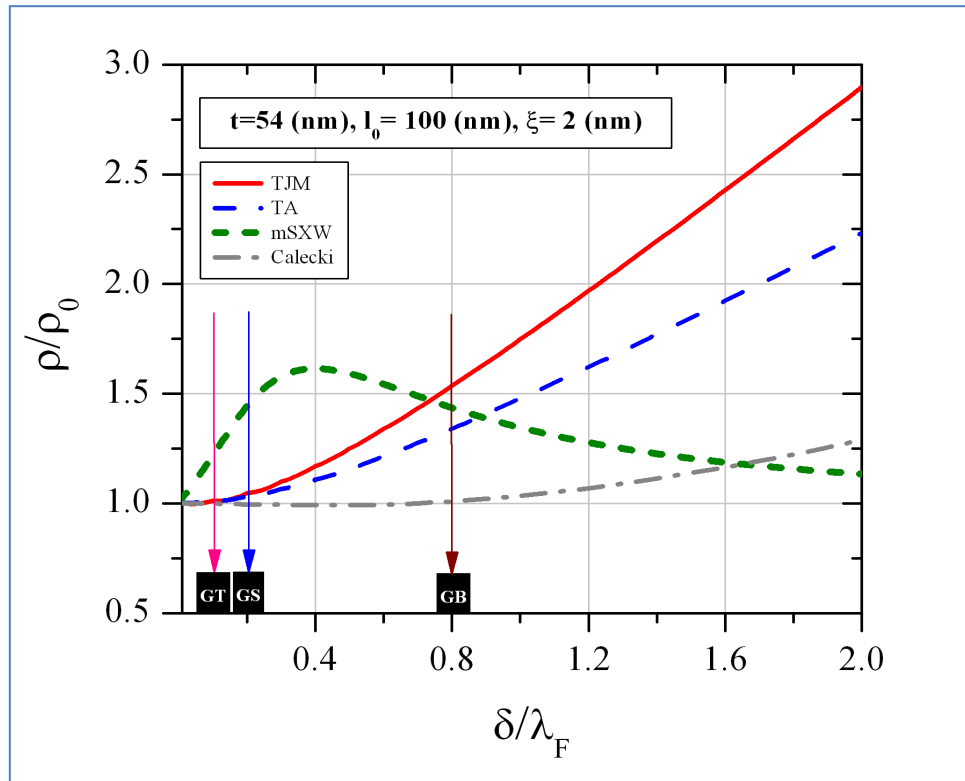


En consecuencia, una vez que se abandona esta descripción clásica del movimiento electrónico basada en soluciones de la BTE usando un tiempo de relajación, es natural esperar violaciones de la regla de Matthiessen, cuando uno de los mecanismos relevantes de dispersión electrónica sea el de dispersión electrón-superficie.

Los mecanismos de dispersión electrónica relevantes a este problema a 4 K son la dispersión electrón-superficie y la dispersión electrón-impurezas/defectos. Dentro del contexto de *Efectos de Tamaño*, las violaciones de esta regla a 4 K son debidas a la interferencia entre la dispersión electrón-superficie y la dispersión electrón-impureza, un tema que ha sido discutido recientemente [36]. Todas las teorías cuánticas de efectos de tamaño consideradas en el análisis de datos, son conocidas por violar la regla de Matthiessen a 4 K [50].

De todas las teorías cuánticas publicadas –algunas de las cuales se hallan en [29-48], hemos restringido la comparación entre teoría y experimento sólo a aquellas teorías que conducen a una conductividad de la película  $\sigma$ , que pueda ser calculada directamente de la conductividad del bulto  $\sigma_0$  y de los parámetros  $(\delta, \xi)$  que caracterizan la función ACF gaussiana, que describe la superficie rugosa. El camino libre medio  $\ell_0(T)$  correspondiente a cada teoría fue determinado como se describe en la sección 3.2.

La habilidad de las diferentes teorías de efectos de tamaño para seleccionar la escala apropiada de distancias relevante para la descripción de la dispersión electrón-superficie, se ilustra en la Figura 18.



**Figura 18: Selección de escala de distancias en las teorías cuánticas, muestra de 54 nm de espesor (GT).**

Comparación entre las predicciones de diferentes teorías cuánticas de transporte en la película de 54 nm de espesor acerca de la dependencia del incremento de resistividad  $\rho/\rho_0$  sobre la escala de distancias involucrada en la dispersión electrón-superficie.

Dicha escala de distancias queda determinada por  $\delta$ , la amplitud rms de rugosidad de la función de autocorrelación gaussiana, medida en unidades de la longitud de onda de Fermi para el Au ( $\lambda_F = 0.52$  nm). Se han usado valores típicos (representativos) de  $\xi = 2.00$  nm, y  $\ell_0 = 100$  nm. Línea sólida roja, TJM. Línea achurada azul, TA. Línea achurada verde, mSXW. Línea punteada gris, Calecki.

### 3.3.2.2 Teoría de Tesanovic, Jaric y Maekawa.

Tesanovic, Jaric y Maekawa (TJM) publicaron un cálculo del incremento de resistividad debido a la dispersión electrón-superficie, para una película metálica limitada por superficies rugosas [47]. Ellos consideraron que el gas de electrones confinado entre dos superficies rugosas tiene una energía  $H$  que es casi la misma que la energía  $H_0$  del gas electrónico confinado entre dos superficies paralelas y planas, y que  $H - H_0$  puede ser tratada como una perturbación respecto a  $H_0$ .

Ellos desarrollaron una expansión perturbativa para el Hamiltoniano “efectivo”  $H - H_0$  usando una transformación no-unitaria. Los autores luego calcularon la función de Green correspondiente a este Hamiltoniano efectivo y calcularon la conductividad de la película desde primeros principios usando la teoría de respuesta lineal de Kubo. El Hamiltoniano efectivo induce la mezcla de sub-bandas sobre los autoestados no perturbados de  $H_0$ . En su cálculo ellos usaron la aproximación de ruido blanco para describir la superficie rugosa.

Usando este formalismo, se ha calculado la resistividad de las películas como el recíproco de la conductividad dado por la ecuación (7) de [47]. Las predicciones de  $\rho(T)/\rho_0(T)$  se ilustran en la Figura 15.

### 3.3.2.3 Teoría de Trivedi y Ashcroft.

Trivedi y Ashcroft (TA) publicaron un cálculo del incremento de resistividad debido a la dispersión electrón-superficie para una película metálica limitada por superficies rugosas que se construye de primeros principios [49]. Ellos desarrollaron una expansión perturbativa para el Hamiltoniano efectivo usando una transformación no-unitaria que puede entenderse como una transformación que alisa la superficie rugosa, similar a aquella usada por TJM.

Los autores calcularon los elementos de matriz del Hamiltoniano perturbado y de allí calcularon la conductividad de la película usando la aproximación de ruido blanco para describir la superficie rugosa. Ellos también hallaron que la superficie rugosa mezcla autoestados no perturbados de  $H_0$ .

La resistividad de las películas fue calculada como la inversa de la conductividad dada por la ecuación (4.13) de [49]. Las predicciones teóricas de  $\rho(T)/\rho_0(T)$  se muestran en la Figura 15.

## 4. RESULTADOS

Los resultados se han colocado en forma de Tablas y Figuras a lo largo de la Memoria a fin de permitir una lectura fluida y coherente. Por tal motivo a continuación solo se hará una pequeña reseña de los principales resultados, indicando en cada caso donde se encuentra la fuente de los mismos, ya sea ésta una figura o una Tabla o ambos.

### 4.1 Caracterización eléctrica y morfológica de las muestras.

Los granos de Au de todas las muestras crecen de forma que la dirección  $\langle 111 \rangle \perp$  mica [Figura 2]. En la superficie se identifican tres sitios distintos: GT, GS y GB [Figura 9]. Ver también Tabla 1.

La resistividad eléctrica a  $T = 300$  K excede entre 3.5% y 45% el valor del cristal para la misma temperatura,  $\rho_{\text{cristal}}(300) = 22.5$  n $\Omega$ m, determinada por la dispersión electrón-fonón. Ver Tabla 1.

Al enfriar a 4 K el sistema, la resistividad de el conjunto de muestras se ordena por espesor: a mayor espesor menor resistividad. El aumento de  $\rho$  es aproximadamente de un orden de magnitud, a pesar de que la resistividad de las distintas películas a 300 K no difieren en más de un 30%. Ver Tabla 1.

Cambio de  $d\rho/dT$  para películas más gruesas para  $T \cong 300$  K. La pendiente es mayor para las películas delgadas (54 nm, 96 nm) y menor para las películas gruesas (135 nm, 255 nm). [Figura 8].

### 4.2 Parámetros descriptores de la rugosidad superficial, $\delta$ y $\xi$ .

El parámetro  $\delta$  se incrementa en un orden de magnitud (desde 0.05 nm en GT, hasta 0.46 nm en GB) El parámetro  $\xi$  se sitúa entre 1.8 nm y 3 nm. Ver Tabla 2.

### **4.3 Resistividad eléctrica y aumento de resistividad.**

#### **Modelos Clásicos**

La comparación entre los datos experimentales de resistividad y las predicciones de los modelos clásicos, para los valores de  $\delta$  y  $\xi$  determinados usando STM, se puede observar en el Anexo A1.1 [Figuras 19 a 22] Las correspondientes gráficas del aumento de resistividad para los modelos clásicos, se pueden observar en el anexo A1.2 [Figuras 23 a 26]. Los cálculos se efectuaron sólo utilizando los valores de los parámetros gaussianos correspondientes a GT.

#### **Modelos Cuánticos**

La comparación entre los datos experimentales de resistividad y las predicciones de los modelos cuánticos, para los valores de  $\delta$  y  $\xi$  determinados usando STM, en el sitio GT, se puede observar en el Anexo A2.1 [Figuras 27 a 30] Las correspondientes gráficas del aumento de resistividad para los modelos cuánticos, en GT, se pueden observar en el anexo A2.2 [Figuras 31 a 34].

La comparación entre los datos experimentales de resistividad y las predicciones de los modelos cuánticos, para los valores de  $\delta$  y  $\xi$  determinados usando STM, en el sitio GS, se puede observar en el Anexo A3.1 [Figuras 35 a 38] Las correspondientes gráficas del aumento de resistividad para los modelos cuánticos, en GS, se pueden observar en el anexo A3.2 [Figuras 39 a 42].

La comparación entre los datos experimentales de resistividad y las predicciones de los modelos cuánticos, para los valores de  $\delta$  y  $\xi$  determinados usando STM, en el sitio GB, se puede observar en el Anexo A4.1 [Figuras 43 a 46] El detalle de la resistividad entre 200 y 300 K, se despliega en la figura 47. Las correspondientes gráficas del aumento de resistividad para los modelos cuánticos, en GB, se pueden observar en el anexo A3.2 [Figuras 48 a 51 ].

### **4.4 Resistividad residual.**

La resistividad residual,  $\rho_0(4)$ , varía con el espesor y depende del modelo. Al aumentar el espesor desde 54 nm a 255 nm,  $\rho_0(4)$  decrece en un factor aproximado a 4. Ver Tabla 3.

## 4.5 Bondad del ajuste

Independientemente del sitio utilizado para determinar  $(\delta, \xi)$ , e independientemente del modelo, una vez que la resistividad del bulto  $\rho_0(4)$  a 4 K se ajusta para reproducir el valor experimental de la resistividad residual observada en la película delgada, los distintos modelos reproducen los valores experimentales con una precisión del 10%.

$\chi_1^2$						
Muestra	Drude	F-S	Calecki	TJM	TA	mSXW
t[nm]	[n $\Omega$ m]	[n $\Omega$ m]	[n $\Omega$ m]	[n $\Omega$ m]	[n $\Omega$ m]	[n $\Omega$ m]
54	1.3	1.5	1.0	1.3	1.2	0.7
96	3.9	4.3	3.5	3.9	3.8	2.9
135	0.5	0.7	0.4	0.5	0.5	0.1
255	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.3

Bondad de la descripción teórica de la resistividad, calculada como  $\chi_1^2 = \sum_{j=1}^N \frac{(\rho_{EXP}(T_j) - \rho_{THEO}(T_j))^2}{\rho_{THEO}(T_j)}$ ,

donde  $N = 20$  es el número de puntos de datos a diferentes temperaturas  $T_j$ ;  $\rho_{EXP}(T_j)$  and  $\rho_{THEO}(T_j)$  son la resistividad experimental y teórica respectivamente, a la temperatura  $T = T_j$ . FS es el modelo de Fuchs-Sondheimer. TJM es el modelo de Tesanovic, Jaric y Maekawa. TA es el modelo de Trivedi y Ashcroft, mSXW es el modelo modificado de Shang, Xing y Wang.

**Tabla 4: Bondad del ajuste de los modelos de resistividad, clásicos y cuánticos, para el conjunto de muestras y en el sitio GT.**

## 4.6 Resumen:

La resistividad de las 4 muestras se ordena de manera tal que ella decrece al incrementarse el espesor, a temperaturas  $T$  tales que  $4\text{ K} < T < 300\text{ K}$ . Las muestras exhiben una resistividad  $\rho(300)$  que es un pequeño porcentaje en exceso a la resistividad de  $22.5\text{ n}\Omega\text{m}$  esperable para la dispersión electrón-fonón, el mecanismo de dispersión dominante en oro cristalino de alta pureza a  $300\text{ K}$ . El exceso en resistividad (respecto a la resistividad del oro cristalino de alta pureza a  $300\text{ K}$ ) se sitúa desde un  $3.5\%$  para la muestra más gruesa ( $255\text{ nm}$ ) a un  $45\%$  para la muestra más delgada ( $54\text{ nm}$ ). La resistividad a  $4\text{ K}$  disminuye al incrementarse el espesor.

Enfriando las muestras a  $4\text{ K}$ , disminuye la resistividad de las películas en un orden de magnitud, observándose que  $\rho(4)$  difiere por más de un factor 4 entre la película más delgada y la más gruesa, aunque en los correspondientes valores de  $\rho(300)$ , la diferencia no es mayor a un  $40\%$ . A temperaturas en las cercanías de  $300\text{ K}$ , la pendiente  $d\rho/dT$ , disminuye al incrementarse el espesor de la película.

Se varía el espesor de las muestras desde  $t=54\text{ nm}$  hasta  $t=255\text{ nm}$ , por lo cual el cociente adimensional  $x(T)=t/\ell_0(T)$  inicialmente varía en el rango  $1.4 < x(300) < 6.8$  a  $300\text{ K}$  donde  $t$  es el espesor de la película y  $\ell_0(T)$  es el camino libre medio electrónico en el bulto a la temperatura  $T$ . Como se ilustró anteriormente, enfriando a  $4\text{ K}$  aumenta  $\ell_0(T)$  cerca de dos ordenes de magnitud, por lo tanto a temperaturas en la vecindad de  $4\text{ K}$  se alcanza un régimen donde  $x(T) < 1$  lo que garantiza el dominio de la dispersión electrón-superficie en la resistividad observada.

Dado que la importancia de la dispersión electrón-superficie relativa a la dispersión electrón-fonón/impurezas depende de  $x(T)$ , bajar la temperatura produce un efecto que es equivalente a disminuir el espesor de la película. Los datos de resistividad informados en esta tesis cubren aproximadamente el rango  $0.1 < x(T) < 6.8$  para temperaturas en el rango  $4\text{ K} < T < 300\text{ K}$ .

Los datos de XRD destacan el hecho de que las muestras exhiben granos orientados de forma que la dirección  $\langle 111 \rangle$  del Au es perpendicular a la superficie de la mica. La superficie de la mica (clivada al momento de evacuar la planta de vacío utilizada en la preparación de muestras), consiste de áreas atómicamente planas limitadas por pasos de clivaje separados por unos cientos de nanómetros, como puede verse en imágenes de AFM. Como consecuencia del método de preparación de muestras, el diámetro del grano  $D$ , parece no depender del espesor de la muestra.

## 5. DISCUSIÓN

Durante los últimos años, se ha publicado la medición de fenómenos galvanomagnéticos debidos a la dispersión electrón-superficie a bajas temperaturas, que serán utilizados para discriminar predicciones basadas en diferentes teorías de efectos de tamaño. Se publicó la primera medición del efecto Hall [23] y la constante de Hall [26], de la magnetoresistencia transversal [27, 28] y la magnetoresistencia longitudinal [25], *donde la señal a 4 K proviene unívocamente de la dispersión electrón-superficie.*

La medición de los efectos magnetomórficos originados en la dispersión electrón-superficie constituye una poderosa herramienta experimental que permite la identificación de diferentes mecanismos electrónicos de dispersión. De hecho, cuando la dispersión-superficie es el modo dominante a 4 K, entonces la movilidad de Hall  $\mu_H^{(4)}$  ( que es proporcional al tiempo promedio de colisión del electrón) depende linealmente del espesor de la película [23], y tanto la magnetoresistencia transversal como la longitudinal observadas a 4 K y 9 T aumentan al aumentar el espesor de la película [25,27] .

Sin embargo, cuando la temperatura de la muestra aumenta a unos 50 K, la movilidad de Hall disminuye por sobre un factor dos [23], y tanto la magnetoresistencia transversal [27] como la magnetoresistencia longitudinal [25], observadas a 9 T decrecen por un factor cuatro. Esto indica que a 50 K *la dispersión electrón-fonón (en lugar de la dispersión electrón-superficie) pasa a ser el mecanismo de dispersión electrónica dominante.*

En el contexto del transporte de carga y efectos de tamaño que incluyen resistividad así como fenómenos galvanomagnéticos debidos a la dispersión electrón-superficie, existen varias consecuencias interesantes que emergen del trabajo presentado aquí.

### 5.1 Capacidad predictiva de las teorías de Efectos de Tamaño.

Las teorías de efectos de tamaño exhiben una capacidad de predicción, en el sentido de que podemos estimar aproximadamente (dentro de un 10%, independientemente del espesor de la película) cual será la resistividad de la película delgada a distintas temperaturas, a partir de parámetros típicos que caracterizan la rugosidad promedio de la película, los parámetros que pueden medirse rutinariamente con un AFM/STM dotado de resolución atómica. La precisión con la cual la resistividad puede predecirse para películas de diferentes espesores usando distintas teorías, se presenta en la Tabla 4.

La resistividad predicha resulta ser casi independiente del sitio escogido para medir los parámetros de rugosidad de la superficie ( $\delta, \xi$ ): terrazas de grano, lado de grano o borde de grano.



Sin embargo el incremento de resistividad  $\rho(T)/\rho_0(T)$  atribuible a la dispersión electrón-superficie resulta depender del sitio escogido para medir los parámetros de rugosidad, y también resulta ser dependiente del modelo utilizado.

## 5.2 Resistividad de bulto

Como se ilustra en la Tabla 3, independientemente de cual modelo teórico usemos, la resistividad de bulto correspondiente a cada muestra depende del espesor de la película, un resultado que difiere de la suposición central usada por décadas al analizar datos de resistividad de películas delgadas.

Esto puede considerarse como una advertencia respecto de la aplicabilidad del análisis de datos de resistividad basado en el ajuste de parámetros desarrollado durante varias décadas.

Ello no sólo porque la dispersión electrón-borde de grano parece haber contribuido en los datos observados de resistividad reportada por muchos otros autores, sino porque dicho análisis de datos está basado sobre una suposición simplificadora cuya validez parece cuestionable, pues no es compatible con los resultados informados en esta tesis: la suposición de que los parámetros que caracterizan el bulto, para un conjunto de películas del mismo metal preparadas bajo condiciones similares de evaporación, son independientes del espesor de las mismas.

## 5.3 Modelo de Drude.

La precisión de las predicciones del modelo de Drude, publicado en 1900, referente a la dependencia en temperatura de la resistividad, parece comparable a las predicciones basadas en modelos publicados muchas décadas más tarde, tales como el de Fuchs-Sondheimer (1950), Tesanovic, Jaric y Maekawa (1986), Trivedi y Ashcroft (1988), Calecki (1990) y la teoría modificada de Sheng, Xing y Wang (1999).

## 5.4 Aumento de resistividad

Las resistividades que predicen los distintos modelos –sean clásicos o cuánticos- incluyendo el modelo de Drude, están gruesamente de acuerdo entre sí y de acuerdo con los valores experimentales, independientemente del sitio escogido para medir los parámetros de rugosidad de la superficie ( $\delta$ ,  $\xi$ ).

Como se espera, el incremento de resistividad de las películas delgadas atribuibles a la dispersión

electrón-superficie, es mayor a 4 K y disminuye al aumentar la temperatura, pero varía entre los distintos modelos.

El cociente de resistividad  $\rho/\rho_0$  que predice FS resulta ser el mayor, toda vez que el incremento en resistividad debido a la dispersión electrón-superficie es del orden de un 80% a un 120% a 4 K. El incremento en resistividad a 4 K que predice mSXW varía entre un 30% y un 80%. En contraste, la predicción del modelo de Calecki para la dependencia en temperatura de la resistividad, es cercana a la predicción de la Teoría de Drude, y el incremento de resistividad que predice Calecki es apenas un 1% o menor a 4 K, independientemente que el sitio en análisis, sea GT, GS o GB.

Como muestra la Figura 17, el incremento de resistividad que predicen TJM y TA a 4 K, también resulta ser del orden del por ciento, a menos que los parámetros de rugosidad ( $\delta$ ,  $\xi$ ), se midan en GB.

## 5.5 Incremento de resistividad y coeficientes magnetomórficos

El pequeño incremento en resistividad a 4 K (del orden de uno %) debido a la dispersión electrón-superficie que predicen los modelos de TJM y TA, al usar los parámetros de rugosidad medidos en GT o GS, y el pequeño incremento (menor al 1%) que predice el modelo de Calecki en cualquier sitio, están en contradicción con las mediciones de coeficientes magnetomórficos a bajas temperaturas: la dependencia en temperatura de la movilidad de Hall  $\mu_H(T)$ , de la magnetoresistencia transversal y de la magnetoresistencia longitudinal  $(\Delta\rho/\rho)(T)$ .

A 4 K, la movilidad de Hall depende linealmente del espesor de la película, y la magnetoresistencia, tanto longitudinal como transversal, a 4 K y 9 T, también aumenta al aumentar el espesor de la película,  $t$ , indicando la predominancia de la dispersión electrón-superficie a 4 K.

El aumento de la temperatura a 50 K produce una disminución de la movilidad de Hall sobre un factor dos [23], mientras que la magnetoresistencia longitudinal [25] y transversal [27] disminuyen alrededor de un factor 4, indicando que a 50 K, *la dispersión electrón-fonón pasa a ser el mecanismo dominante de dispersión electrónica.*

El hecho que, basado en las mediciones de éstos efectos magnetomórficos, *la dispersión electrón-superficie domine el transporte de carga a 4 K, pero no sea dominante a 50 K*, contradice la pequeña variación del cociente  $\rho(T)/\rho_0(T)$  con respecto a la unidad entre 4 K y 300 K, que predicen los modelos de Calecki, TJM y TA.

Las teorías que si predicen una variación de  $\rho(T)/\rho_0(T)$  que parece consistente con las mediciones de éstos efectos magnetomórficos son la teoría clásica de FS y su versión cuántica, la teoría mSXW.

## 5.6 Selección de escala de distancias.

El cociente  $\rho/\rho_0$  que predicen las distintas teorías exhiben una marcada dependencia en la escala de longitud involucrada en la dispersión electrón-superficie (que se refleja en la dependencia de la razón  $\rho/\rho_0$  sobre la amplitud rms de rugosidad  $\delta$  de la gaussiana que describe la  $\langle ACF \rangle$ , la que a su vez depende de la escala de distancias sobre las cuales se miden las corrugaciones).

Mientras que los modelos TA, TJM y Calecki predicen un incremento monotono de la razón  $\rho/\rho_0$  con  $\delta$  creciente, la teoría mSXW resulta ser el único modelo que predice un incremento en la resistividad que toma un valor máximo allí donde  $\delta/\lambda_F \approx 0.4$  (para  $\xi = 2.0$  nm) y luego decrece al incrementar  $\delta$ . Lo anterior se ilustra en la Figura 18, confirmando resultados preliminares previos [17].

## 6. CONCLUSIONES

En esta tesis se presenta la comparación entre la resistividad medida sobre un conjunto de películas delgadas de oro con predicciones basadas en teorías clásicas de efectos de tamaño (teorías de Drude, Sondheimer y Calecki), así como con predicciones basadas en teorías cuánticas de dispersión electrón-superficie (teorías de Trivedi y Ashcroft; Tesanovic, Jaric y Maekawa; y teoría modificada de Sheng, Xing y Wang)

La dependencia en la temperatura de la resistividad eléctrica fue medida en cuatro películas delgadas de oro, de diferentes espesores, evaporadas sobre sustratos de mica precalentados. La medición de resistividad se realizó entre 4 K y 300 K.

Los datos experimentales informados en esta tesis cubren el rango  $0.1 < x(T) < 6.8$ , para  $4 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ , donde  $x(T)$  es la razón entre el espesor de la película y el camino libre medio del electrón en el bulto a una temperatura  $T$ .

Experimentalmente se identificó a la dispersión electrón-superficie y a la dispersión electrón-fonón, como los mecanismos de dispersión que dan lugar a la resistividad macroscópica observada en nuestras muestras. La morfología de las muestras fue examinada usando XRD, RBS y STM.

A partir de imágenes medidas con STM sobre cada muestra, se determinó la amplitud rms de rugosidad,  $\delta$ , y la longitud de correlación lateral,  $\xi$ , correspondientes a una representación gaussiana de la función de autocorrelación  $\langle \text{ACF} \rangle$ , medida sobre la escala de la longitud de onda de Fermi.

Usando  $(\delta, \xi)$  como datos, se presenta la primera comparación rigurosa de datos de resistividad de películas delgadas, con las predicciones de teorías cuánticas *sin hacer uso de parámetros ajustables*.

Se observa que las diferentes teorías son capaces de estimar la resistividad de las películas delgadas a una temperatura  $T$ , con una precisión mejor que un 10%. El camino libre medio y la resistividad que caracteriza el bulto dependen del espesor de las películas, un resultado que contradice la suposición generalizada usada por décadas al analizar datos de resistividad de películas metálicas delgadas.

Sin embargo, sólo la teoría de FS y su versión cuántica, la teoría mSXW, predicen un incremento de resistividad originados en efectos de tamaño, que parecen consistentes con fenómenos galvanomagnéticos provenientes de dispersión electrón-superficie, medidos a bajas temperaturas.

## 7. BIBLIOGRAFIA

1. I. Stone, *On the electrical resistance of thin films*, Phys Rev. **6** (1898) 1.
2. El ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors), es un reporte publicado periódicamente por la industria de los semiconductores. Al menos desde 1999, la discusión sobre el aumento de resistividad debido a los defectos estructurales en las líneas de Cu que conectan los transistores, ha sido incluida en los reportes de la ITRS. [www.itrs.net/links/](http://www.itrs.net/links/)
3. M. Wang, B. Zhang, G.P. Zhang, Q.Y. Yu and C.S. Liu, *Effects of interface and Grain Boundary on the Electrical Resistivity of Cu/Ta Multilayers*, J. Mat. Sci. Technol. **25** (2009) 699.
4. Q. Huang, C.M. Lilley and M. Bode, *Surface scattering effect on the electrical resistivity of single crystalline silver nanowires self-assembled on vicinal Si (001)*, Appl. Phys. Lett. **95** (2009) 103112.
5. Y. Kitaoka, T. Tono, S. Yoshimoto, T. Hirahara, S. Hasegawa and T. Ohba, *Direct detection of grain boundary scattering in damascene Cu wires by nanoscale four-point probe resistance measurements*, Appl. Phys. Lett. **95** (2009) 052110.
6. J. S. Chawla and D. Gall, *Specular electron scattering at single-crystal Cu(001) surfaces*, Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 252101.
7. P. Ercius, L.M. Gignac, C.-K .Hu and D., *Three-Dimensional Measurements of Line Edge Roughness in Copper Wires Using Electron Tomography*, Microscopy and Microanalysis, (2009) **15**, 244.
8. A.E. Yarimbiyik, H.A. Shafft, R.A.Allen, *Experimental and simulation studies of resistivity in nanoscale copper films*, Microelectronics Reliability, **49** (2009) 127.
9. R.L. Graham, G.B.Alers, T. Mountsier, N. Shamma, S. Dhuey, S. Cabrini, R.H. Geiss, D.T. Read and S. Pedetti , *Resistivity dominated by surface scattering in sub-50 nm Cu wires*, Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 042116.
10. T. Sun, B. Yao, A.P. Warren, K. Barmak, M.F. Toney, R.E. Peale, and K.R. Coffey , *Dominant role of grain boundary scattering in the resistivity of nanometric Cu films*, Phys. Rev. **B79** (2009) 041402.

11. T. Sun, B. Yao, A.P. Warren, K. Barmak, M.F. Toney, R.E. Peale, and K.R. Coffey, *Surface and grain-boundary scattering in nanometric Cu films*, Phys. Rev. **B81** (2010) 155454.
12. Esto se refleja en un aumento de la resistividad debido a defectos estructurales a 300 K [sobre la resistividad del bulto de Cu cristalino,  $\rho_0(300) = 17 \text{ n}\Omega \text{ m}$ ] de las líneas de Cu que conectan los transistores al formar éstos un circuito integrado. En el año 2002 y para líneas cuyo half-pitch es 35 nm, se estimó este incremento entre un 30% y un 50% [P. Kapur, J.P. McVittie and K.C. Saraswat, *Technology and reliability constrained future copper interconnects. I. Resistance modeling*, IEEE Trans. Elect. Devices **49** (2002) 590, Fig. 10a]. Esta estimación fue revisada y *aumentada hasta proximadamente un 100%, tres años más tarde* (Ref. 2, ITRS Interconnect 2005 and 2007).
13. P.M.Th.M. van Attekum, P.H.Woerlee, G.C. Verkade and A.A.H. Hoeben, *Influence of grain boundaries and surface Debye temperature on the electrical resistance of thin gold films*, Phys. Rev. **B29** (1984) 645.
14. E. H. Sondheimer, *The mean free path of electrons in metals*, Adv. Phys. **1** (1950) 1.
15. D. Calecki, *Galvanomagnetic phenomena and surface roughness in thin metallic films*, Phys. Rev. **B42** 6906 (1990).
16. R.C. Munoz, G. Vidal, G. Kremer, L. Moraga and C. Arenas, *Surface-induced resistivity of golds films on mica: comparison between the classical and the quantum theory*, J. Phys.: Condens. Matter **11** (1999) L299.
17. R.C. Munoz, G. Vidal, M. Mulsow, J.G. Lisoni, C. Arenas, A. Concha, F. Mora, R. Espejo, G. Kremer, L. Moraga, R. Esparza and P. Haberle, *Surface roughness and surface-induced resistivity of gold films on mica: application of quantitative scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. **B 62** (2000) 4686.
18. R.C. Munoz, G. Vidal, G. Kremer, L. Moraga, C. Arenas y A. Concha, *Surface roughness and surface-induced resistivity of gold films on mica: influence of roughness modelling*, J. Phys.: Condens. Matter **12** (2000) 2903.
19. R.C. Munoz, C. Arenas, G. Kremer y L. Moraga, *Surface roughness and surface-induced resistivity of gold films on mica: influence of the theoretical modelling of electron-surface scattering*, J. Phys.: Condens. Matter **12** (2000) L379.
20. R. C. Munoz, *Resistivity induced by a rough surface of thin gold films deposited on mica*, J. Molec. Catal. **A 228** (2005) 163.

21. G. Kastle, H.-G. Boyen, A. Schroder, A. Plettl and P. Ziemann, *Size effects of the resistivity of thin epitaxial gold films*, Phys. Rev. **B 70** (2005) 165414.
22. R. Henriquez, S. Cancino, A. Espinoza, M. Flores, T. Hoffmann, G. Kremer, J.G. Lisoni, L. Moraga, R. Morales, S. Oyarzun, M.A. Suarez, A. Zuñiga and R.C. Munoz, *Electron grain boundary scattering and the resistivity of nanometric metallic structures*, Phys. Rev. **B82** (2010) 113409.
23. R.C. Munoz, J.P. García, R. Henriquez, A.M. Moncada, A. Espinoza, M. Robles, G. Kremer, L. Moraga, S. Cancino, J.R. Morales, A. Ramirez, S. Oyarzún, M.A.Suarez, D. Chen, E. Zumelzu and C. Lizama, *Size effects under a strong magnetic field: Hall effect induced by electron-surface scattering of thin gold films deposited onto mica substrates under high vacuum*, Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 206803.
24. R. A. Matula, *Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver*, J. Phys. Chem. Ref. Data **8** (1979) 1147.
25. R.C. Munoz, M.A. Suarez, S. Oyarzun, R. Henriquez, A. Espinoza, G. Kremer, L. Moraga, S. Cancino and J.R. Morales, *Longitudinal magnetoresistance of thin gold films deposited on mica arising from electron-surface scattering*, Phys. Rev. **B 81** (2010) 165408.
26. R. Henriquez, S. Oyarzun, M. Flores, M.A. Suarez, L. Moraga, G. Kremer, C.A. Gonzalez-Fuentes, M. Robles and R.C. Munoz, *Size effects on the Hall constant in thin gold films*, J. Appl. Phys, **108** (2010) 123704.
27. R.C. Munoz, R. Henriquez, J.P. Garcia, A.M. Moncada, A. Espinoza, M. Robles, G. Kremer, L. Moraga, S. Cancino, J.R. Morales, A. Ramirez, S. Oyarzun, M.A. Suarez, D. Chen, E. Zumelzu and C. Lizama, *Size effects under a strong magnetic field: transverse magnetoresistance of thin gold films deposited on mica*, J. Phys: Condens. Matter, **18** (2006) 3401.
28. R.C. Munoz, A. Ramirez, R. Henriquez, J.P. Garcia, G. Kremer and L. Moraga, *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**, (2006) 233402.
29. L. Sheng, D. Y. Xing and Z. D. Wang, *Size effects under a strong magnetic field: transverse magnetoresistance of thin gold films deposited on mica*, Phys. Rev. **B51** (1995) 7325.
30. A. E. Meyerovich and S. Stepaniants, *Transport in channels and films with rough surfaces*, Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 316.

31. A. E. Meyerovich and S. Stepaniants, *Transport equation and diffusion in ultrathin channels and films*, Phys. Rev. **B51** (1995) 17116.
32. A. E. Meyerovich and S. Stepaniants, *Quantized systems with randomly corrugated walls and interfaces*, Phys. Rev. **B 58** (1998) 13242
33. A. E. Meyerovich and S. Stepaniants, *Interference of bulk and boundary scattering in films with a quantum size effect*, Phys. Rev. **B 60** (1999) 9129.
34. A. E. Meyerovich and S. Stepaniants, *Surface roughness and size effects in quantized films*, J. Phys: Condens. Matter **12** (2000) 5575.
35. A. E. Meyerovich and L. V. Ponomarev, *Quantum size effect in conductivity of multilayer metal films*, Phys. Rev. **B 65** (2002) 155413.
36. A. E. Meyerovich and L. V. Ponomarev, *Interference between bulk and boundary scattering in high quality films*, Phys. Rev. **B67** (2003) 165411.
37. G. Palasantzas and J. Barnas J., *Surface-roughness fractality effects in electrical conductivity of single metallic and semiconducting films*, Phys. Rev. **B 56** (1997) 7726.
38. G. Palasantzas and J. Barnas, *Conductivity of Quantum Wires with Rough Boundaries*, Physica Status Solidi **B211** (1999) 671.
39. G. Palasantzas, *Surface roughness and grain boundary scattering effects on the electrical conductivity of thin films*, Phys. Rev. **B 58** (1998) 9685.
40. G. Palasantzas, Y.-P. Zhao, G.-C. Wang, T.-M. Lu, J. Barnas and J. Th. M. De Hosson, *Electrical conductivity and thin-film growth dynamics*, Phys. Rev. **B61** (2000) 11109.
41. G. Palasantzas and T. J. M. De Hosson, *Roughness effects on the electrical conductivity of thin films grown in a quasi-layer-by-layer mode*, Phys. Rev. **B63** (2001) 125404.
42. G. Palasantzas and T. J. M. De Hosson, *Effect of roughness on the conductivity of semiconducting thin films/quantum wells with double rough boundaries*, J. Appl. Phys. **93** (2003) 320.
43. G. Palasantzas, T. J. M. De Hosson and J. Barnas, *Surface/interface roughness effects on magneto-electrical properties of thin films*, Surface Science **507** (2002) 541.
44. K. M. Leung, *Electrical resistivity of metallic thin films with rough surfaces*, Phys. Rev. **B30** (1984) 647.
45. C. S. Chu and R. S. Sorbello, *Local-field method for resistivity and electromigration in metallic microstructures: Application to thin films*, Phys. Rev. **B38** (1988) 7260.



46. G. Z. Zhang and W. H. Butler , *Conductivity of metallic films and multilayers*, Phys. Rev. **B51** (1995) 10085.
47. Z. Tesanovic , M.V. Jaric and S. Maekawa., *Quantum transport and surface scattering*, Phys. Rev. Lett. **57** (1987) 2760.
48. Tesanovic Z., *Surface scattering effects in quantum transport*, J. Phys. C: Solid State Phys. **20** (1987) L829.
49. N. Trivedi and N. W. Aschroft, *Quantum size effects in transport properties of metallic films*, Phys. Rev. **B38** (1988) 12298.
50. R.C. Munoz, C. Arenas, G. Kremer y L. Moraga, *Surface-induced resistivity of CoSi<sub>2</sub> films and violations of Mathiessen's rule*, J. Phys.: Condens. Matter **15** (2003) L177.

## 8. Anexo A

### 1.- Resistividad eléctrica y aumento de resistividad según modelos clásicos.

#### A1 (GT-Terraza de Grano)

##### A1.1 Resistividad.

**Clave:** Cuadrados negros, valores experimentales. Línea segmentada negra, Modelo de Drude.

Triángulo azul invertido, Modelo de FS: Círculo rojo, Modelo de Calecki.

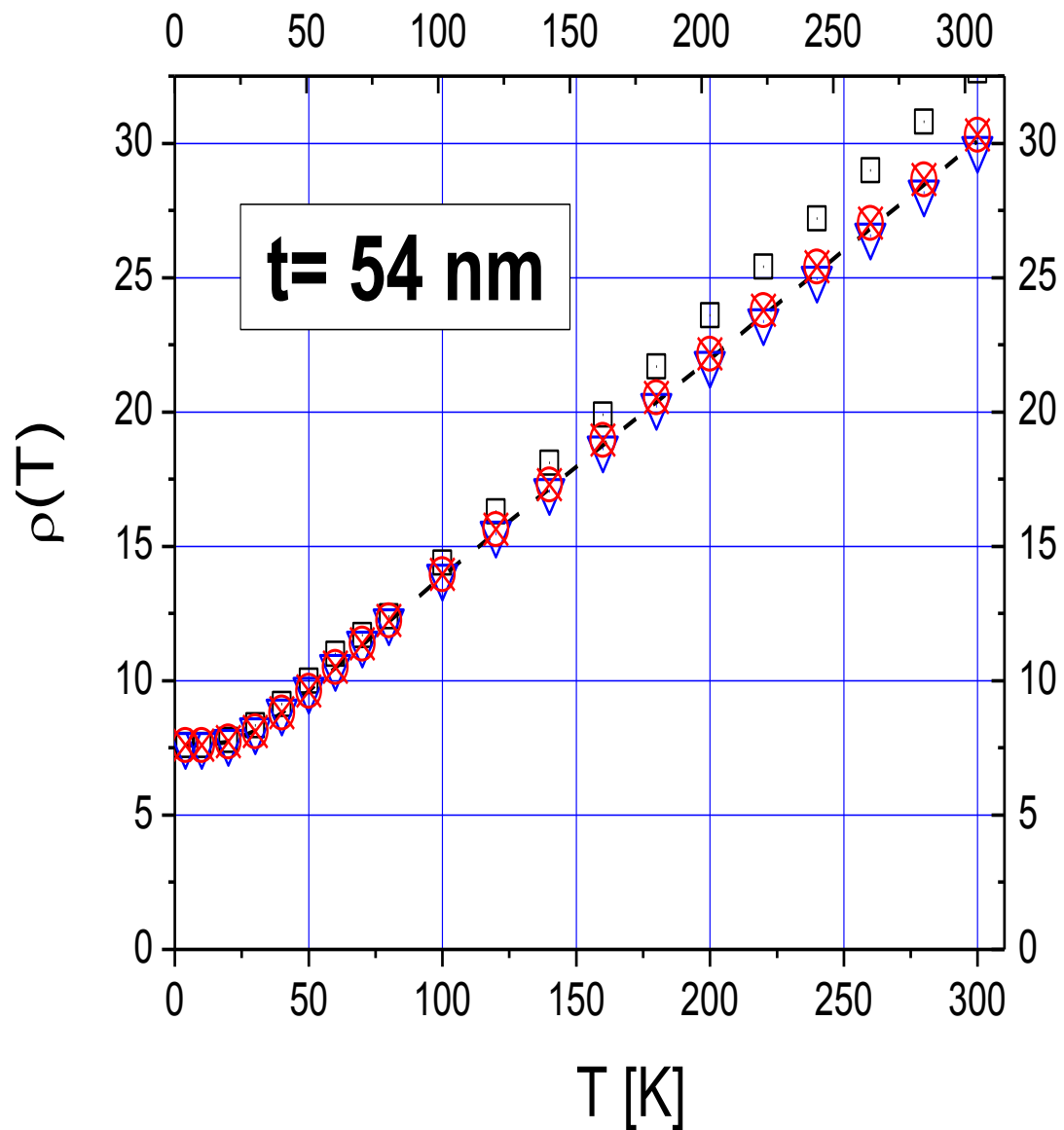


Figura 19: Resistividad según modelos clásicos,  $t = 54$  nm, GT.

**Clave:** Cuadrados negros, valores experimentales. Línea segmentada negra, Modelo de Drude.  
Triángulo azul invertido, Modelo de FS; Círculo rojo, Modelo de Calecki.

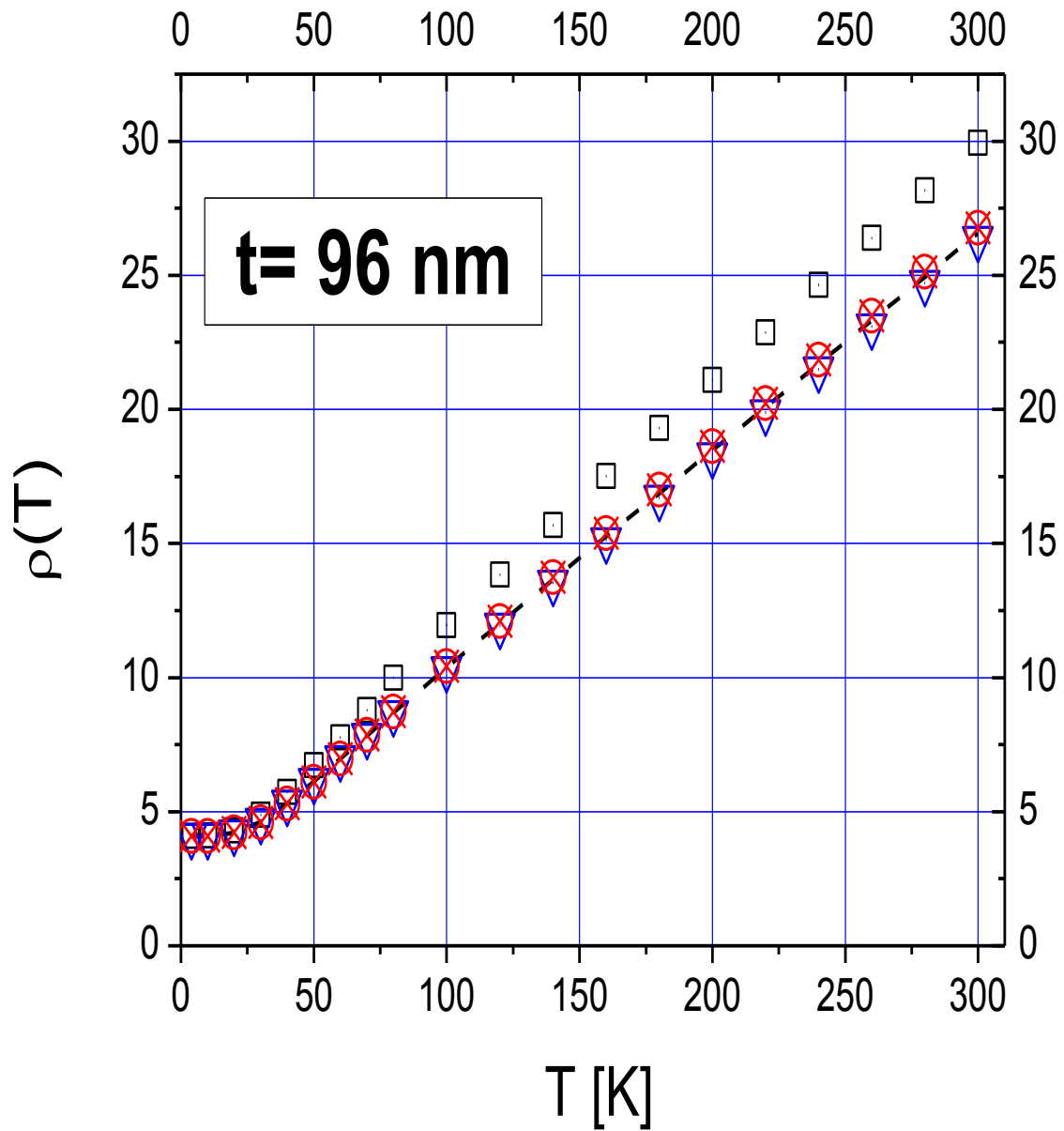


Figura 20: Resistividad según modelos clásicos,  $t = 96$  nm, GT

**Clave:** Cuadrados negros, valores experimentales. Línea segmentada negra, Modelo de Drude.  
Triángulo azul invertido, Modelo de FS: Círculo rojo, Modelo de Calecki.

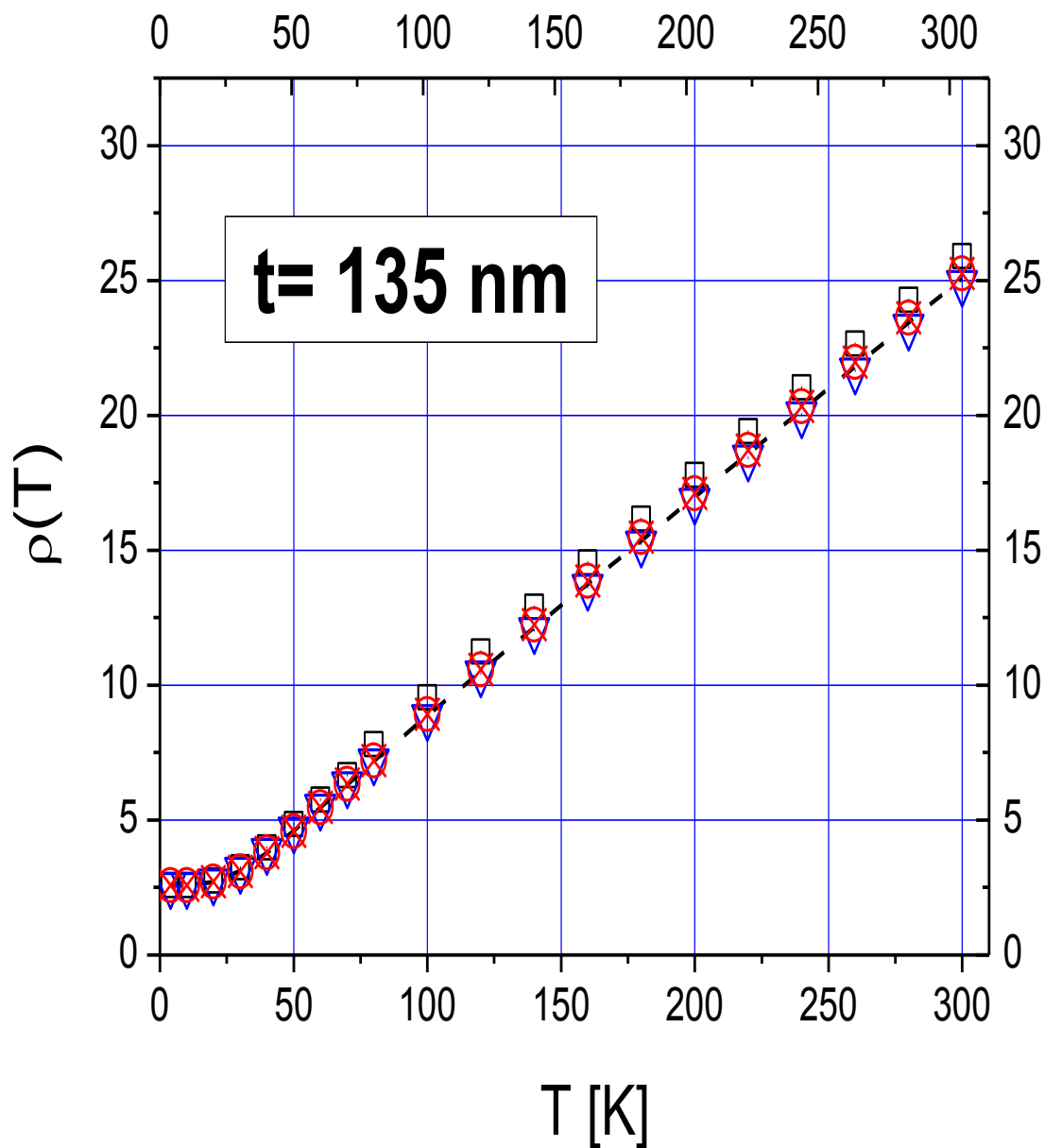


Figura 21: Resistividad según modelos clásicos,  $t = 135$  nm, GT

**Clave:** Cuadrados negros, valores experimentales. Línea segmentada negra, Modelo de Drude.  
Triángulo azul invertido, Modelo de FS: Círculo rojo, Modelo de Calecki.

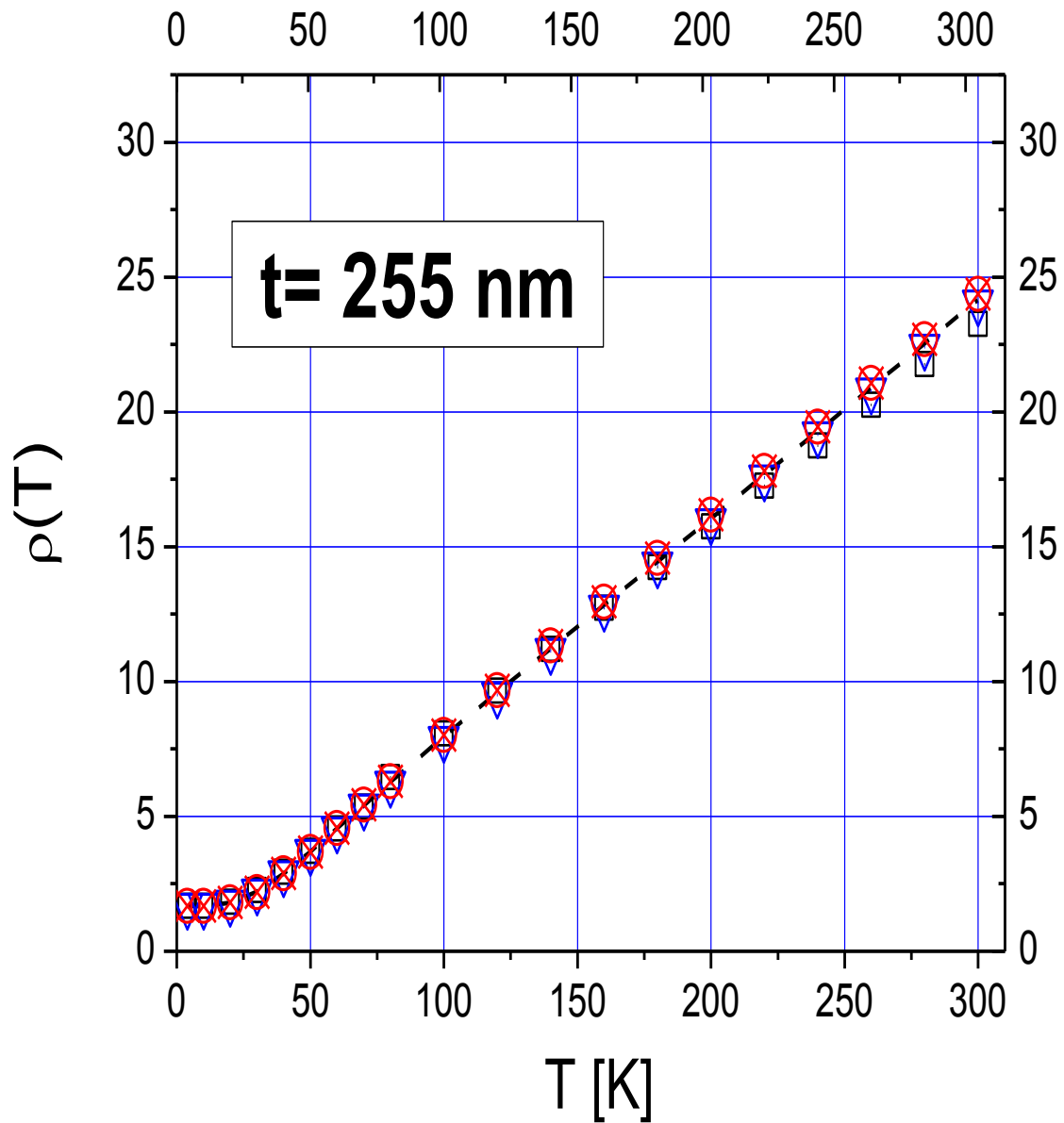


Figura 22: Resistividad según modelos clásicos,  $t = 255$  nm, GT

## A1.2 Aumento de Resistividad

**Clave:** Cuadrados negros, valores experimentales. Línea segmentada negra, Modelo de Drude.

Triángulo azul invertido, Modelo de FS; Círculo rojo, Modelo de Calecki.

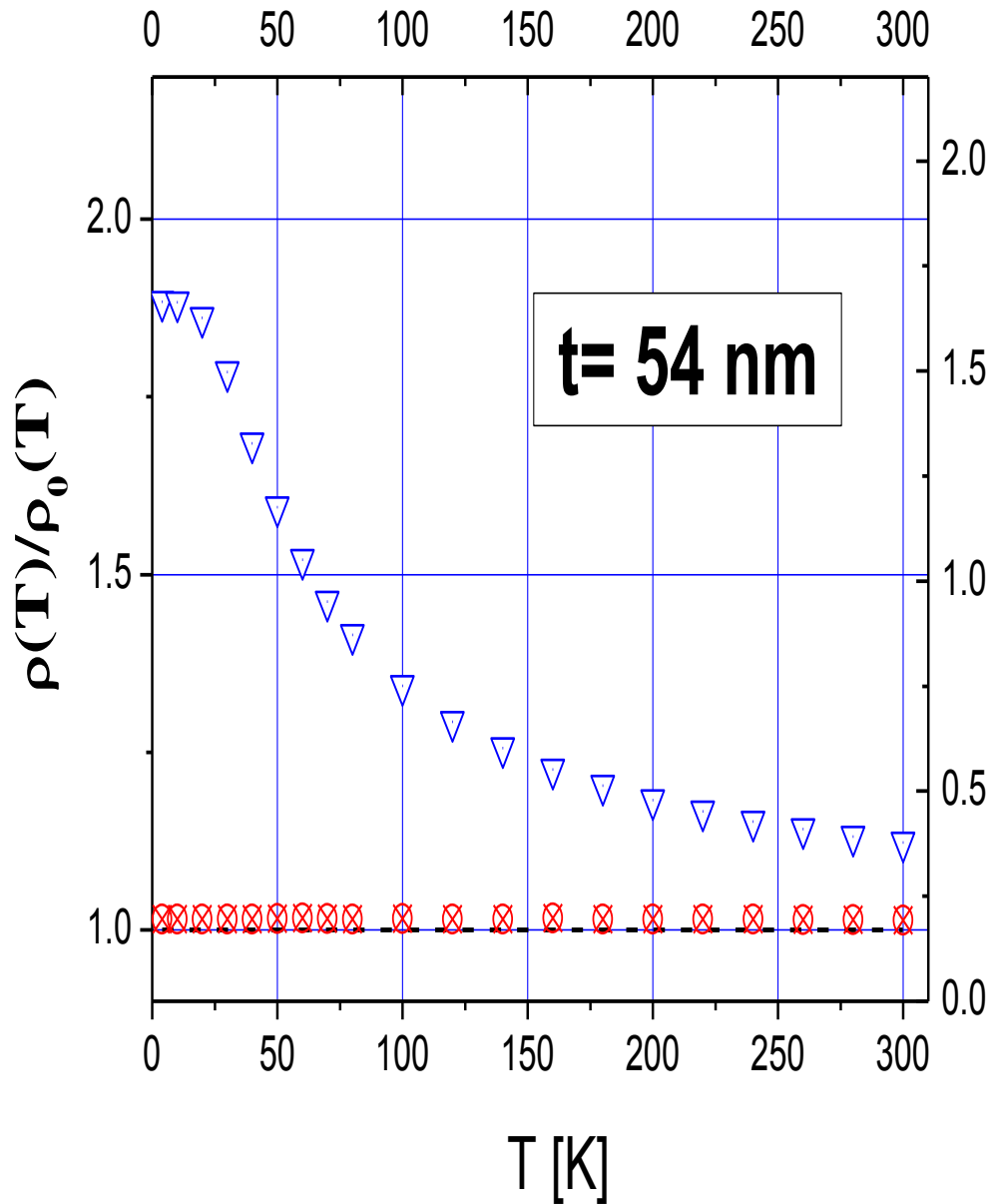


Figura 23: Aumento de resistividad según modelos clásicos,  $t = 54$  nm, GT.

**Clave:** Cuadrados negros, valores experimentales. Línea segmentada negra, Modelo de Drude.

Triángulo azul invertido, Modelo de FS: Círculo rojo, Modelo de Calecki

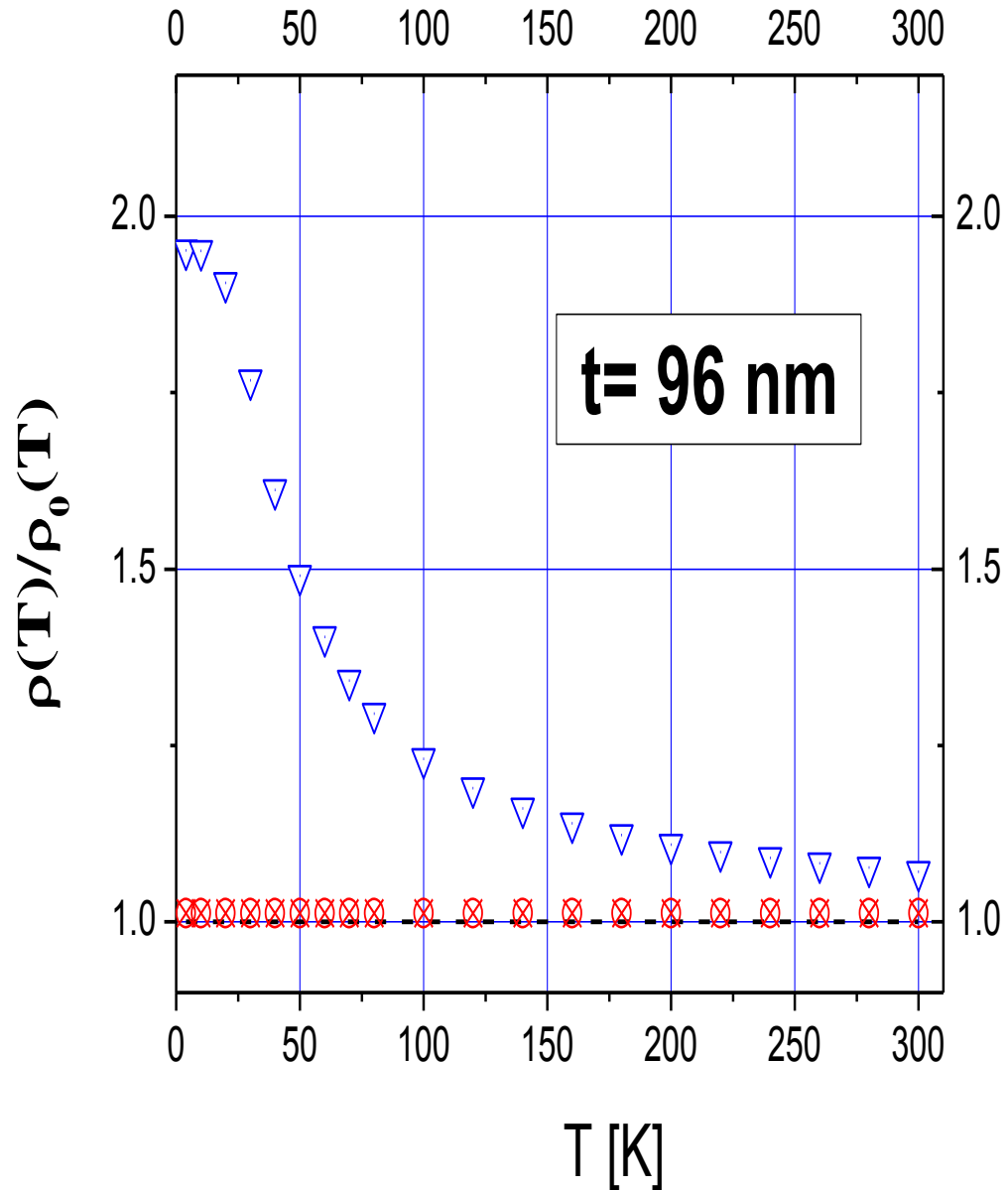


Figura 24: Aumento de resistividad según modelos clásicos,  $t = 96$  nm, GT.

**Clave:** Cuadrados negros, valores experimentales. Línea segmentada negra, Modelo de Drude.  
Triángulo azul invertido, Modelo de FS: Círculo rojo, Modelo de Calecki

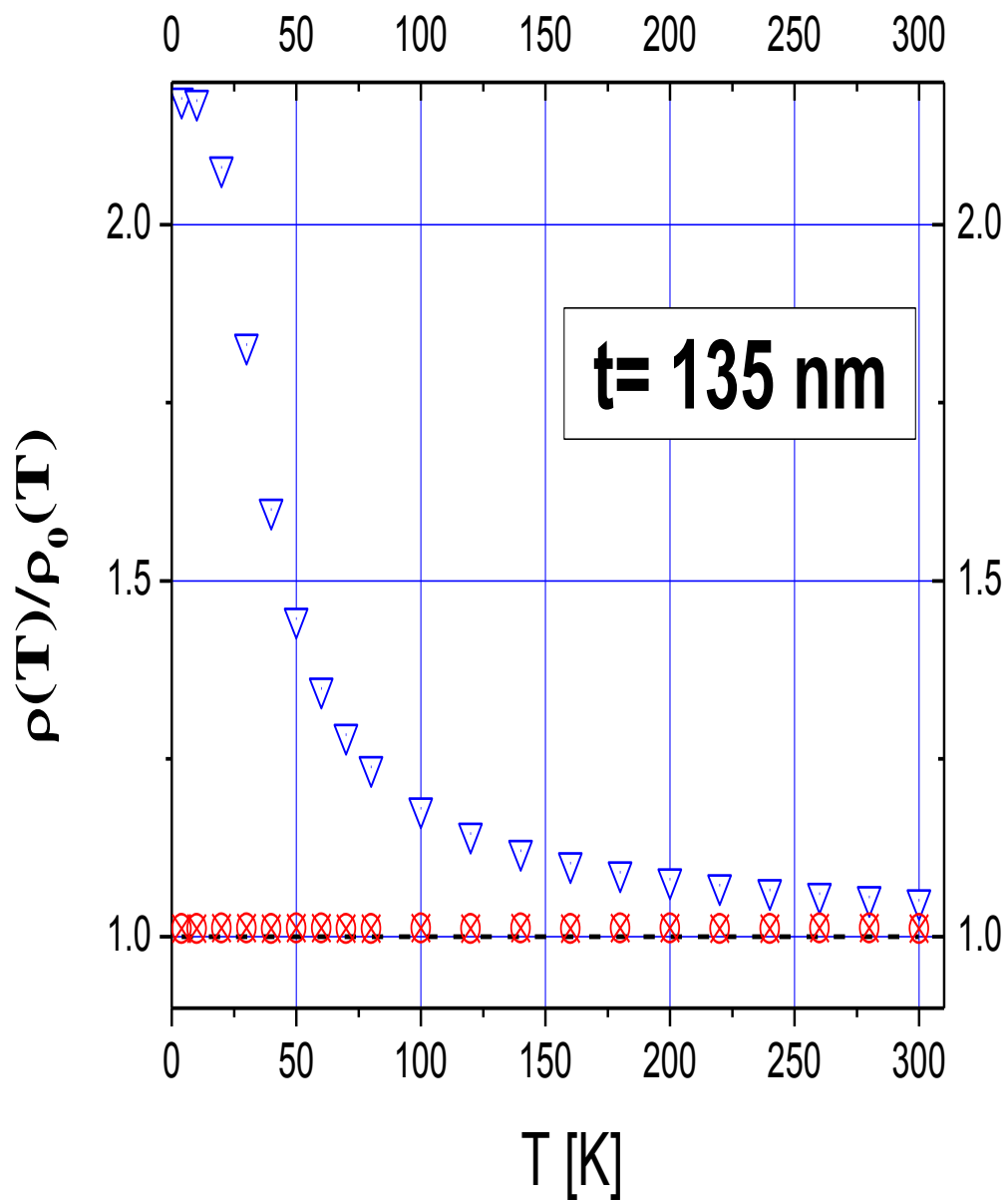


Figura 25: Aumento de resistividad según modelos clásicos,  $t = 135$  nm, GT.



**Clave:** Cuadrados negros, valores experimentales. Línea segmentada negra, Modelo de Drude.

Triángulo azul invertido, Modelo de FS: Círculo rojo, Modelo de Calecki

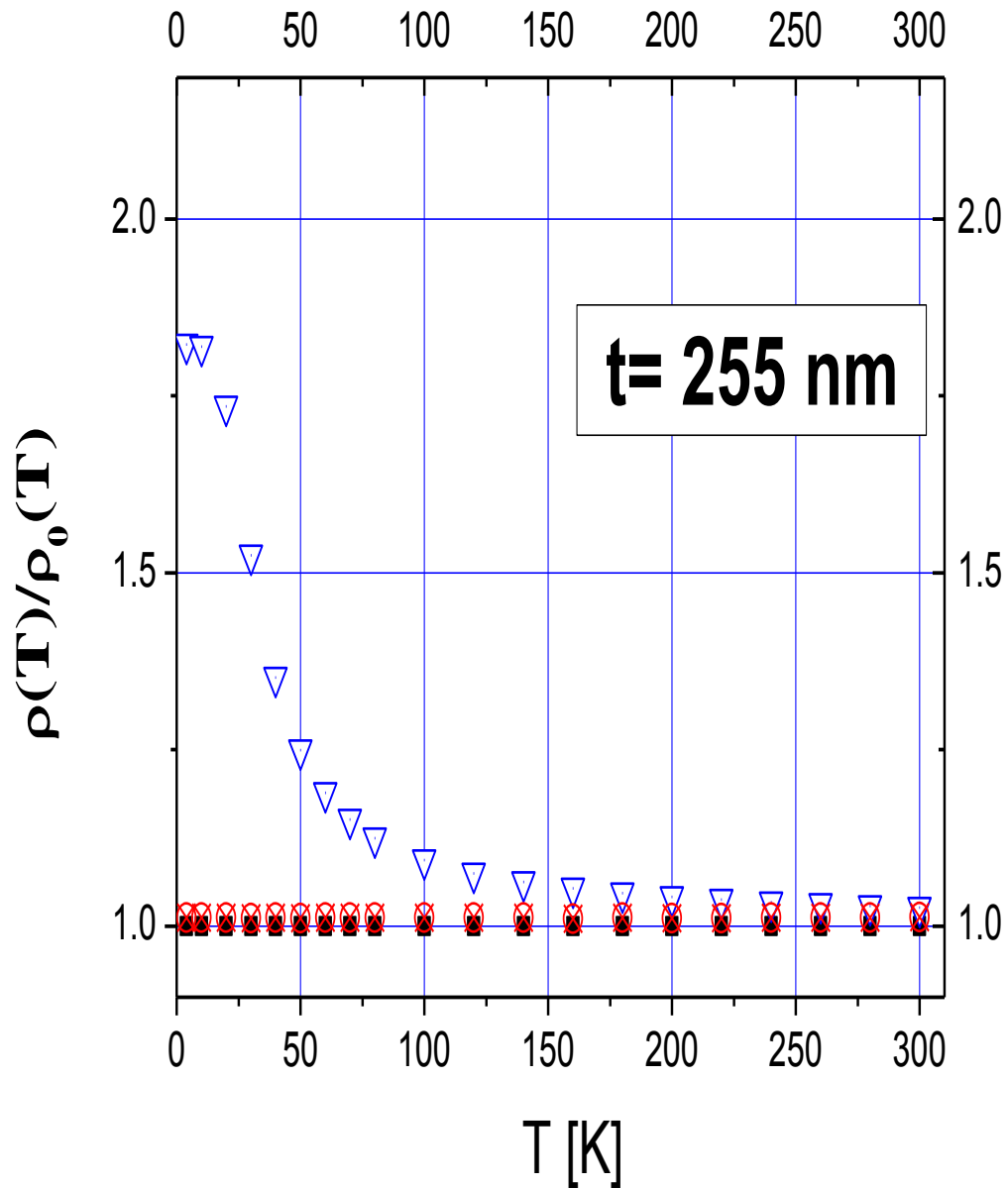


Figura 26: Aumento de resistividad según modelos clásicos,  $t = 255 \text{ nm}$ , GT.

2.- Resistividad eléctrica y aumento de resistividad según modelos cuánticos.

## A2 (GT-Terraza de Grano)

### A2.1 Resistividad.

**Clave:** Cuadros negros, valores experimentales. Línea segmentada negra, Modelo de Drude. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic; Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW.

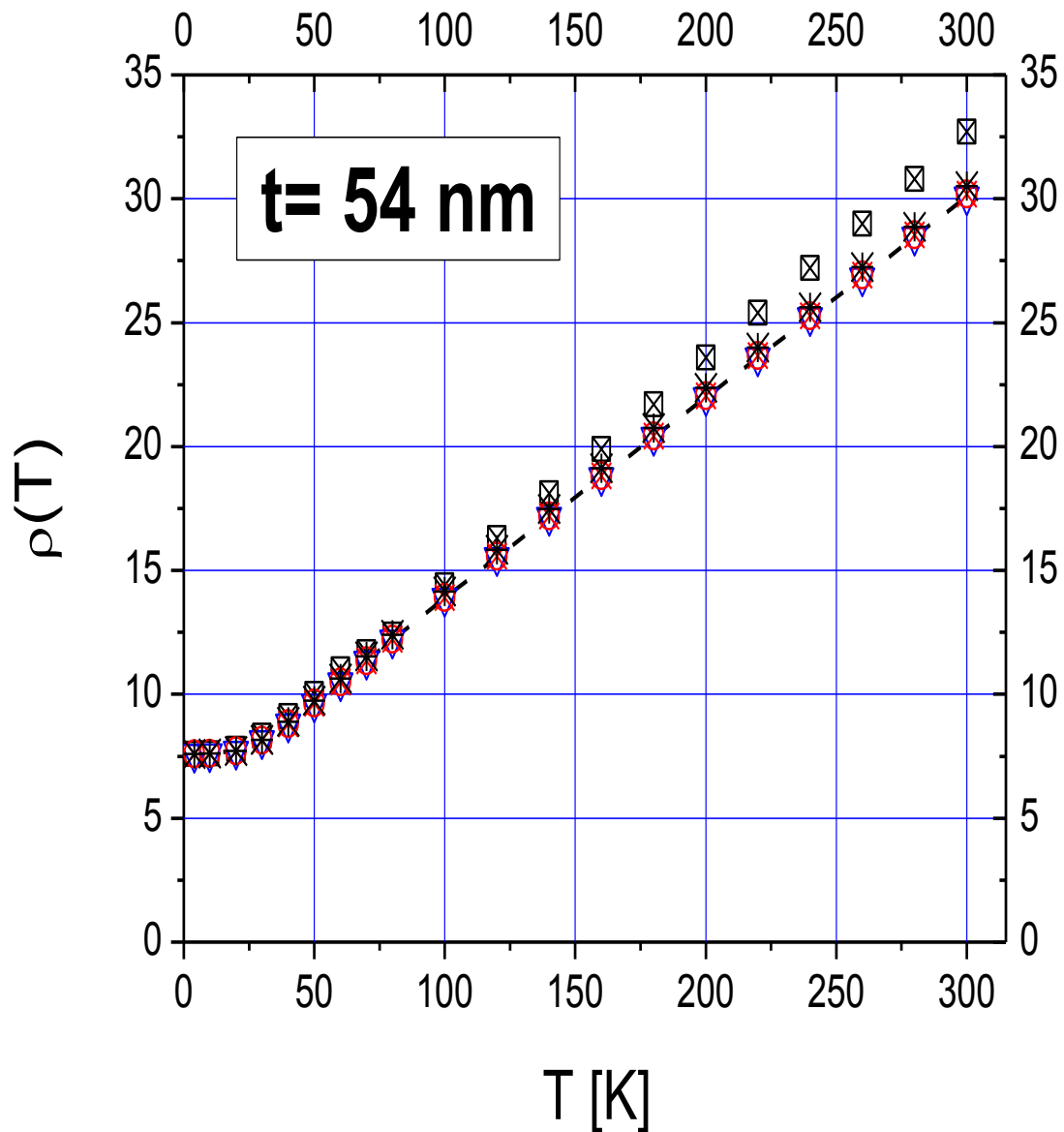


Figura 27: Resistividad según modelos cuánticos,  $t = 54$  nm, GT.

**Clave:** Cuadrados negros, valores experimentales. Línea segmentada negra, Modelo de Drude. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic: Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW

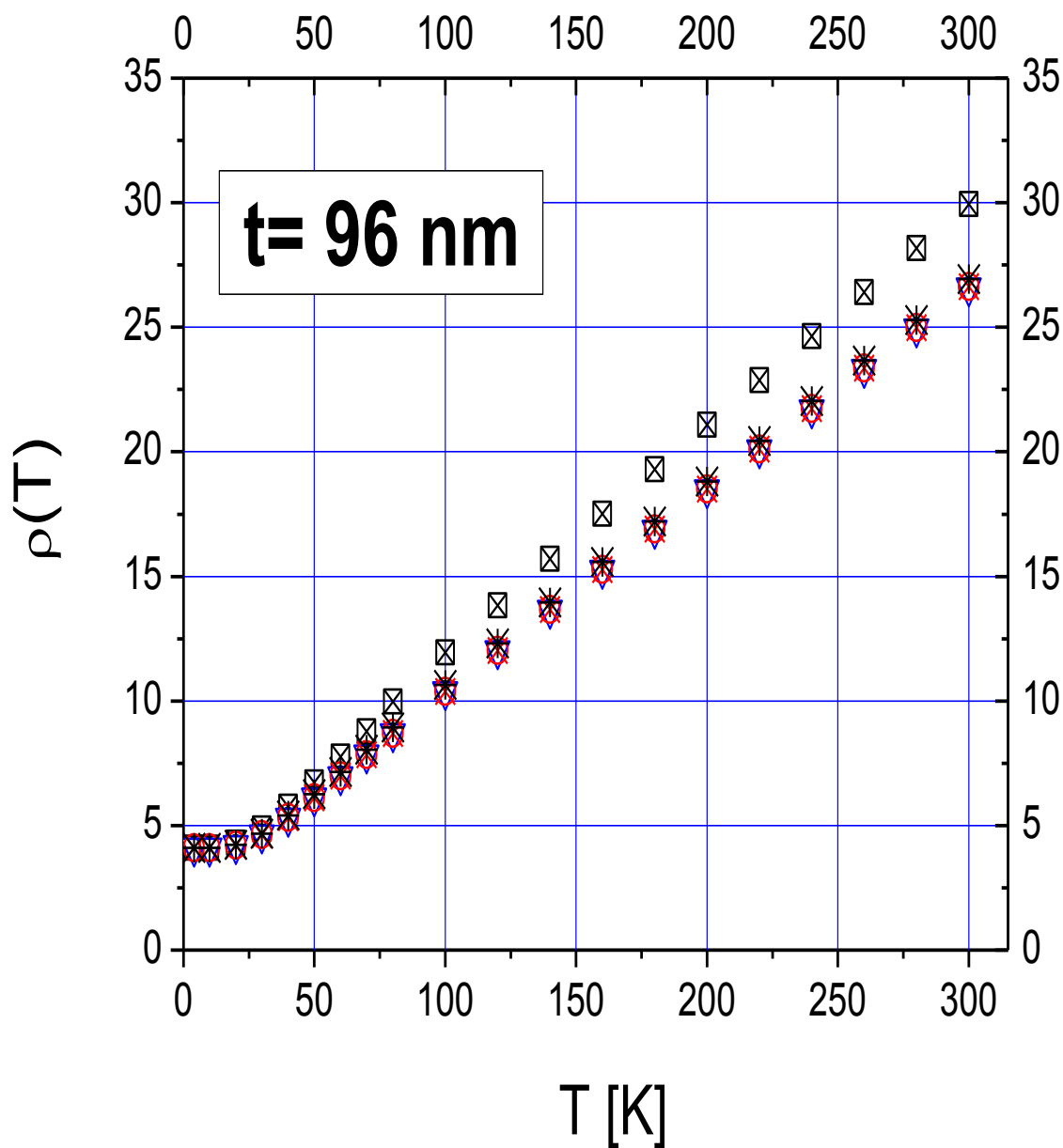


Figura 28: Resistividad según modelos cuánticos,  $t = 96$  nm, GT.

**Clave:** Cuadrados negros, valores experimentales. Línea segmentada negra, Modelo de Drude. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic. Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW

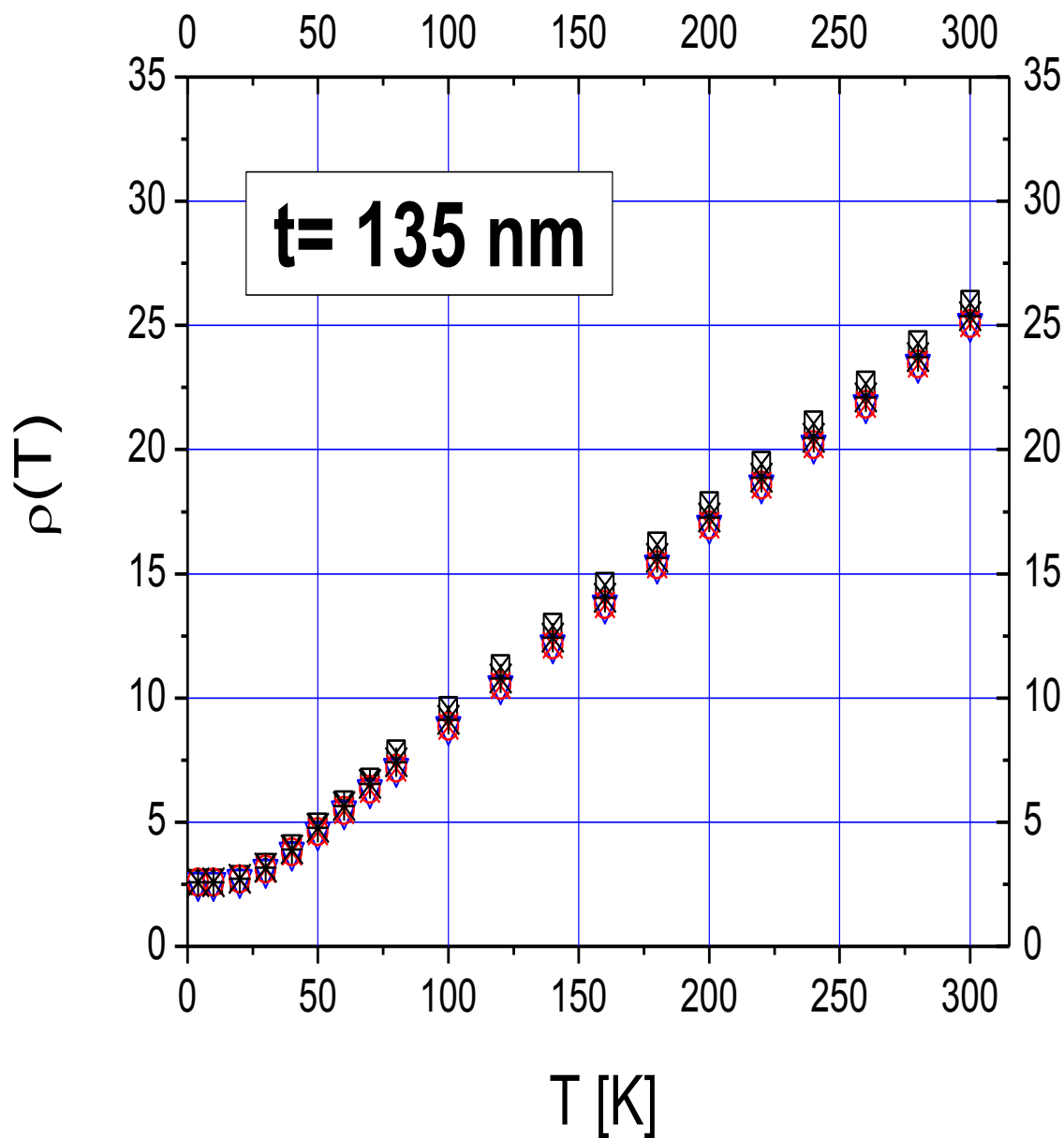


Figura 29: Resistividad según modelos cuánticos,  $t = 135$  nm, GT.

**Clave:** Cuadrados negros, valores experimentales. Línea segmentada negra, Modelo de Drude. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic. Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW

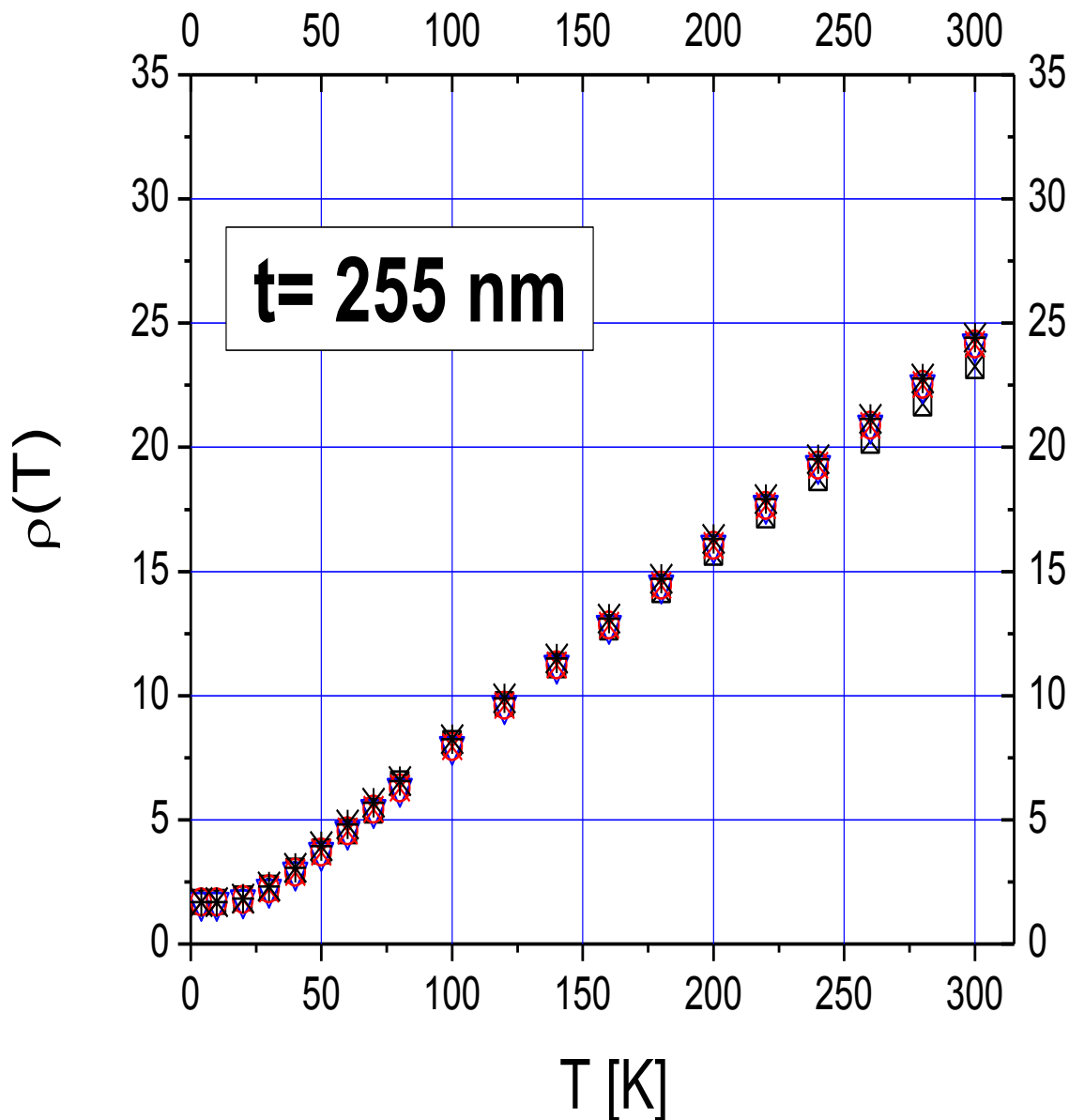


Figura 30: Resistividad según modelos cuánticos,  $t = 255$  nm, GT.

## A2.2 Aumento de Resistividad

### Aumento de Resistividad según Modelos Cuánticos (GT)

*Clave:* Cuadrados negros, valores experimentales. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic; Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW.

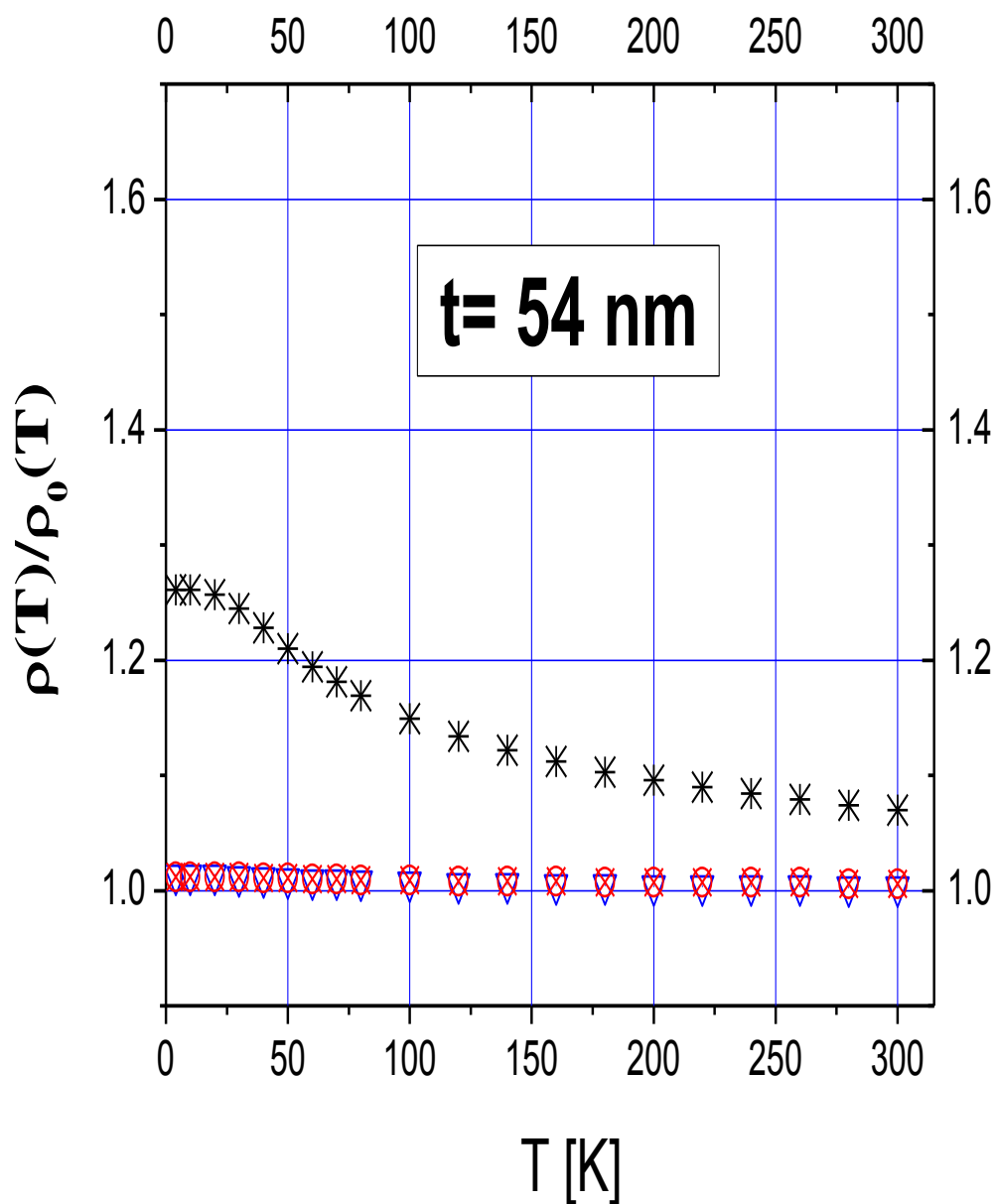


Figura 31: Aumento de resistividad según modelos cuánticos,  $t = 54$  nm, GT.

Clave: Cuadrados negros, valores experimentales. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic; Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW.

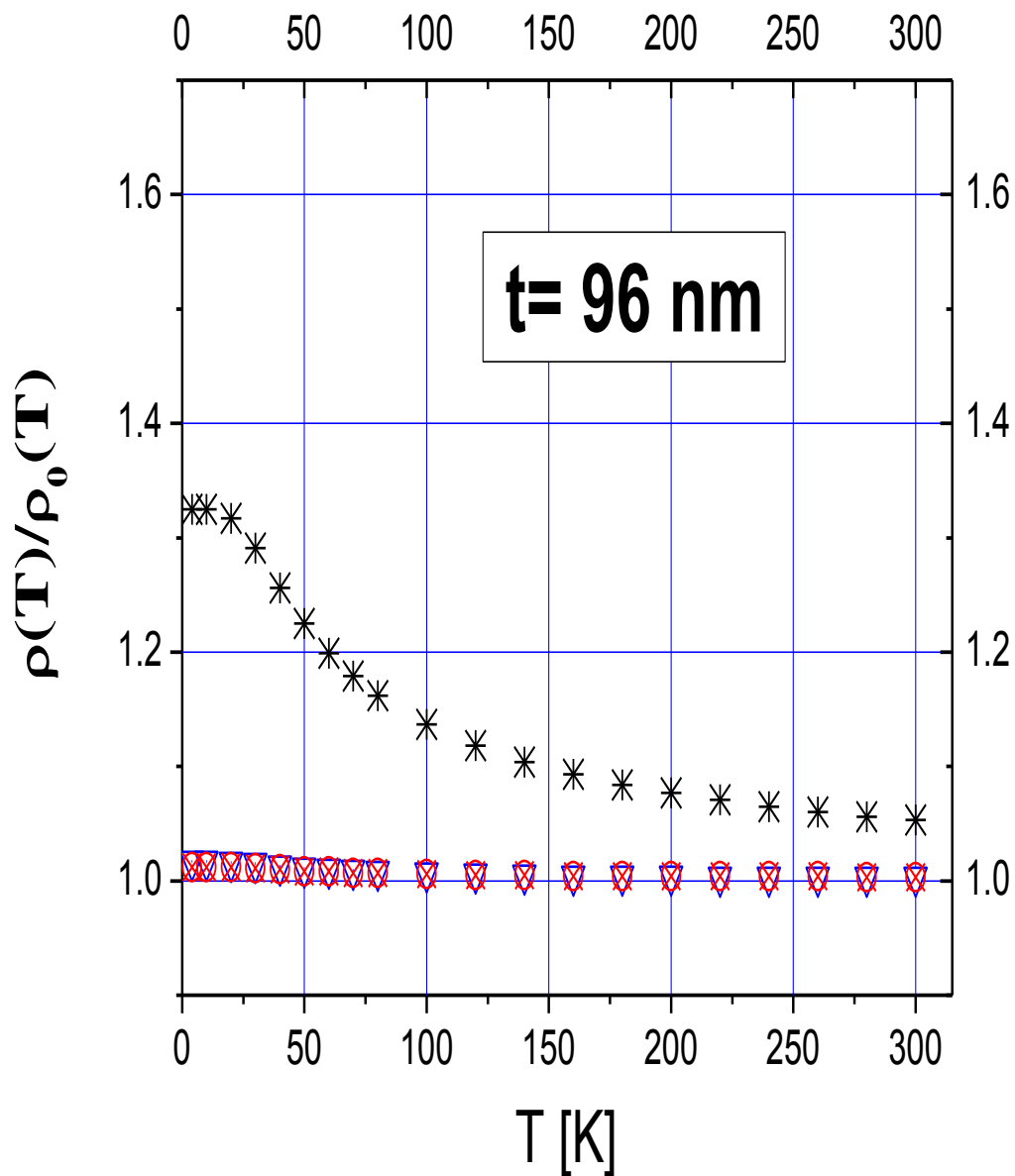


Figura 32: Aumento de resistividad según modelos cuánticos,  $t = 96$  nm, GT.

**Clave:** Cuadrados negros, valores experimentales. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic; Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW.

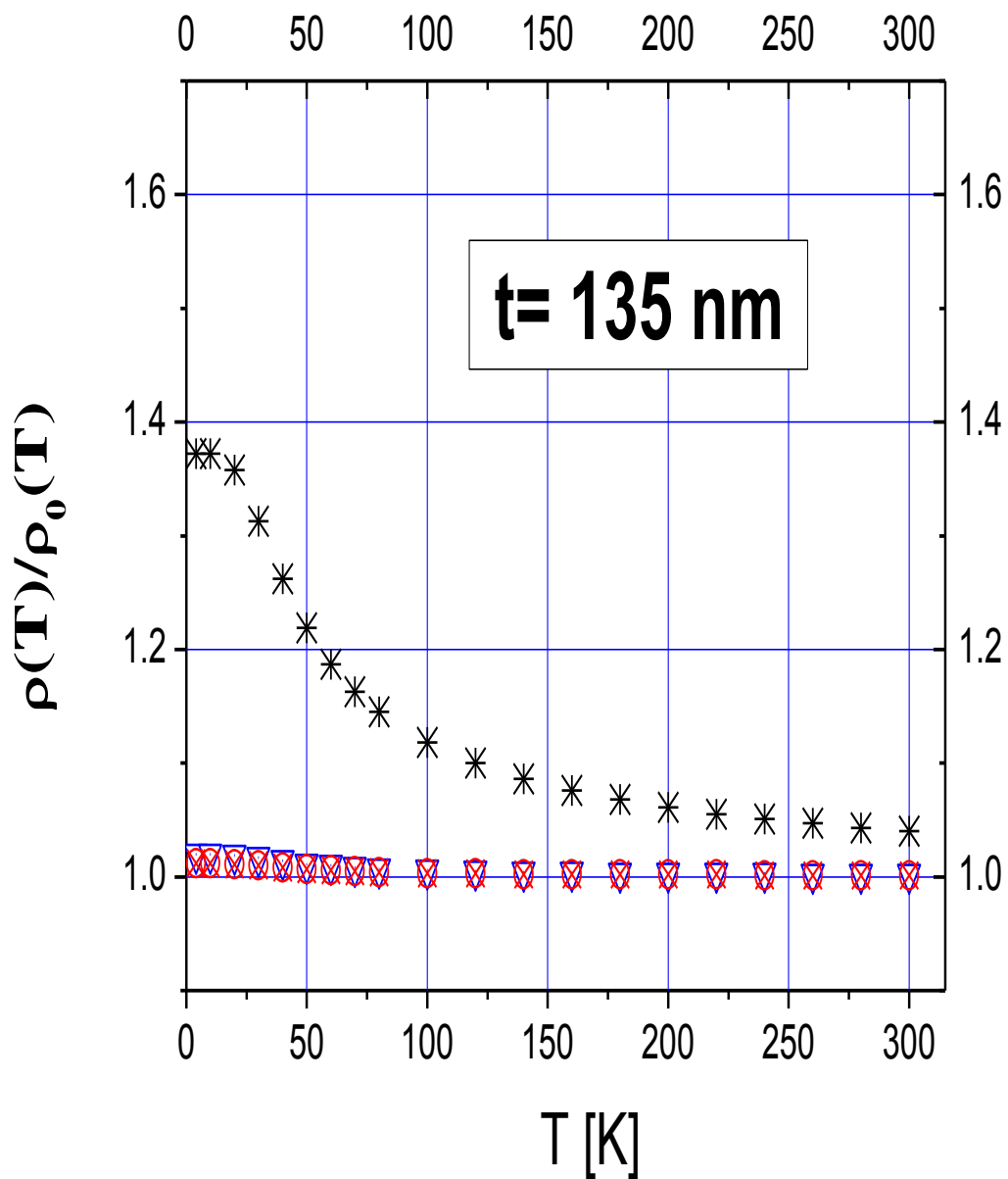


Figura 33: Aumento de resistividad según modelos cuánticos,  $t=135$  nm, GT.



**Clave:** Cuadrados negros, valores experimentales. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic; Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW.

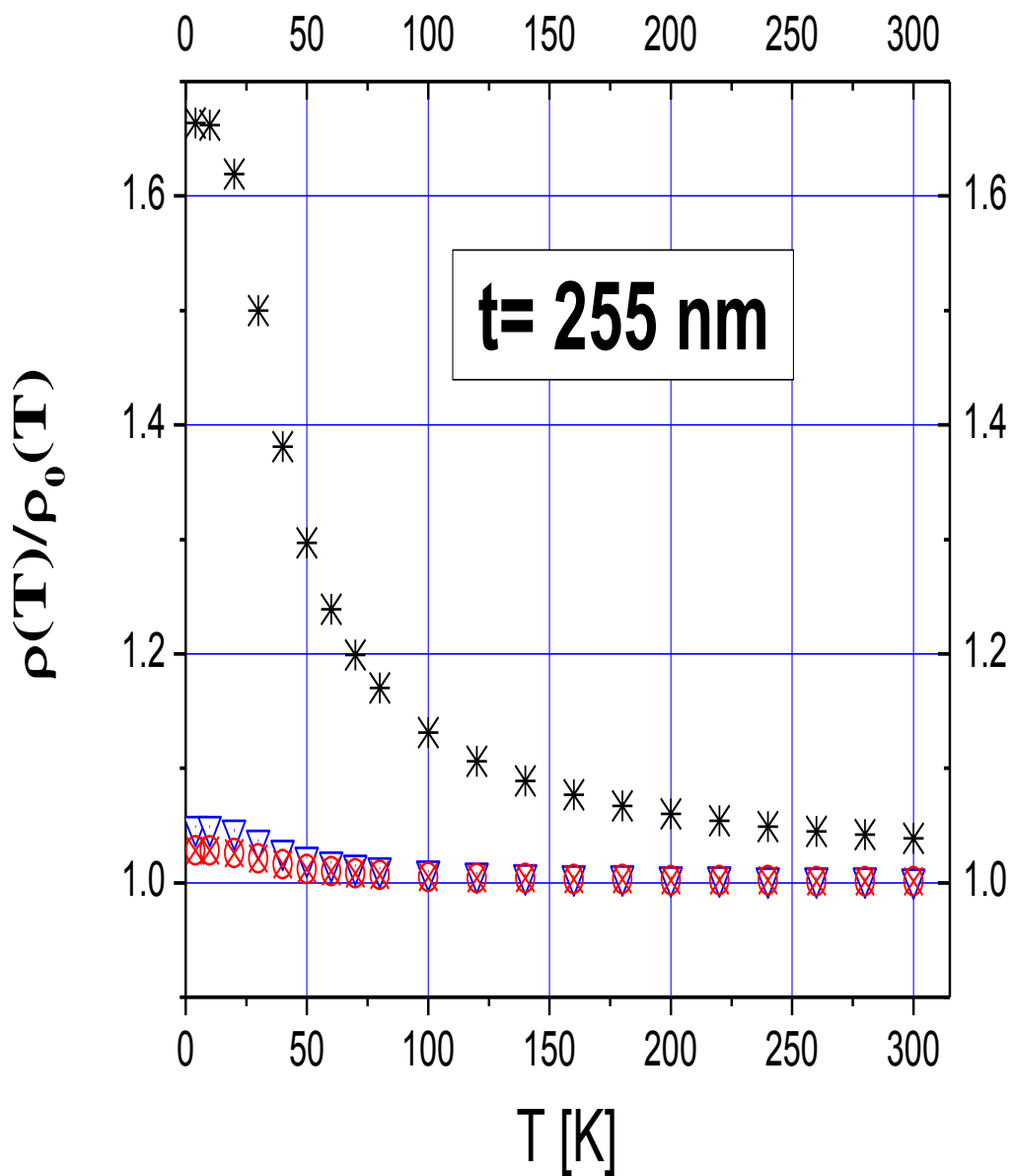


Figura 34: Aumento de resistividad según modelos cuánticos,  $t = 255$  nm, GT.

### A3 (GS-Lado de Grano)

#### A3.1 Resistividad.

**Clave:** Cuadrados negros, valores experimentales. Línea segmentada negra, Modelo de Drude. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic; Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW.

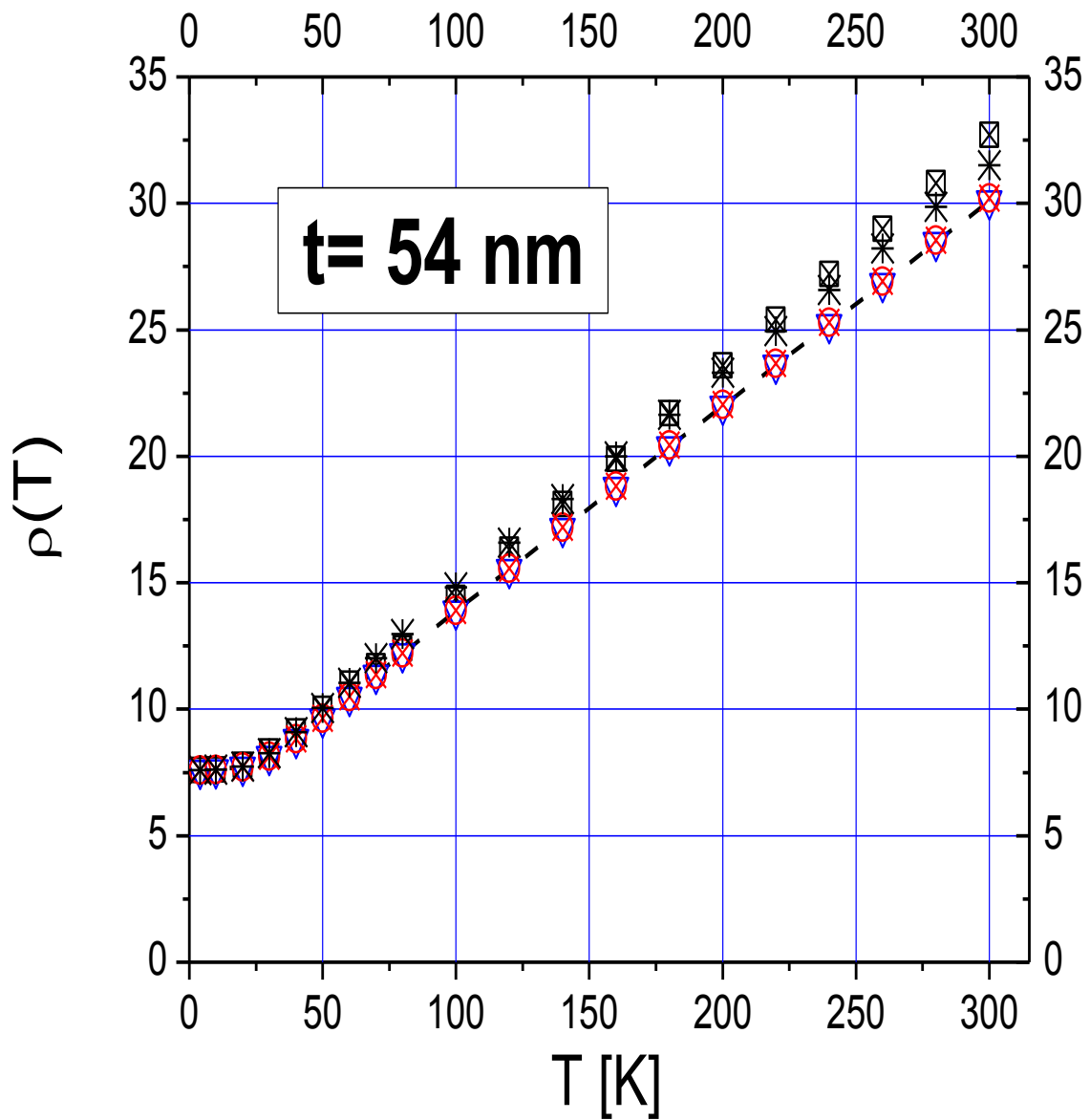


Figura 35: Resistividad según modelos cuánticos,  $t = 54$  nm, GS.

**Clave:** Cuadrados negros, valores experimentales. Línea segmentada negra, Modelo de Drude. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic; Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW.

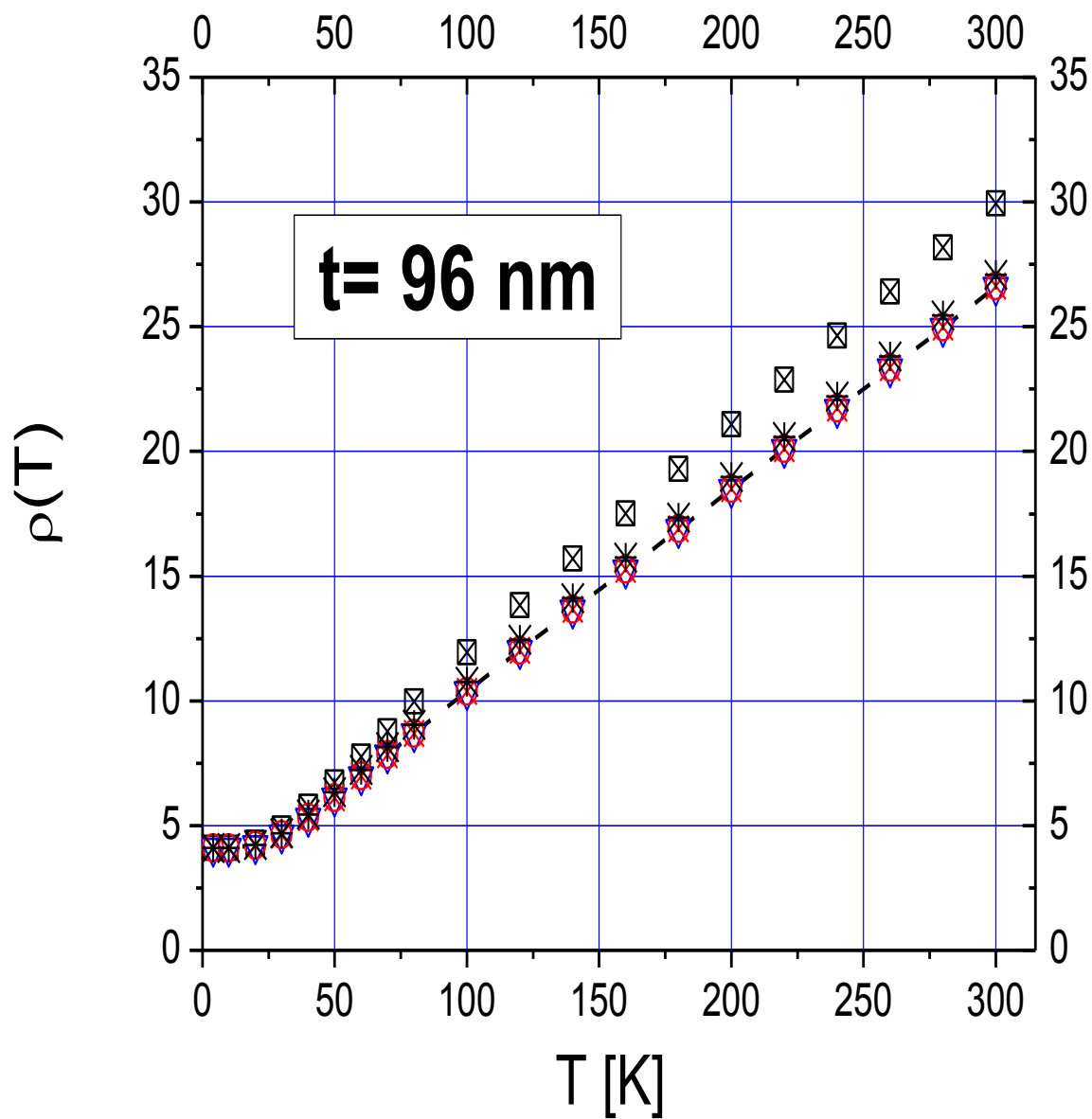


Figura 36: Resistividad según modelos cuánticos,  $t = 96$  nm, GS.

**Clave:** Cuadros negros, valores experimentales. Línea segmentada negra, Modelo de Drude. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic: Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW.

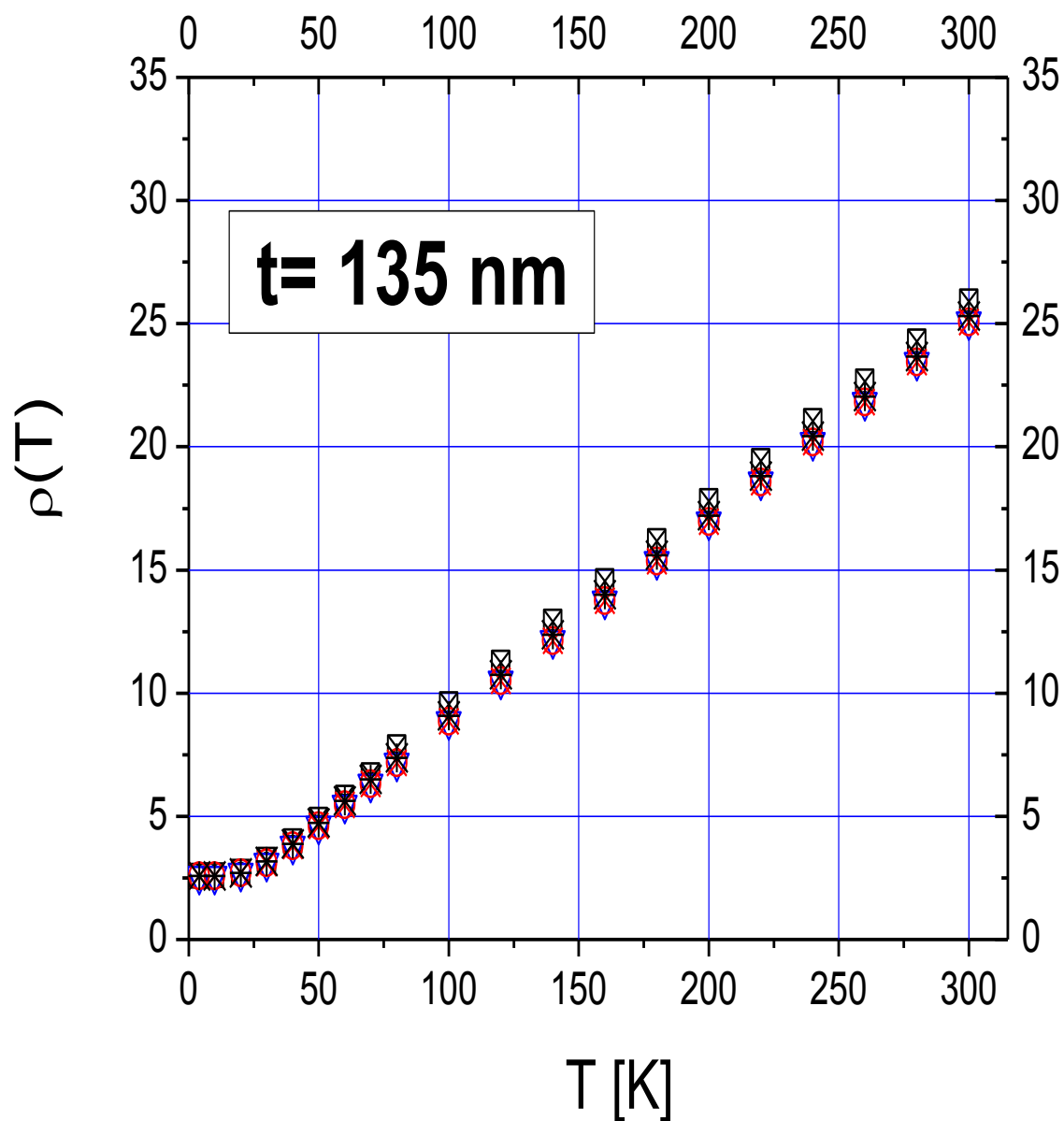


Figura 37: Resistividad según modelos cuánticos,  $t = 135$  nm, GS.

**Clave:** Cuadrados negros, valores experimentales. Línea segmentada negra, Modelo de Drude. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic: Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW.

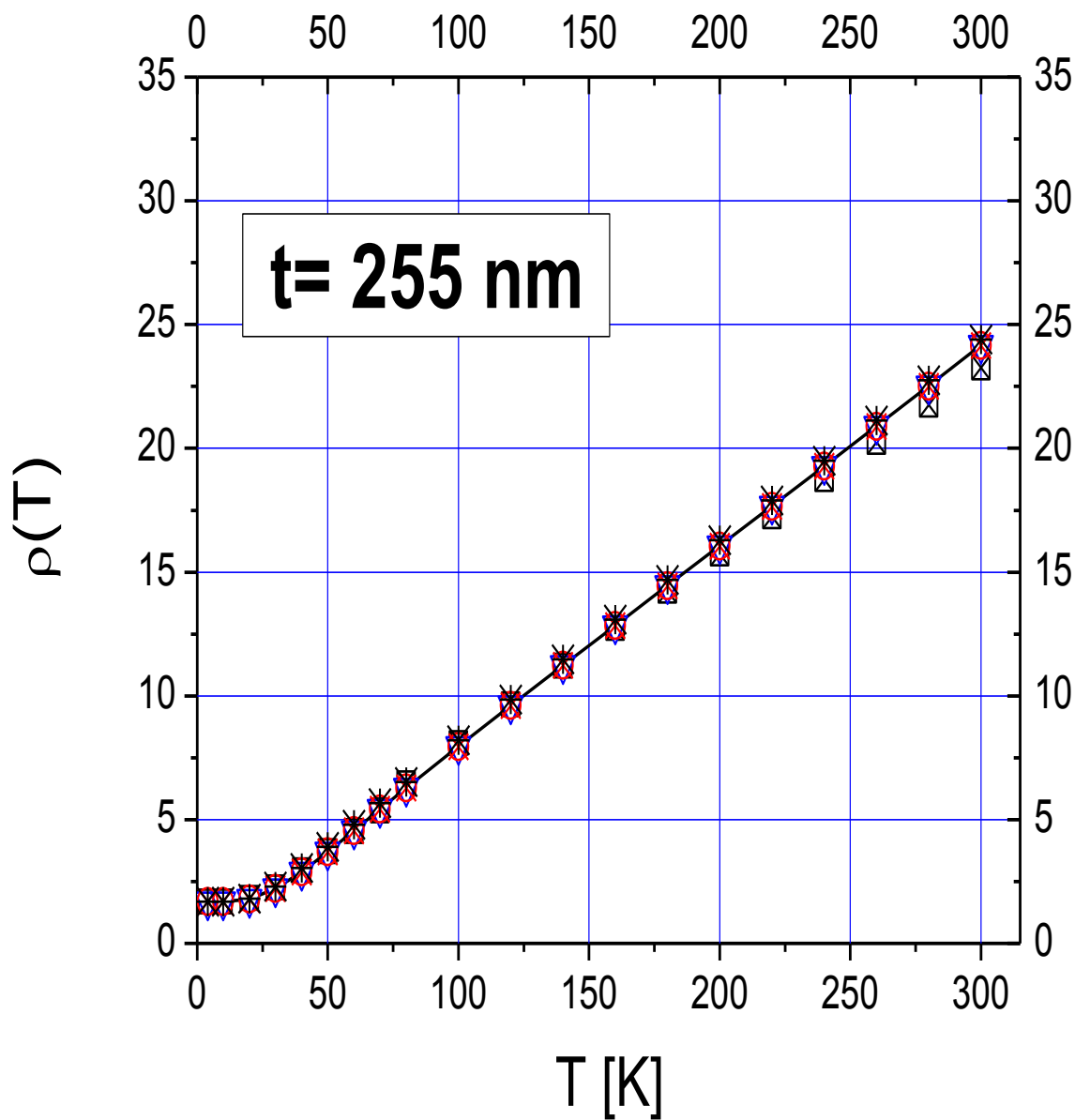


Figura 38: Resistividad según modelos cuánticos,  $t = 255$  nm, GS.

### A3.2 Aumento de Resistividad

#### Aumento de Resistividad según Modelos Cuánticos (GS)

Clave: Cuadrados negros, valores experimentales. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic; Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW.

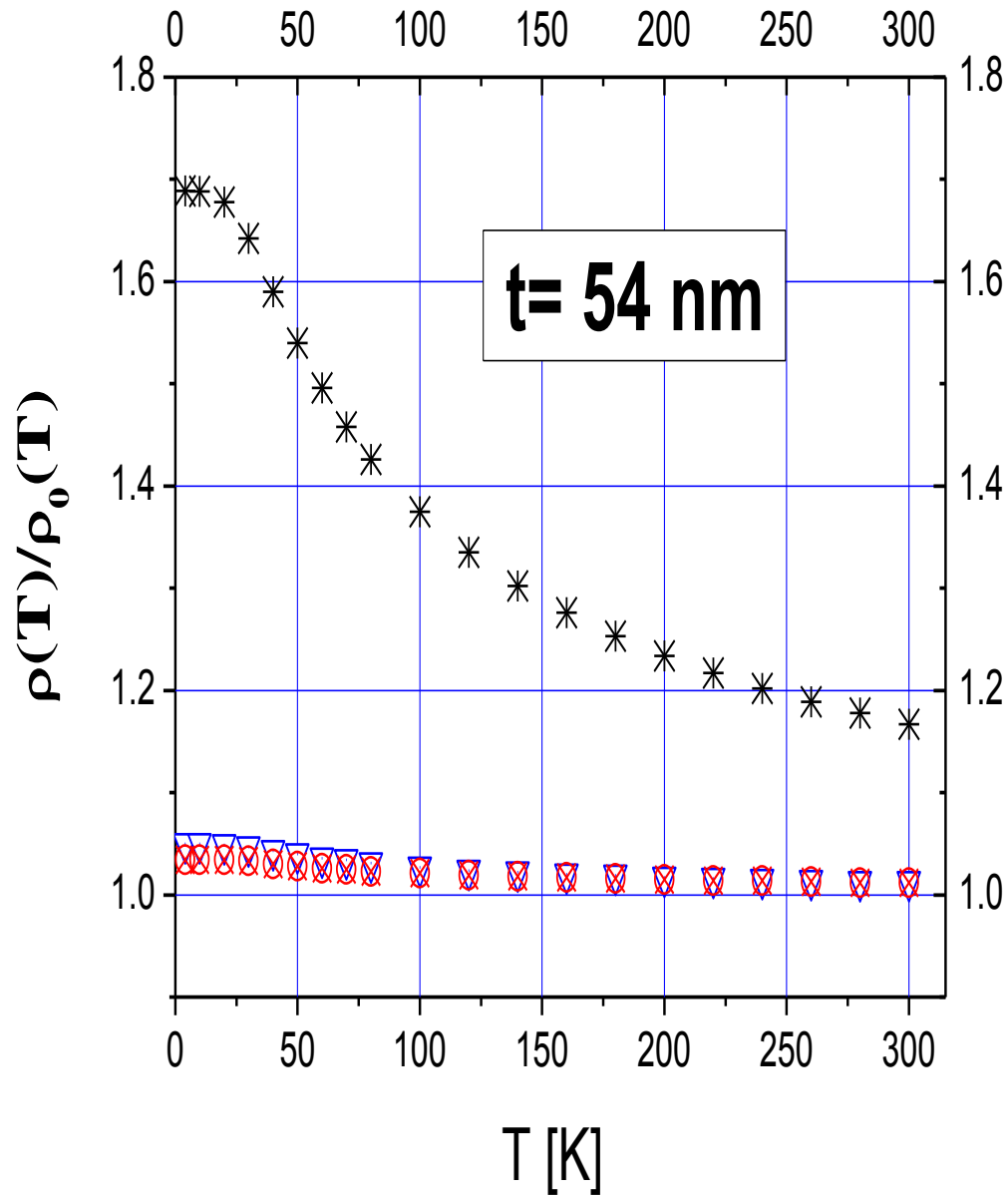


Figura 39: Aumento de resistividad según modelos cuánticos,  $t = 54$  nm, GS.

Clave: Cuadrados negros, valores experimentales. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic; Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW.

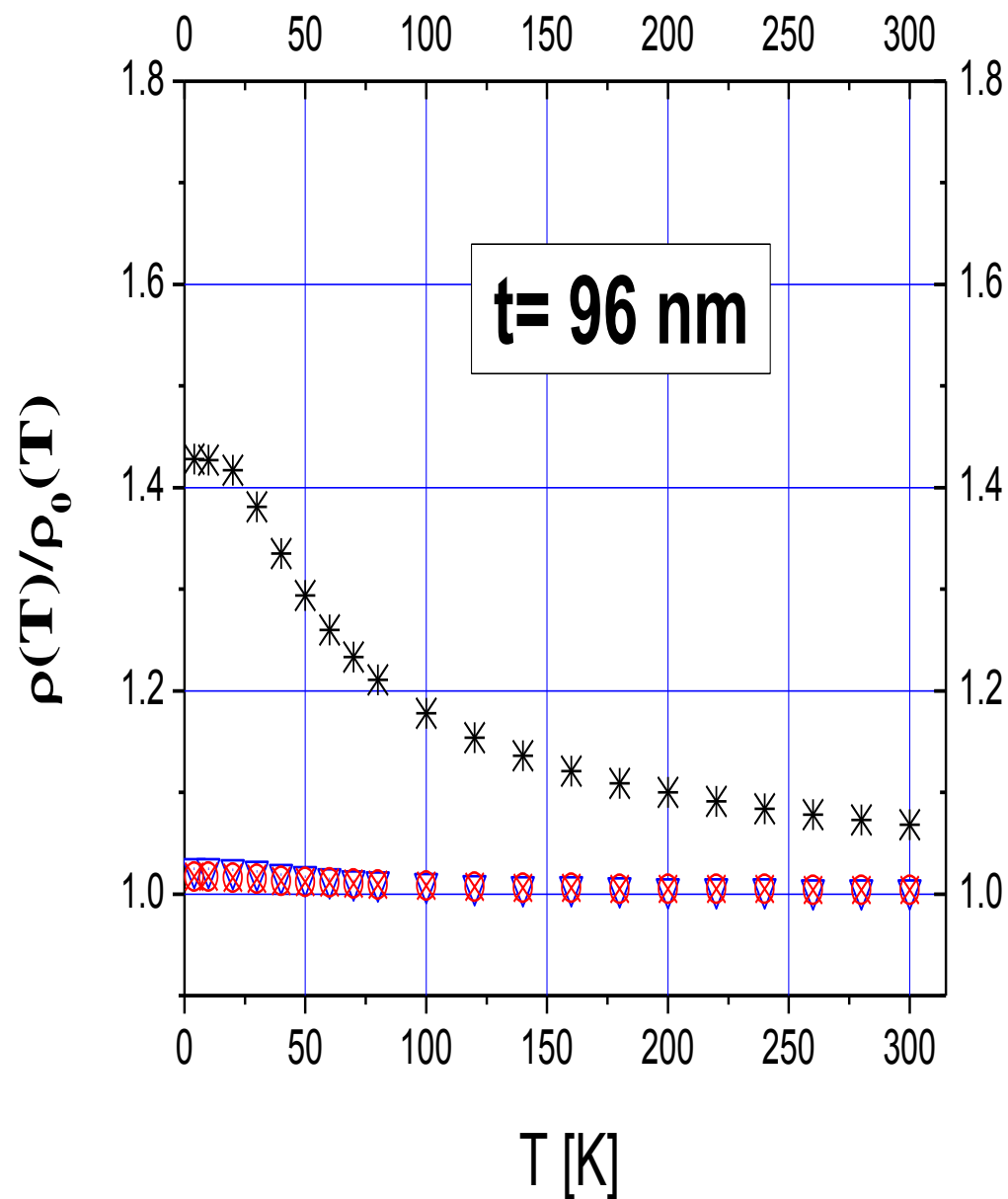


Figura 40: Aumento de resistividad según modelos cuánticos,  $t = 96$  nm. GS.

**Clave:** Cuadrados negros, valores experimentales. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic; Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW.

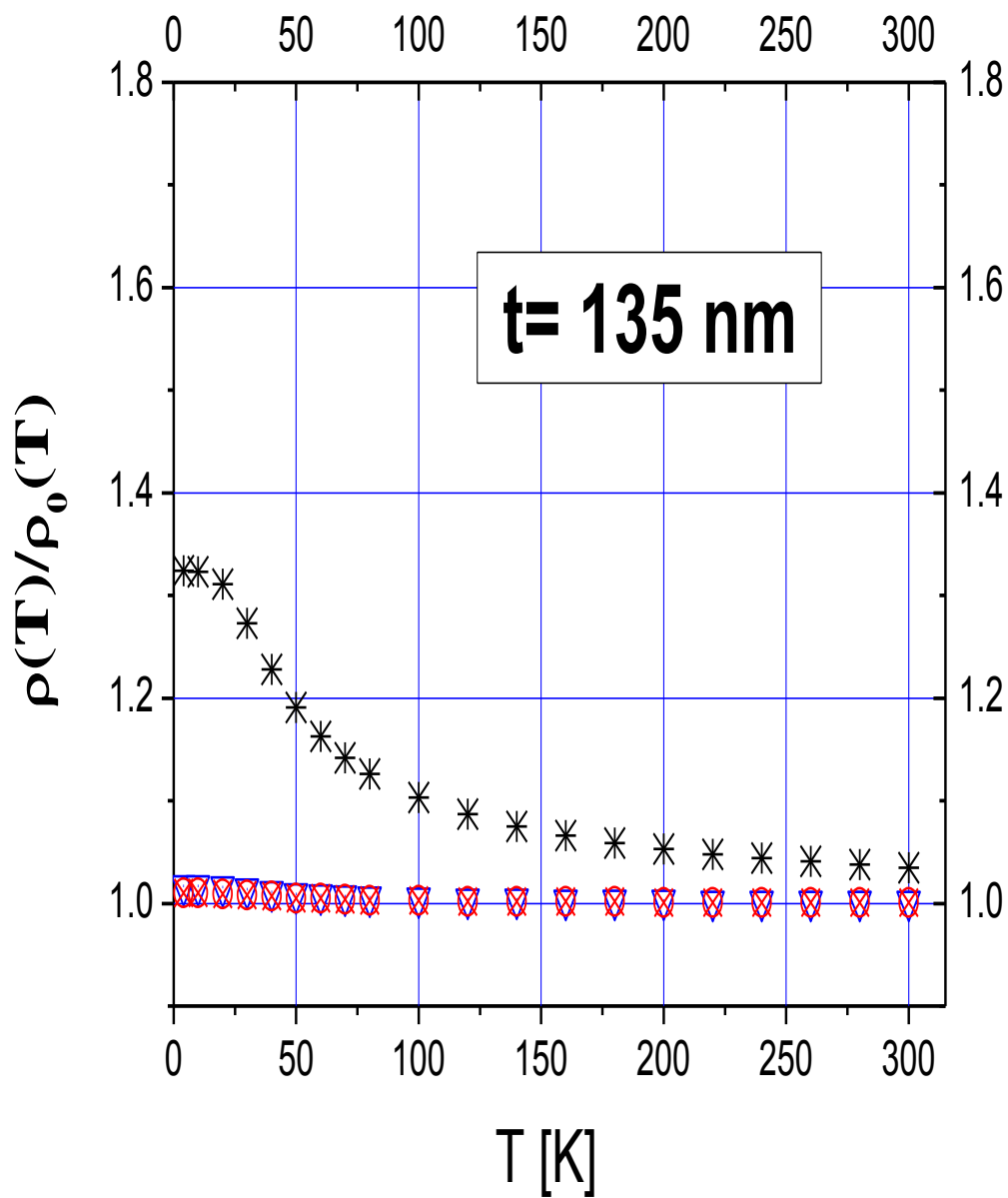


Figura 41: Aumento de resistividad según modelos cuánticos,  $t = 135$  nm, GS.



**Clave:** Cuadrados negros, valores experimentales. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic; Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW.

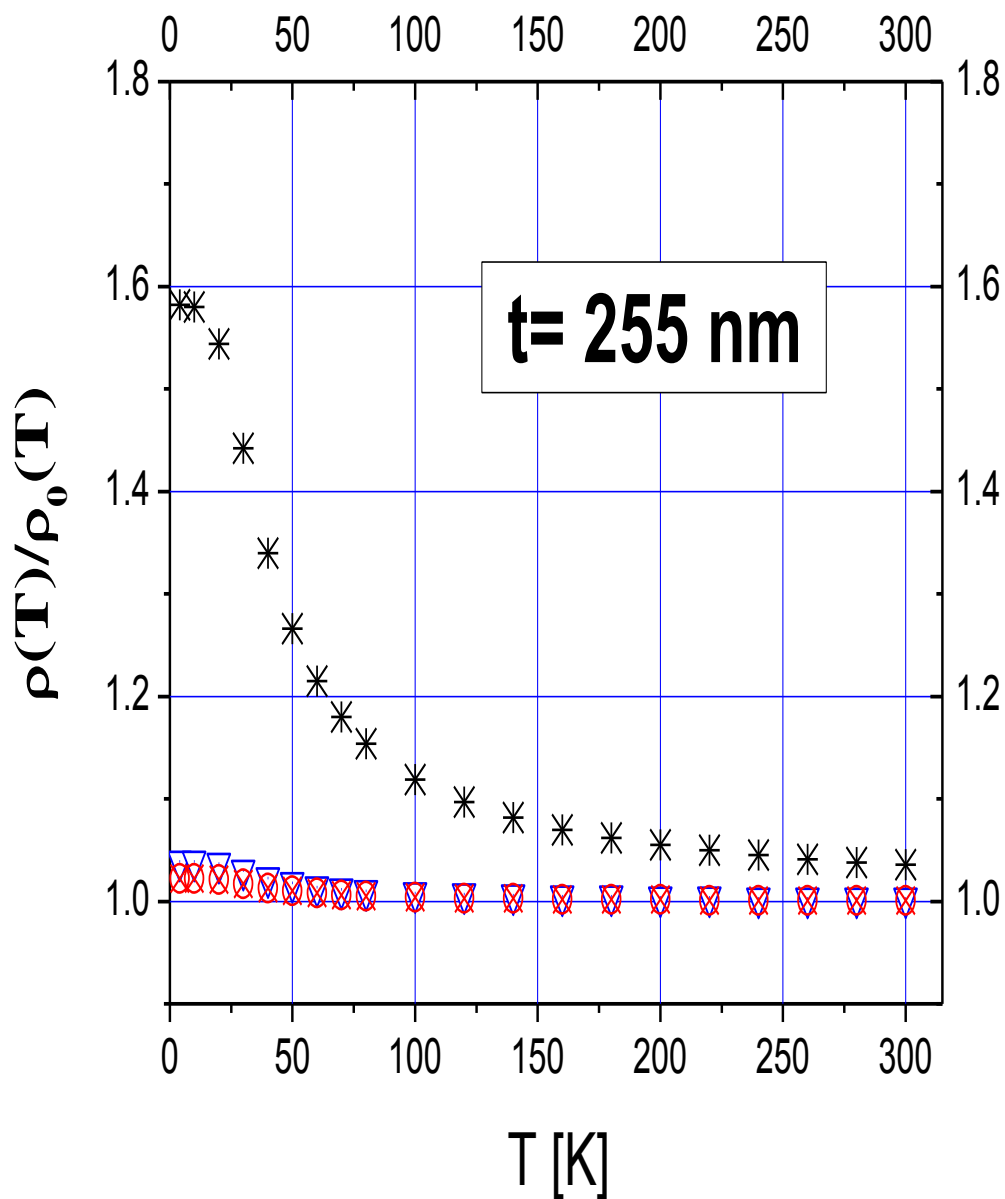


Figura 42: Aumento de resistividad según modelos cuánticos,  $t = 255 \text{ nm}$ , GS.

## A4 (GB-Borde de Grano)

### A4.1 Resistividad.

**Clave:** Cuadrados negros, valores experimentales. Línea segmentada negra, Modelo de Drude. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic; Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW.

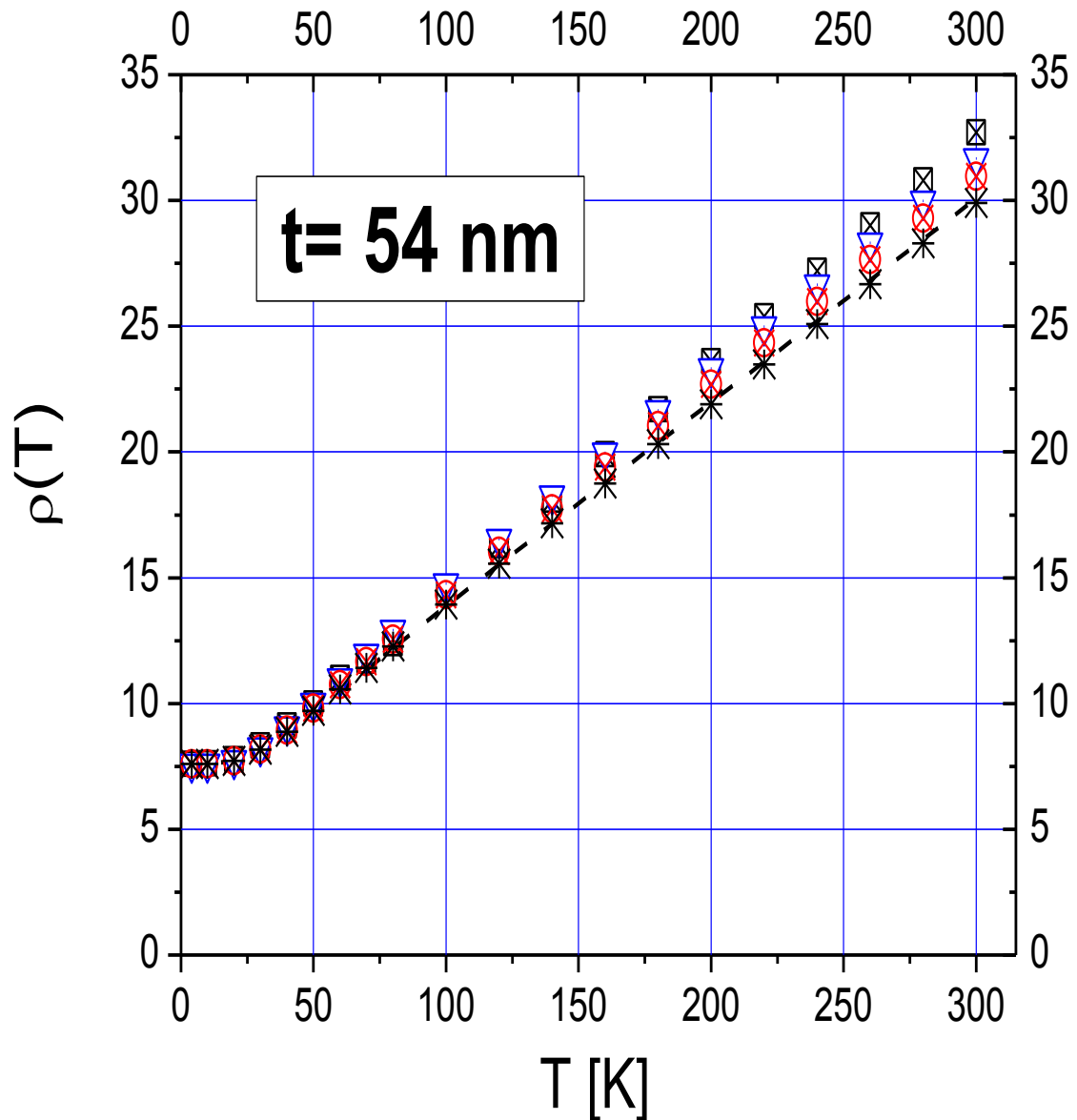


Figura 43: Resistividad según modelos cuánticos,  $t = 54$  nm, GB.

**Clave:** Cuadros negros, valores experimentales. Línea segmentada negra, Modelo de Drude. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic: Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW.

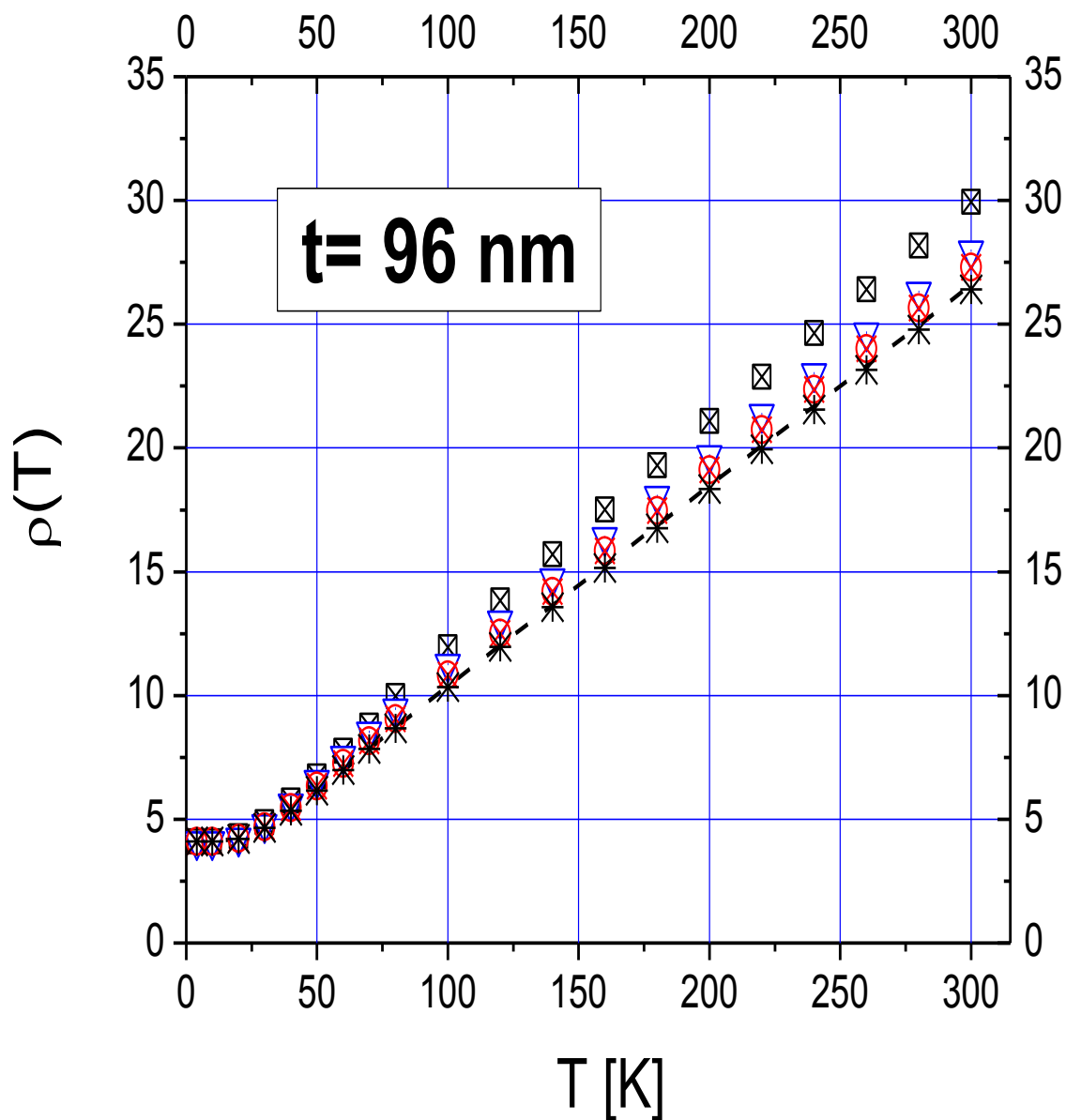


Figura 44: Resistividad según modelos cuánticos,  $t = 96$  nm, GB.

**Clave:** Cuadrados negros, valores experimentales. Línea segmentada negra, Modelo de Drude. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic; Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW.

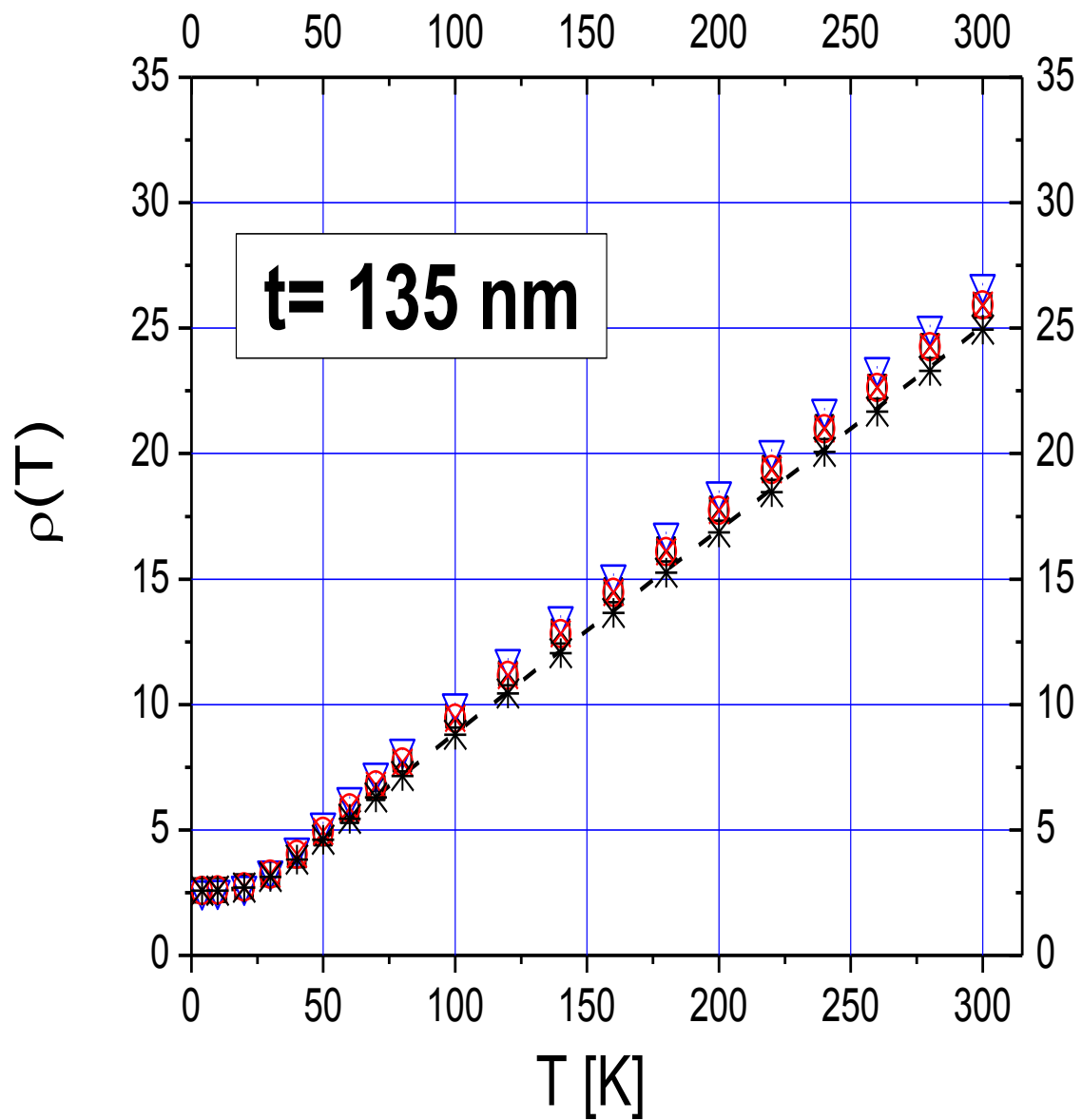


Figura 45: Resistividad según modelos cuánticos,  $t = 135$  nm, GB.

**Clave:** Cuadrados negros, valores experimentales. Línea segmentada negra, Modelo de Drude. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic; Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW.

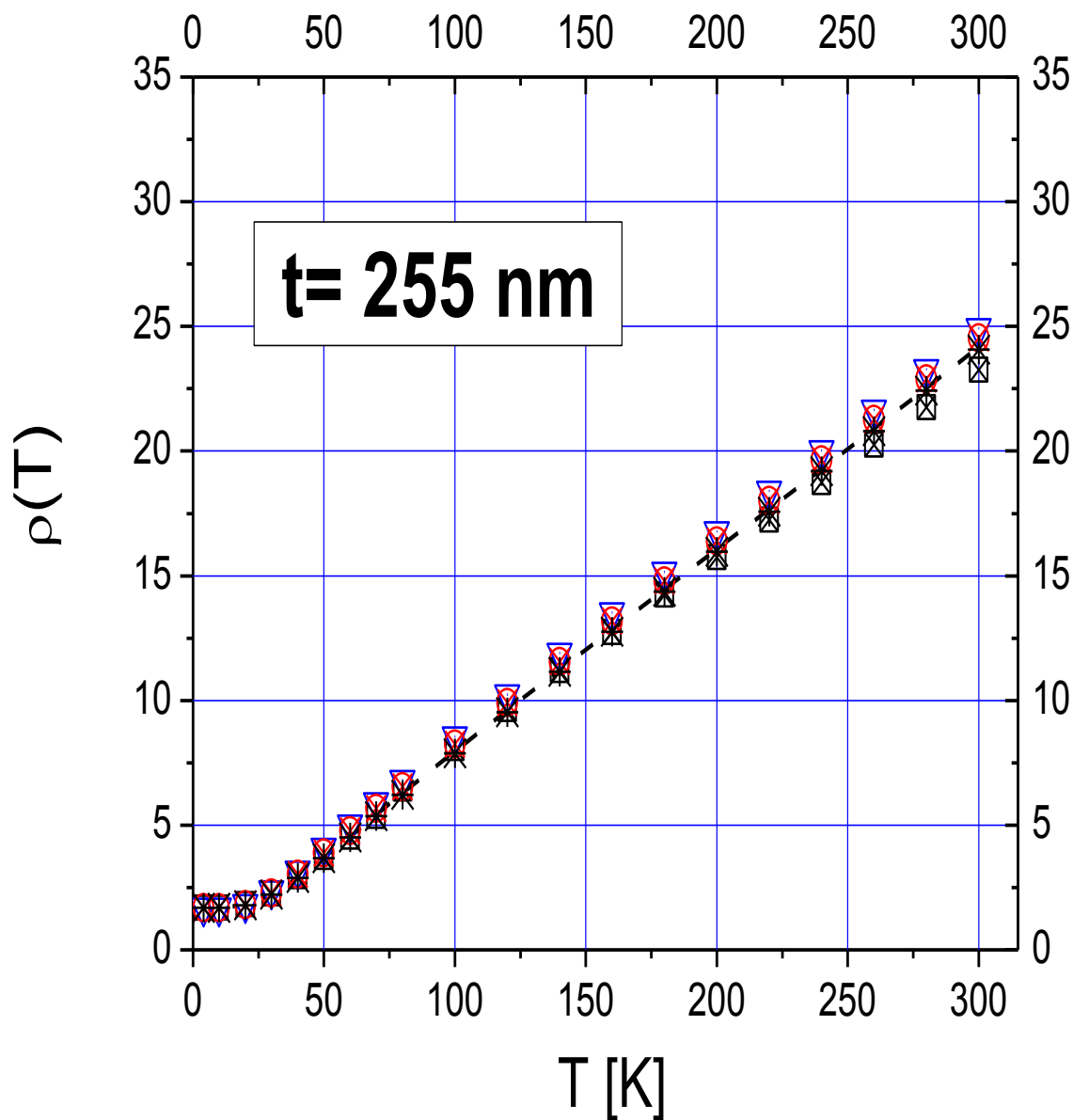


Figura 46: Resistividad según modelos cuánticos,  $t = 255$  nm, GB.

## A4.2 Aumento de Resistividad

### Aumento de Resistividad según Modelos Cuánticos (GB)

Clave: Cuadrados negros, valores experimentales. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic; Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW.

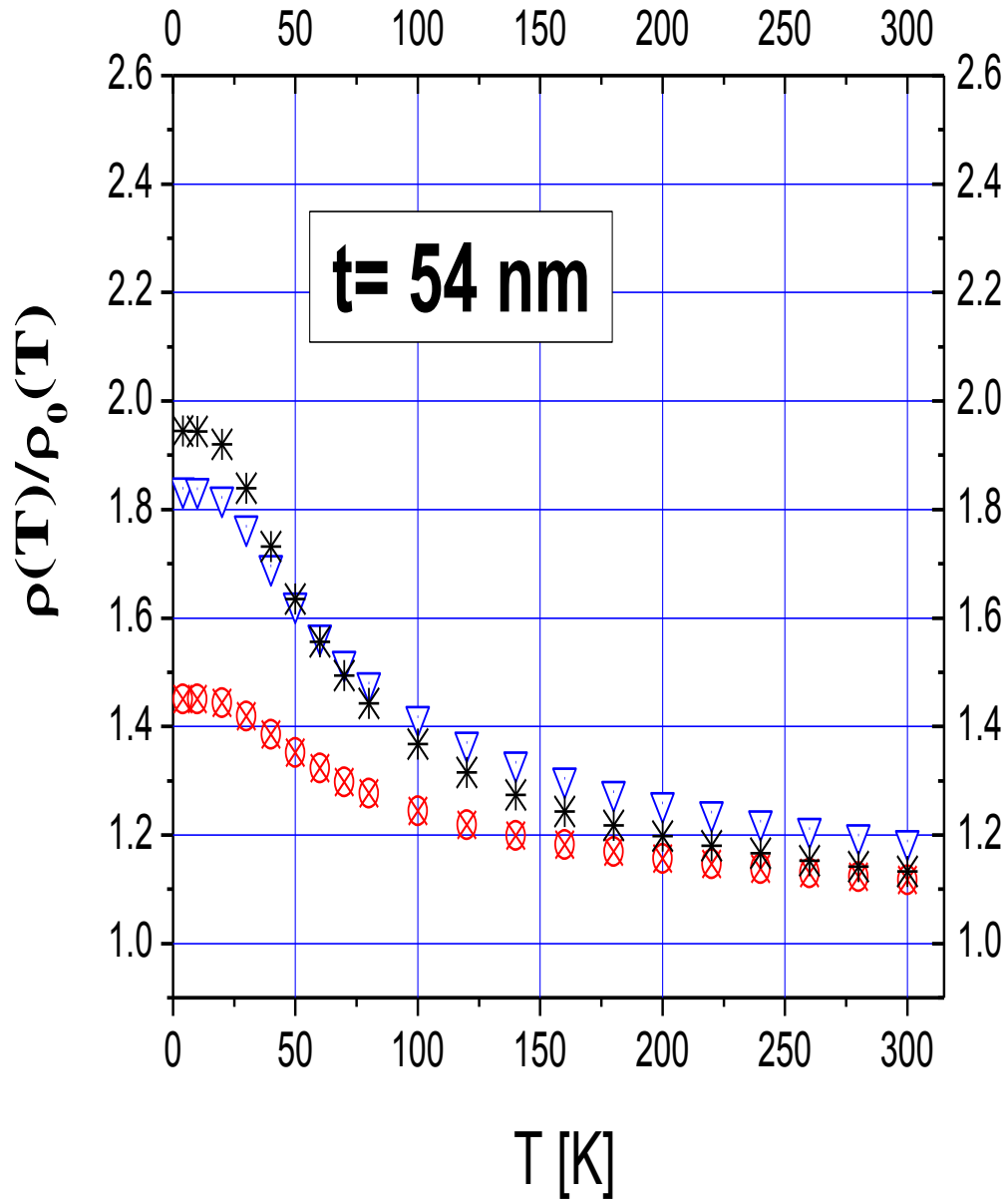


Figura 47: Aumento de resistividad según modelos cuánticos,  $t = 54 \text{ nm}$ , GB.

Clave: Cuadrados negros, valores experimentales. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic; Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW.

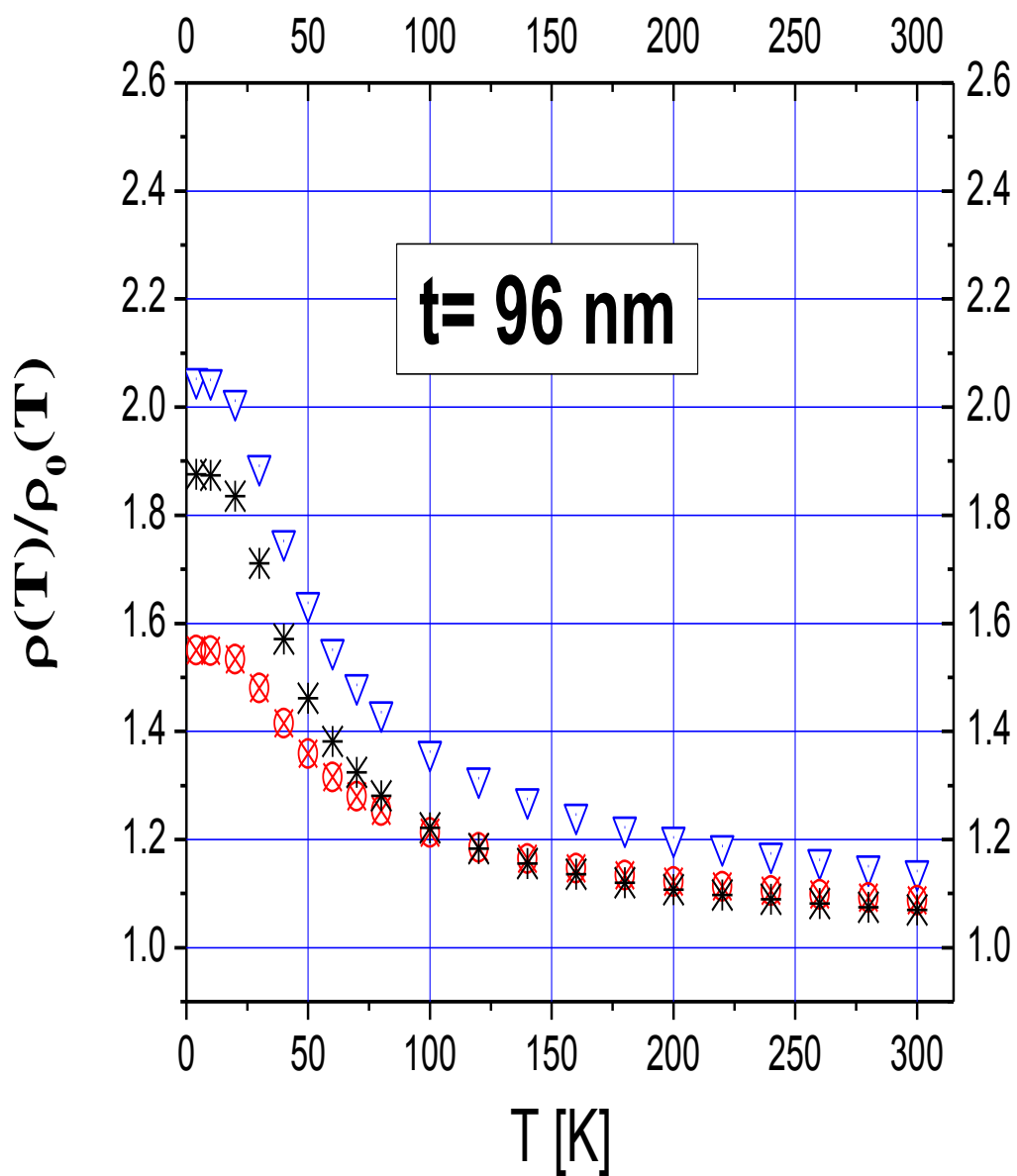


Figura 47: Aumento de resistividad según modelos cuánticos, t = 96 nm, GB.

**Clave:** Cuadrados negros, valores experimentales. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic; Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW.

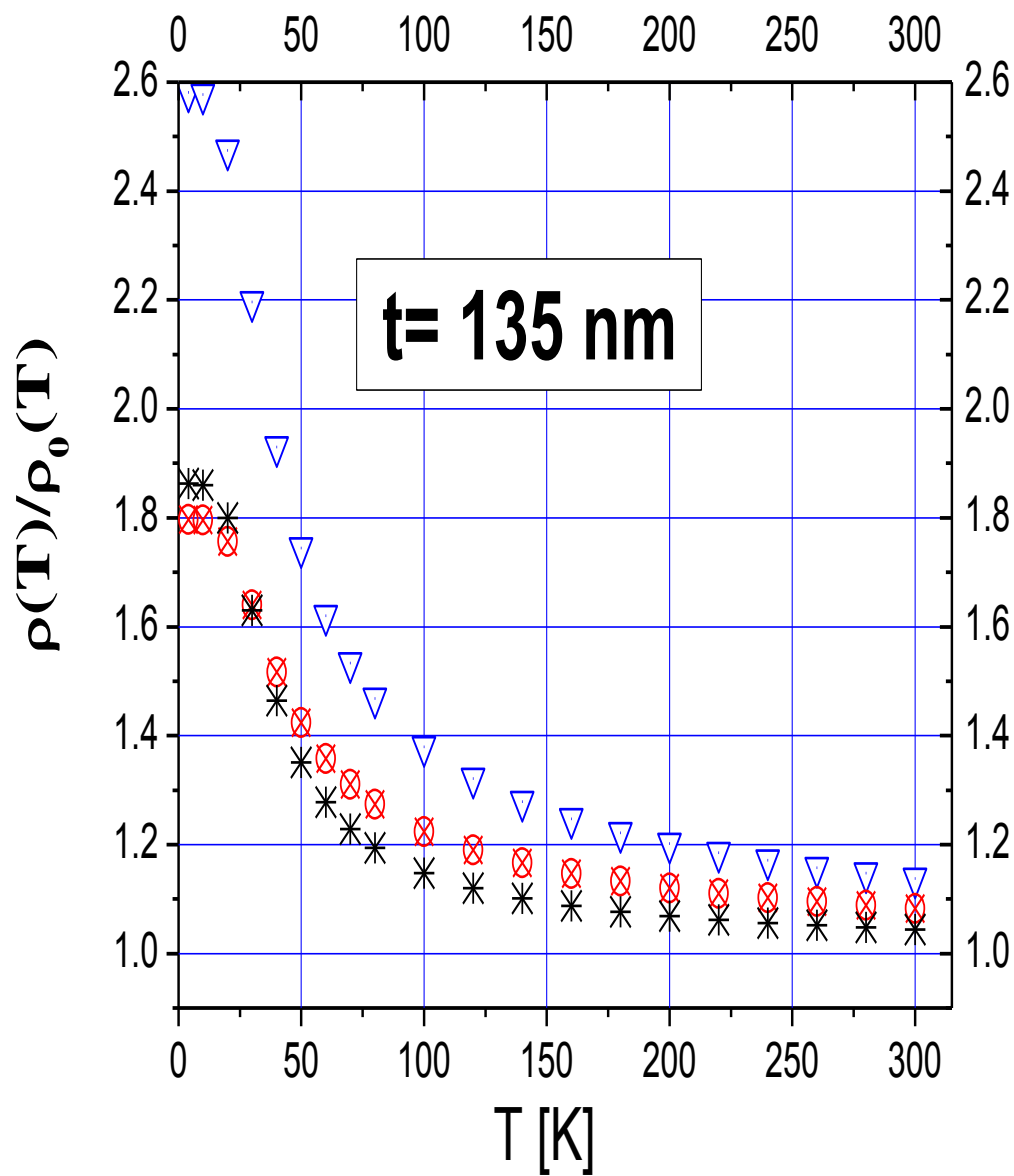


Figura 48: Aumento de resistividad según modelos cuánticos, t= 135 nm, GB.



Clave: Cuadrados negros, valores experimentales. Triángulo azul invertido, Modelo de Tesanovic; Círculo rojo, Modelo de Trivedi. Asterisco negro, Modelo de mSXW.

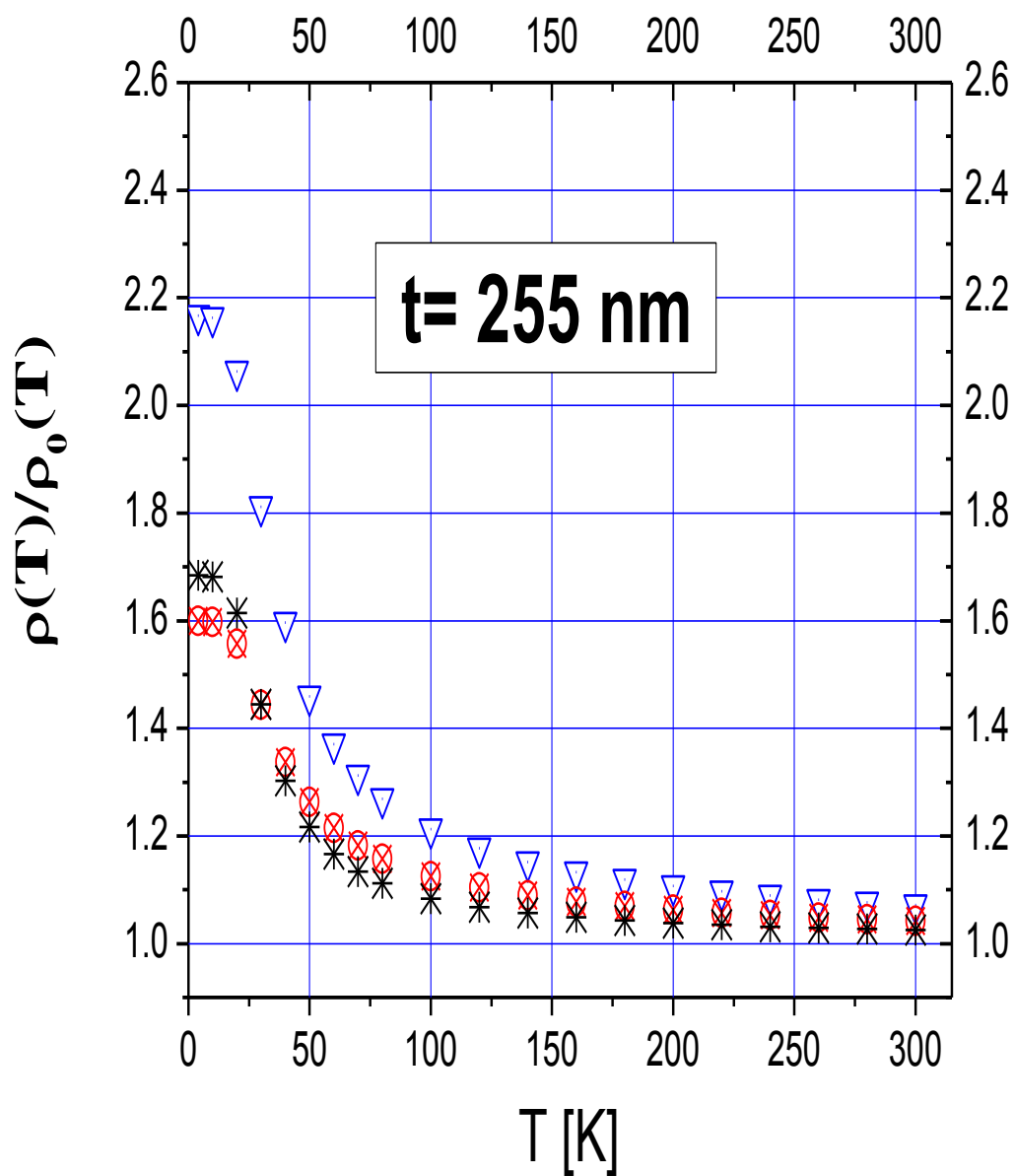


Figura 49: Aumento de resistividad según modelos cuánticos, t= 255, GB.

## **9. Anexo B: Applied Surface Science 258 (2012) 3393**

Resistivity of thin gold films on mica induced by electron-surface scattering: Application of quantitative scanning tunneling microscopy,

Provided for non-commercial research and education use.  
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



## Resistivity of thin gold films on mica induced by electron–surface scattering: Application of quantitative scanning tunneling microscopy

Marcelo E. Robles<sup>a</sup>, Claudio A. Gonzalez-Fuentes<sup>b</sup>, Ricardo Henriquez<sup>b</sup>, German Kremer<sup>c</sup>, Luis Moraga<sup>b</sup>, Simón Oyarzun<sup>b</sup>, Marco Antonio Suarez<sup>b</sup>, Marcos Flores<sup>b</sup>, Raul C. Munoz<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Ciencias de la Construcción, FCCyOT, Universidad Tecnológica Metropolitana, Dieciocho 390, Santiago 8330526, Chile

<sup>b</sup> Departamento de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Blanco Encalada 2008, Casilla 487-3, Santiago 8370449, Chile

<sup>c</sup> Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Las Palmeras 3425, Santiago 7800024, Chile

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 12 May 2011

Received in revised form 6 October 2011

Accepted 8 November 2011

Available online 26 November 2011

#### Keywords:

Resistivity induced by electron–surface scattering

Classical theories and quantum theories of size effects

Surface roughness measured with a STM

Parameters describing the surface roughness

rms roughness amplitude and lateral correlation length

#### PACS:

73.50.–h

73.61.–r

### ABSTRACT

We report a comparison between the resistivity measured on thin gold films deposited on mica, with predictions based upon classical theories of size effects (Drude's, Sondheimer's and Calecki's), as well as predictions based upon quantum theories of electron–surface scattering (the modified theory of Sheng, Xing and Wang, the theory of Tesanovic, Jaric and Maekawa, and that of Trivedi and Aschroft). From topographic images of the surface recorded with a Scanning Tunneling Microscope, we determined the rms roughness amplitude,  $\delta$  and the lateral correlation length,  $\xi$  corresponding to a Gaussian representation of the average height–height autocorrelation function, describing the roughness of each sample in the scale of length set by the Fermi wave length. Using  $(\delta, \xi)$  as input data, we present a rigorous comparison between resistivity data and predictions based upon the theory of Calecki as well as quantum theoretical predictions *without adjustable parameters*. The resistivity was measured on gold films of different thickness evaporated onto mica substrates, between 4 K and 300 K. The resistivity data covers the range  $0.1 < \chi(T) < 6.8$ , for  $4 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ , where  $\chi(T)$  is the ratio between film thickness and electron mean free path in the bulk at temperature  $T$ . We experimentally identify electron–surface and electron–phonon scattering as the microscopic electron scattering mechanisms giving rise to the macroscopic resistivity. The different theories are all capable of estimating the thin film resistivity to an accuracy better than 10%; however the mean free path and the resistivity characterizing the bulk turn out to depend on film thickness. Surprisingly, only the Sondheimer theory and its quantum version, the modified theory of Sheng, Xing and Wang, predict and increase in resistivity induced by size effects that seems consistent with published galvanomagnetic phenomena also arising from electron–surface scattering measured at low temperatures.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

One of the fundamental problems in Solid State Physics that has attracted the attention of researchers for over a century [1], relates to the effect that electron scattering by defects such as grain boundaries and rough surfaces has on charge transport in metallic nanostructures. A central issue 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, what has become known as size effects. The miniaturization effort pursued by the electronic industry worldwide poses a pressing need to understand and eventually to predict how electron–surface scattering

induces an increase in the resistivity of metallic nanostructures. The technical importance of this problem is reflected in the fact that it has sparked a debate over the last decade within the semiconductor industry [2], and has given rise to several papers focused on this issue published over the last two years [3–11]. However, after over a century of research, the understanding of size effects in thin metallic films today still seems fragmentary and incomplete.

On the one hand, Graham and co-workers [9] recently reported the room temperature resistivity of sub 50 nm Cu wires, where the resistivity of the wires seems determined by electron–surface plus electron–phonon scattering; electron–grain boundary scattering in this case seems to play a minor role. On the other hand, Sun and co-workers [10] reported on the resistivity of some 22 Cu films of different thickness measured at 4 K and at 296 K, where the samples are made out of grains of different size, and the resistivity data at room temperature is interpreted as being dominated by electron–grain boundary scattering plus electron–phonon scattering, and it

\* Corresponding author. Tel.: +56 2 978 4335.

E-mail address: [ramunoz@ing.uchile.cl](mailto:ramunoz@ing.uchile.cl) (R.C. Munoz).

is assumed that electron-grain boundary scattering is characterized in *all* samples by the same grain boundary reflectivity  $R$ . These two reports and the discussions published by the semiconductor industry [12] reflect what appears to be incomplete understanding.

The reason that might explain such fragmentary and incomplete understanding may be related to the fact that, quite often, there are several electron scattering mechanisms at work, and the identification of the different electron scattering mechanisms participating in charge transport is a rather complex and subtle issue; such identification can rarely be obtained from simply measuring the resistivity of the samples. The results published in Ref. [10] constitute a strong evidence that supports a suggestion published over 25 years ago [13], 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 [10,11,13]. Regarding measurements and the interpretation of thin film resistivity data as arising from electron-surface scattering, this evidence raises the necessity of performing additional experiments aimed at verifying that the observed resistivity is controlled, indeed, by electron-surface plus electron-phonon scattering, and is not dominated by some other structural defects present in the samples.

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 fifteen years based upon Quantum Field Theory applied to Solid State Physics. Among the theories based upon a BTE there is the pioneering work of Sondheimer [14] that contains some (phenomenological) adjustable parameters, and the theory of Calecki [15], that contains no adjustable parameters.

On the other hand, quantum theories of size effects contain no adjustable parameters, and predict the film resistivity as a function of the parameters that statistically 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  $\lambda_F$  of the charge carriers, which for several metals is in the scale of nanometers. 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  $\lambda_F$  to within an order of magnitude.

This suggestion emerging from quantum transport theories has some severe practical consequences. To compare thin film resistivity data with the predictions of either Calecki's classical theory, or with predictions based upon quantum theories, the surface roughness must be measured on each sample within the scale of length set by  $\lambda_F$ , together with its resistivity. *Quantum theoretical predictions have not yet been tested against experimental data, other than by guessing the parameters that describe surface roughness, or by using the parameters contained in the models simply to fit the thin film resistivity data.*

Except for some exploratory work performed a few years ago by our own group [16–20], experiments involving *both* resistivity as well as surface roughness measured on each sample within the scale of length set by  $\lambda_F$  have not been published. The most recent study of size effects in the resistivity of thin gold films [21], did not report independent measurements of surface roughness, the authors used classical theories to describe the resistivity data. Consequently, the question of how large the increase in resistivity of a thin metallic film attributable to electron-surface scattering at a given temperature really is—over and above the resistivity expected from the bulk (assuming that the resistivity arising from structural defects other than rough surfaces can be neglected), and how the predictions based upon quantum theories that contain

no adjustable parameters compare with thin film resistivity data—remains open. One way to answer this open question is by comparing thin film resistivity data with quantum predictions once adjustable parameters have been eliminated from the model, by measuring the surface roughness of each specimen via a Scanning Probe Microscope capable of atomic resolution.

In this paper we report such a comparison: We report the temperature and the thickness dependence of the resistivity of a family of thin gold films deposited onto preheated mica substrates, measured at temperatures  $T$  ranging from  $4\text{ K} < T < 300\text{ K}$ , in samples that have been prepared such that *at 4 K electron-surface scattering is the dominant electron scattering mechanism*. In order to eliminate adjustable parameters from the different models, we measured the surface topography of each sample employing a Scanning Tunneling Microscope (STM). From the topography measured with the STM we determined the parameters that describe the surface roughness of each specimen in the scale of length set by  $\lambda_F$  (in gold,  $\lambda_F = 0.52\text{ nm}$ ). Here we report the first rigorous comparison between quantum theoretical predictions of size effects and thin film resistivity data *that relies on quantitative Scanning Tunneling Microscopy, using no adjustable parameters.*

## 2. Experimental

We prepared gold films on mica where the substrate temperature, evaporation rate and post evaporation annealing temperature used for sample preparation, were chosen such that the scattering mechanism controlling the resistivity of the films at 4 K can be univocally identified as electron-surface scattering. To achieve this goal and to minimize the contribution to the resistivity of the films arising from electron scattering by defects other than rough surfaces (such as electron-grain boundary scattering), we relied on results of some exploratory experiments already published.

In Ref. [22] we reported the resistivity of a family of gold films of about the same thickness (54 nm) made out of grains whose average diameter  $D$  varies from some 11 nm to some 110 nm. The resistivity data was analyzed in terms of an updated version of the theory of Mayadas and Shatzkes that includes two surfaces with different specularities. In this experiment *we mapped out, experimentally, the region where electron-grain boundary scattering plays a significant role in gold films*. It turns out that the contribution to the resistivity arising from electron-grain boundary scattering is dominant in samples where the mean grain diameter  $D$  is comparable to or smaller than  $\ell_0$  ( $300$ ) = 38 nm, the electronic mean free path in crystalline gold at 300 K. *For films where  $D$  is 100 nm or larger, the experimental result indicates that the effect of electron grain boundary scattering on the film resistivity can be safely neglected [22].*

This is confirmed by independent experiments reported in Ref. [23], where we report the Hall effect arising from electron-surface scattering. We showed that when  $D > 100\text{ nm}$ , the Hall mobility measured at 4 K increases linearly with film thickness  $t$ , something that is also reported in Fig. 2 of Ref. [22]. A linear dependence between the electron collision time (which is proportional to the Hall mobility) and the film thickness *constitutes the finger print that allows univocal identification of electron-surface scattering being the dominant electron scattering mechanism at 4 K*, and it indicates, indeed, that the effect of electron-grain boundary scattering is negligible.

Based upon these experiments, we selected the sample preparation method. We used gold pellets 99.9999% pure evaporated at 3 nm/min from a tungsten basket filament onto freshly cleaved mica substrates in a high vacuum (HV) evaporation chamber (vacuum of  $1.0 \times 10^{-5}\text{ Pa}$  during evaporation). The thickness was monitored in situ during the deposition by a quartz microbalance. To obtain samples where  $D > 100\text{ nm}$ , the mica substrate was

**Table 1**

Morphological and electrical characterization of the samples. *t*: Sample thickness. *D*: average grain diameter (diameter of a circle enclosing the same area).  $\Delta D$ : standard deviation of *D*.  $\rho(300)$ : 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.

<i>t</i> (nm)	<i>D</i> (nm)	$\Delta D$ (nm)	$\rho(300)$ (n $\Omega$ m)	$\rho(4)$ (n $\Omega$ m)	$\ell(4)$ (nm)
54	109.7	43.9	32.7	7.6	110
96	159.7	43.1	29.9	4.09	205
135	179.2	64.9	25.9	2.58	325
255	130.2	30.8	23.3	1.68	499

preheated to 180 °C, and the films were annealed in HV for 1 h at 270 °C after evaporation. 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  $\theta$ -2 $\theta$  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.

The resistivity of the films was measured between 4 K and 300 K ( $\pm 0.1$  K) using the 4 point method, 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. The samples were inserted into a copper block in a superconducting magnet.

To obtain the parameters characterizing the roughness, the surface of each sample was recorded using a STM running in air, equipped with a Pt-Ir tip. Before recording data, we verified that the STM tip was capable of delivering atomic resolution over HOPG samples.

The morphological and electrical characteristics of the samples are summarized in Table 1. The temperature dependence of the resistivity of the samples is displayed in Fig. 1. The typical grain texture of the films, measured with the STM, is displayed in Fig. 2.

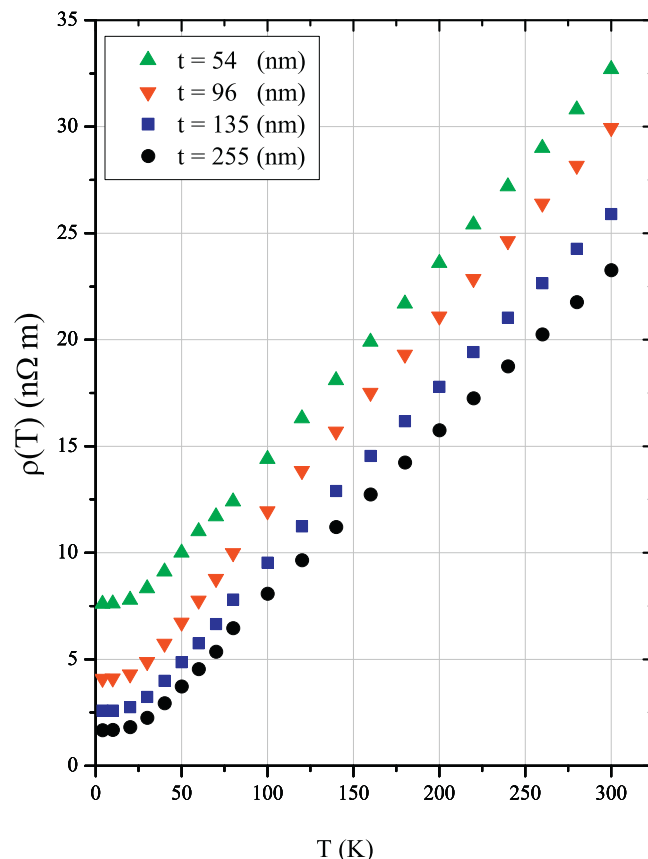
### 3. Theory: methods of data analysis

#### 3.1. Application of quantitative scanning tunneling microscopy to measure the surface roughness

##### 3.1.1. Average height–height autocorrelation function

From the raw data recorded with the STM, some precautions must be taken before extracting the surface roughness parameters that are to be used as input in theories of size effects. The height contained in each pixel on each image recorded by the STM, is measured with respect to a reference that may change from image to image. Moreover, the scanner most commonly is not oriented exactly normal to the plane of the film. Consequently, in order to eliminate artifacts from the images that could arise from slightly different orientation of the scanner relative to the surface of the sample, that would manifest as a tilt that may vary from image to image, it becomes necessary to apply a planar subtraction to each of the images recorded with the STM.

The surface of the samples exhibit rather flat areas that extend (along the plane of the film) over distances of several tens of nm (region labeled grain terraces, GT in Table 2 and Fig. 2), followed by steep planes (region labeled grain side, GS in Table 2 and Fig. 2), that join an adjacent grain (region labeled as grain boundary, GB in Table 2 and Fig. 2). In order to extract the roughness parameters relevant for electron scattering, we recorded 10 nm  $\times$  10 nm images containing 256  $\times$  256 pixels in each of these three regions, on each sample, and applied a planar subtraction.

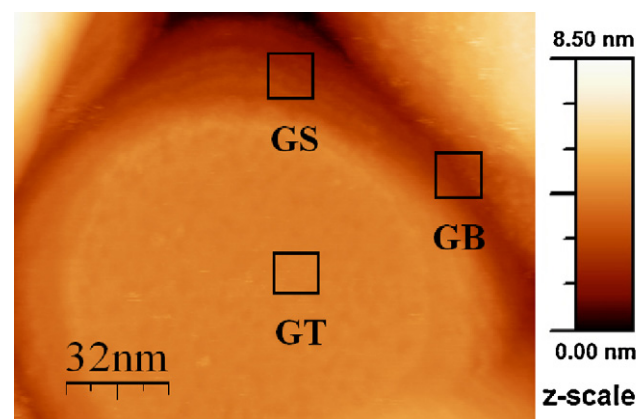


**Fig. 1.** Temperature dependence of the resistivity of 4 thin gold films deposited onto mica substrates.

The height–height surface ACF  $f(r_{||})=f(x, y)$  corresponding to each image, is defined by

$$f(r_{||}) = f(x, y) = S^{-1} \int_S h(a_{||})h(a_{||} + r_{||})d^2a_{||}, \quad (1)$$

where *S* denotes the surface sampled,  $r_{||}=(x, y)$  stands for the in-plane coordinates and  $h(a_{||})$  represents the random height characterizing the surface roughness. The integration is performed over the sample area *S*, assuming that the function  $f(x, y)$  is continuous. The quantity measured with the STM is  $h(a_{||})$ . In the exploratory work published a few years ago, to compute  $f(x, y)$  we used periodic boundary conditions imposed on  $h(a_{||})$  on each image recorded with the STM [16,17]. Rather than following this procedure, in this



**Fig. 2.** Image of the surface of the 54 nm thick film, recorded with the STM, indicating grain texture: grain terrace (GT), grain side (GS) and grain boundary (GB).

**Table 2**

Parameters  $\delta$  and  $\xi$  corresponding to a Gaussian representation of the ACF.  $t$ : Sample thickness.  $\delta$ : rms roughness amplitude.  $\xi$ : lateral correlation length.  $c$ : additive constant, corresponding to a Gaussian representation of the autocorrelation function, considering the roughness parameters measured on different sites: grain terraces (GT), grain side (GS), and grain boundary (GB). The column  $\chi^2/\nu$  represents the goodness of the fit over more than ten thousand data points per sample, e.g. the statistical error  $\chi^2$  over the number of data points  $\nu$  of the fit.

Site	$t$ (nm)	$\delta$ (nm)	$\xi$ (nm)	$c$ (nm)	$\chi^2/\nu$
GT	54	0.05	1.8	0.00	1.0
	96	0.06	2.2	0.00	0.5
	135	0.06	1.5	0.00	0.5
	255	0.10	2.0	0.00	0.4
GS	54	0.10	2.7	0.00	0.3
	96	0.07	1.4	0.00	0.3
	135	0.05	1.4	0.00	1.4
	255	0.09	2.0	0.00	0.6
GB	54	0.38	3.3	-0.04	0.7
	96	0.42	3.9	-0.08	0.5
	135	0.48	3.5	-0.12	0.6
	255	0.46	2.3	-0.03	0.7

work we divided the area recorded with the STM into nine square sections containing an equal number of pixels each. The discrete version of the ACF corresponding to one STM image, is given by the summation

$$f(x_i, y_j) = \frac{1}{N \times N} \sum_{k,l=1}^N h(x_i + x_k, y_j + y_l)h(x_k, y_l) \quad (2)$$

where we chose  $N=256$  (for an image having  $256 \times 256$  pixels), such that  $-85 \leq i \leq +85$ ,  $-85 \leq j \leq +85$ . The inconvenience of this representation is that we obtain an experimental matrix representation of  $f(x, y)$  that is discrete  $f(x_i, y_j)$ , of approximate dimensions  $(2/3) \times (2/3)S$ . This inconvenience is heavily outweighed by the fact that we do not assume any periodicity on the surface roughness data, a periodicity that the data does not support.

Although the ACF  $f(x_i, y_j)$  corresponding to any particular STM image does not exhibit cylindrical symmetry (with respect to the  $z$ -axis perpendicular to the surface of the film), it is enough to average the ACF data over some 12–15 random images to obtain an ACF that approximately exhibits the required symmetry. To illustrate this fact we display in Fig. 3a and b the ACF of one individual image used to compute the average ACF recorded on a grain terrace of the 54 nm thick sample; the average ACF computed averaging over 12 images is displayed in Fig. 4.

It is interesting to note that such a cylindrical symmetry of the average ACF was assumed in the eighties and nineties in quantum theories describing the resistivity arising from electron–surface scattering. This assumption may be considered a consequence of the central limit theorem applied to the random sampling of the surface roughness, such as that displayed in Fig. 4. However, we do not know of any experimental verification of this assumption. We present in Fig. 4 the average surface ACF computed over some 12 images corresponding to different samples averaged over the grain terraces (GT), grain side (GS) and grain boundary (GB) of random grains making up each sample. The cylindrical symmetry of the experimental ACF is, indeed, restored by the averaging process.

**3.1.2. Determination of the rms roughness amplitude and of the lateral correlation length, associated with a Gaussian representation of the ACF data**

Before finding the appropriate Gaussian representation of the average ACF data obtained after performing the planar subtraction described, we must address a technical difficulty. A Gaussian representation of the ACF function  $f_0(x, y) = \delta^2 \exp[-(x^2 + y^2)/\xi^2]$ , leads to a function  $f_0(x, y)$  that is always positive definite. Nevertheless,

as shown in Fig. 3, the ACF corresponding to each STM image need not be positive definite, hence the experimental average ACF data (obtained after averaging the ACF computed on each image recorded with the STM, over a number of random images large enough to restore the cylindrical symmetry) need not be positive definite. The reason resides in the fact that the height recorded on each pixel of the images obtained with the STM, is measured with respect to a reference that may change from image to image. In order to accommodate this extra degree of freedom, we fitted a Gaussian of the form  $f(x, y) = c + f_0(x, y)$ , employing a least square fitting procedure with three fitting parameters:  $c, \delta, \xi$ . In order to select the region over which the experimental, discrete ACF data  $f(x_i, y_j)$  will be compared with its mathematical representation  $f(x, y)$ , we selected a circular area centered around the origin  $(x_1, y_1) = (0, 0)$ —the location where  $f(x_i, y_j)$  attains its maximum value—an area whose radius was chosen as the average of the eight radii obtained by intersecting the curve  $f(x_i, y_j) = \text{zero}$  with the eight directions oriented along the coordinate axis  $(x, y)$  plus directions differing by  $45^\circ$  from each other. The values obtained for  $c, \delta$  and  $\xi$ , as well as the corresponding values for  $\chi^2/\nu$  describing the goodness of the fit over more than ten thousand data points for each sample, are listed in Table 2. The instrumental resolution of the STM equipped with a tip capable of delivering atomic resolution, is of the order of 12 pixels per C atom, or about  $0.25 \text{ nm}/12 \approx 0.02 \text{ nm}$ . The values obtained for  $\delta$  and  $\xi$  seem consistent with the instrumental resolution of the STM, scaled by  $\sqrt{N}$ , where  $N > 10,000$  is the number of data points sampled for each ACF.

It seems remarkable that only 12–15 images are required to recover the cylindrical symmetry of the average ACF, and that the mathematical description of the ACF data by a Gaussian, is characterized by a typical statistical error  $\chi^2/\nu$  of the order of unity, over a set of  $\nu$  data points that exceeds ten thousand data points for each ACF.

**3.2. Determination of the bulk resistivity  $\rho_0$  and bulk mean free path  $\ell_0$ , using as input the surface roughness data**

The residual resistivity (the temperature independent additive term appearing in the Bloch–Grüneisen theory describing the resistivity of crystalline metals) depends on the concentration of impurities/defects present in the crystal, and these concentrations do depend on the preparation of the crystal. On the other hand, the bulk resistivity  $\rho_0(T)$  and bulk mean free path  $\ell_0(T)$  appearing in any theory of size effects, represent the resistivity and mean free path that would be observed at temperature  $T$  in a thin film where electron–surface scattering has been switched off.

The calculation of the film resistivity at temperature  $T$ ,  $\rho(T)$ , predicted by any of the theories of size effects (starting with FS), faces the severe practical difficulty that the ratio  $\rho(T)/\rho_0(T) = [\sigma(T)/\sigma_0(T)]^{-1} = g(\delta, \xi, x)$  turns out to depend on the dimensionless parameter  $x(T) = t/\ell_0(T)$ —where  $g(\delta, \xi, x) > 1$  is a function predicted by theory, that describes the increase in resistivity attributable to electron–surface scattering. Consequently, to calculate  $\rho(T)$ , we need to know  $\rho_0(T)$  and  $\ell_0(T)$  that characterize the bulk at temperature  $T$ , and these parameters are not known a priori.

To determine the unknown quantity  $\ell_0$  we imposed a condition of self-consistency: That  $\ell_0$  be such that the theoretical prediction (regardless of the theoretical 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 the function  $\rho(4) = \rho_0[\ell_0(4)]g[\delta, \xi, x(4)] = (m \times v_F)/(nq^2)(g(\delta, \xi, x(4))(\ell_0(4)/t))/\ell_0(4)$  as a function of the bulk mean free path  $\ell_0(4)$  at 4K, for each theory, employing the values of  $(\delta, \xi)$  characterizing the rough surface measured through

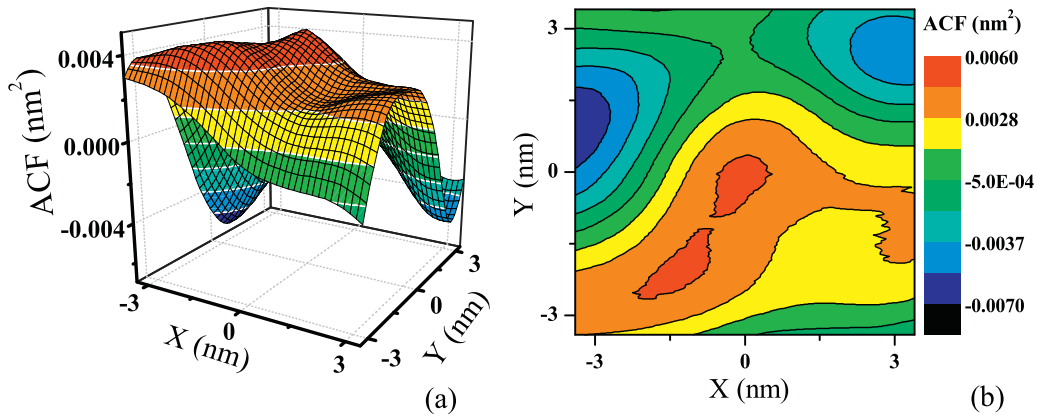


Fig. 3. (a) Three dimensional representation of the ACF data of one image of a grain terrace recorded with the STM on the 54 nm thick sample. (b) Two dimensional plot of the curves at different levels of the ACF data plotted in Fig. 4a.

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 [19,20]. 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  $\tau_0(4) = m^*/(nq^2\rho_0(4))$ , as well as the bulk resistivity  $\rho_0(T)$  and bulk mean free path  $\ell_0(T)$  at  $T > 4K$ . Increasing temperature  $T$  adds a statistically independent collision time  $\tau(T)_{EL-PHON}$  due to electron–phonon scattering. The average time between collisions in the bulk at temperature  $T > 4K$ , can be computed using the Bloch–Grüneisen theory following Matthiessen’s rule:  $1/\tau(T) = 1/\tau_0(4) + 1/\tau(T)_{EL-PHON}$ . We computed  $\tau(T)_{EL-PHON}$  from the values of the intrinsic resistivity  $\rho_0(T)_{EL-PHON}$  (arising solely from electron–phonon scattering at temperature  $T$ ) for crystalline gold [24].

The average distance traveled by an electron between collisions  $\ell_0(T) = v_F\tau_0(T)$  computed in this way represents the mean free path in the bulk, in a crystal having the same concentration of impurities/point defects as the thin film being measured (where electron–surface scattering has been switched off). The values of  $\rho_0(4)$  emerging from data analysis involving different theoretical models are listed in Table 3. It seems clear that cooling the samples to 4K increases  $\ell_0$  by roughly two orders of magnitude, from  $\ell_0(300) = 38$  nm, to  $\ell_0(4) \approx 1000$  nm, therefore the range of  $x(T)$  accessible in the experiment decreases by about two orders of magnitude.

### 3.3. Comparison between theories of size effects and thin film resistivity data

#### 3.3.1. Classical Transport Theories

We discuss below, the predictions regarding transport theories that are based upon a classical description of electron motion provided by a BTE. Comparison between predictions based upon classical theories of size effects and resistivity data is displayed in Fig. 5, the increase in resistivity  $\rho(T)/\rho_0(T)$  attributable to electron–surface scattering in the 54 nm thick film, are displayed in Fig. 6.

There are many classical theories of size effects published over several decades, where authors have introduced a variety of phenomenological parameters into solutions of the BTE. We restrict comparison between classical theories and experimental

data only to the 3 most relevant classical models: (i) The very first model formulated by Drude in 1900 before the advent of Quantum Mechanics; (ii) the theory of Fuchs–Sondheimer, that is certainly the most influential theory of size effects, and (iii) the theory of Calecki, which is the only classical theory where the effect of electron–surface scattering was included into the Boltzmann collision operator using no adjustable parameters.

**3.3.1.1. Drude’s model.** According to Drude’s model,  $\ell(T) = v_F\tau(T)$ . Cooling the sample freezes out phonons, so  $\ell(4)$  represents the scale of distance characterizing defects that give rise to electron scattering at 4K. From Table 1 we observe that  $\ell(4) \approx 2t$ , in agreement with Ref. [25].

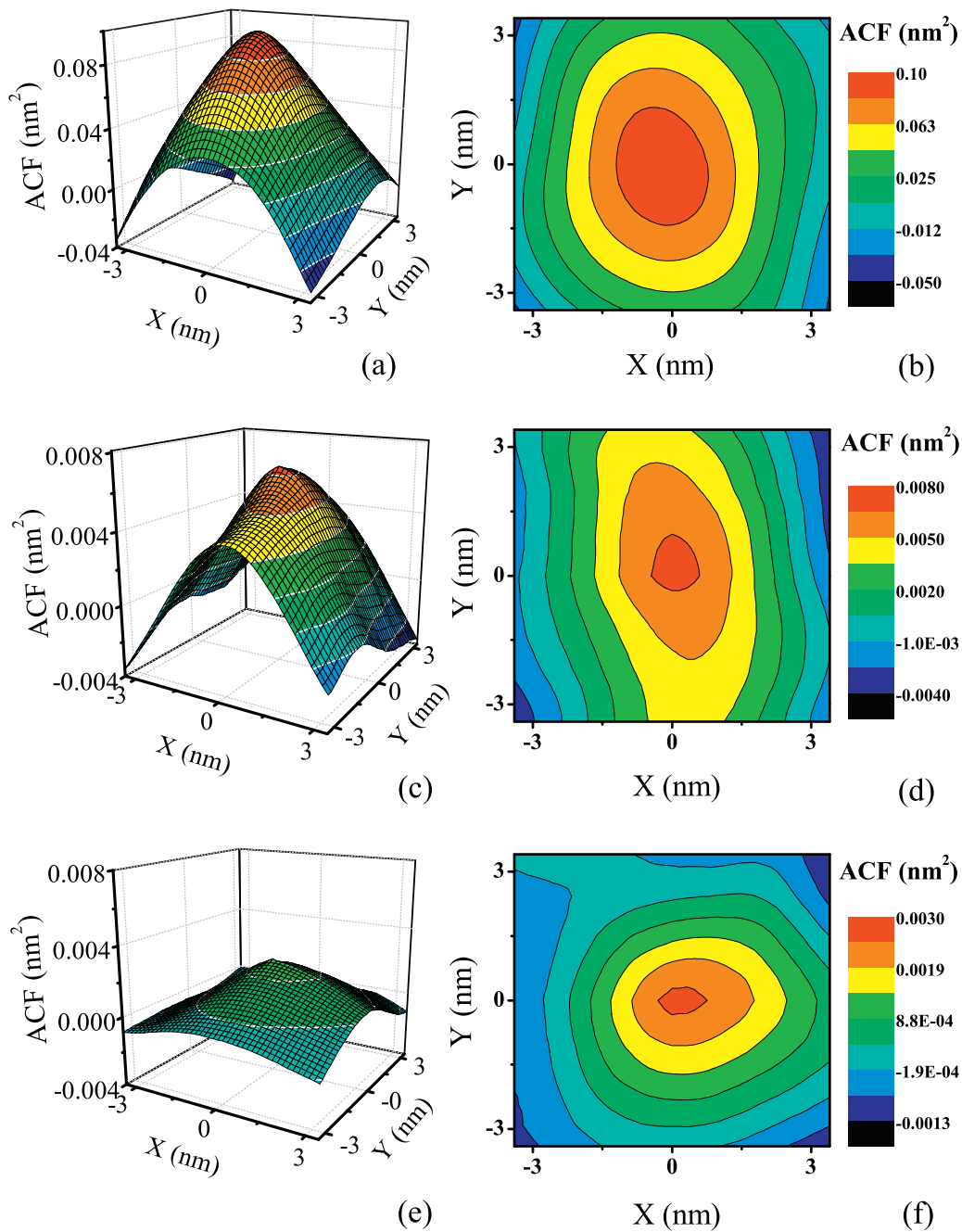
As outlined in Section 3.2, increasing temperature  $T$  adds a statistically independent collision time  $\tau(T)_{EL-PHON}$  due to electron–phonon scattering. The average time between collisions at temperature  $T > 4K$ , can be computed following Matthiessen’s rule:  $1/\tau(T) = 1/\tau(4) + 1/\tau(T)_{EL-PHON}$ , from the intrinsic resistivity of crystalline gold  $\rho(T)_{EL-PHON}$  [24]. Drude’s predictions for the resistivity of the thin gold films computed in this way are displayed in Fig. 5.

**3.3.1.2. Fuchs–Sondheimer.** The seminal work that guided research on size effects for several decades was the Fuchs–Sondheimer (FS) theory [14], a formalism where the motion of electrons in a metal film is described by a BTE. According to FS, the resistivity of a metallic film, is given by  $\rho(T) = \rho_0(T)/[\chi(T)\varphi(s)]$ , where  $\rho_0(T)$  is the bulk resistivity described by a Bloch–Grüneisen law,  $\chi(T) = t/\ell_0(T)$  [notice that  $\ell_0(T)$  stands for the electron mean free path at temperature  $T$  in the absence of electron–surface scattering], and  $\varphi(s)$  (including two specularities  $P$  and  $Q$  that describe the fraction of electrons that undergo a specular reflection upon colliding with the two surfaces limiting the film), is defined by Eq. (2) in Ref. [26].

According to Table 1, in all four samples we observe  $\ell(4) \approx 2t$ , which reproduces results already reported in Table 1 of Ref. [25]. For this relation to hold, electrons colliding with one of the surfaces limiting the film must undergo a specular reflection [25,26]. Hence we used  $P = 1$  to characterize the reflectivity of the mica. The fitting parameters left in the theory are  $Q$  (the specularity of the upper gold surface) and  $\kappa(T)$ .

To test Sondheimer’s theory, we need to determine  $\chi(T)$ , hence  $\ell_0(T)$  at each temperature  $T$ . We determined  $\ell_0(T)$  as described in Section 3.2. The best description of the temperature dependence of the resistivity data is obtained for  $Q = 0$  [22,27,28]. The result of the analysis following the Fuchs–Sondheimer’s theory with  $P = 1$  and  $Q = 0$  for the 54 nm thick film is displayed in Fig. 5. Agreement





**Fig. 4.** Three dimensional representation of the ACF data averaged over 12 images of the (a) grain boundary, (c) grain side and (e) grain terrace of 12 random grains, and the two dimensional plot of the curves at different levels of the average ACF data from (b) grain boundary, (d) grain side and (f) grain terrace.

between theory and experiment obtained for  $P=1$  and  $0 < Q < 1$  gets worse with increasing  $Q$ .

**3.3.1.3. Calecki.** Calecki's theory is also based upon BTE. And yet, it is the only classical theory that contains no adjustable parameters. The resistivity  $\rho=(\sigma_0)^{-1}$  induced by electron–surface scattering can be univocally determined from the parameters  $(\delta, \xi)$ , where in this theory  $\sigma_0$  is the conductivity coefficient defined by Eq. (32) in Ref. [15].

To compare theoretical predictions with experimental data, electron scattering by phonons and electron scattering by impurities/defects (the electron scattering mechanisms responsible for the bulk resistivity) must be added to electron–surface scattering predicted by theory, following the method described in Ref.

[22]. The inverse of the relaxation time describing these processes, can be computed according to  $1/\tau_0 = 1/\tau_{IMP} + 1/\tau_{EL-PHON}$ , where the first (temperature-independent) term accounts for electron scattering by impurities, and the second (temperature-dependent) term accounts for electron–phonon scattering [26]. Following the procedure outlined in Section 3.2, we computed the collision time corresponding to electron-impurity scattering (Eq. (45) of Ref. [15]) and added the phonon contribution to determine the temperature dependence of the resistivity at temperatures  $T$ ,  $4\text{ K} < T < 300\text{ K}$ . The temperature dependence of the resistivity predicted by Calecki's theory for the 54 nm film displayed in Fig. 5 was computed using the numerical solution of the transport equations contained in the model, involving no approximations, incorporating electron-scattering in the bulk in the manner described [26]. Predictions

**Table 3**

Residual resistivity  $\rho(4)$ . Experimental residual resistivity  $\rho(4)$  corresponding to Drude's model, and theoretical residual resistivity  $\rho_0(4)$  of the bulk, according to different models, considering the roughness parameters measured on different sites (GT, GS, GB). FS: Fuchs–Sondheimer [14], TJM: Tesanovic, Jaric and Maekawa [48], TA: Trivedi and Aschroft [49], mSXW: Modified theory of Sheng, Xing and Wang [16].

Site	$t$ $t$ (nm)	$\rho_0(4)$ Drude (n $\Omega$ m)	FS (n $\Omega$ m)	Calecki (n $\Omega$ m)	TJM (n $\Omega$ m)	TA (n $\Omega$ m)	mSXW (n $\Omega$ m)
GT	54	7.6	4.0	7.5	7.5	7.5	6.0
	96	4.1	2.1	4.1	4.0	4.1	3.1
	135	2.6	1.2	2.6	2.5	2.6	1.9
	255	1.7	0.9	1.7	1.6	1.6	1.0
GS	54	7.6	4.0	7.5	7.2	7.4	4.5
	96	4.1	2.1	4.1	4.0	4.0	2.9
	135	2.6	1.2	2.6	2.5	2.6	2.0
	255	1.7	0.9	1.7	1.6	1.6	1.1
GB	54	7.6	4.0	7.5	4.1	5.2	3.9
	96	4.1	2.1	4.1	2.0	2.6	2.2
	135	2.6	1.2	2.6	1.0	1.4	1.4
	255	1.7	0.9	1.7	0.8	1.0	1.0

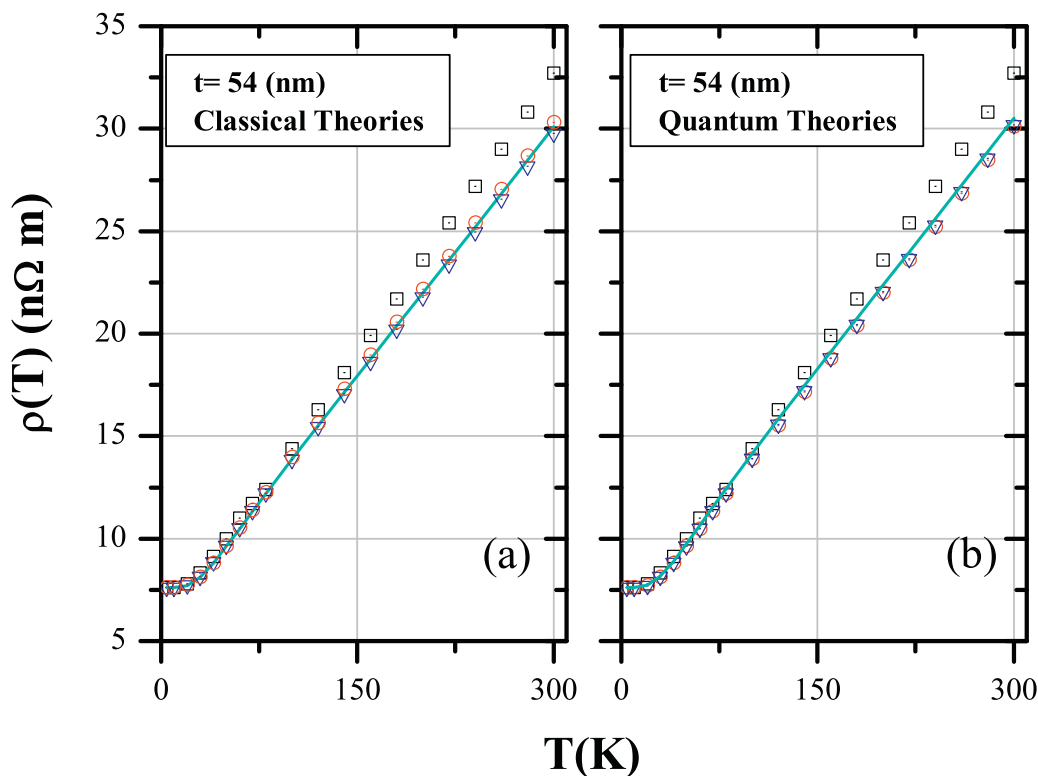
of classical theories regarding the increase in resistivity  $\rho(T)/\rho_0(T)$  attributable to electron–surface scattering are displayed in Fig. 6. In both Figs. 5–7 we used the roughness parameters ( $\delta, \xi$ ) determined at grain terraces (GT, Fig. 2, Table 2).

3.3.2. Quantum transport theories

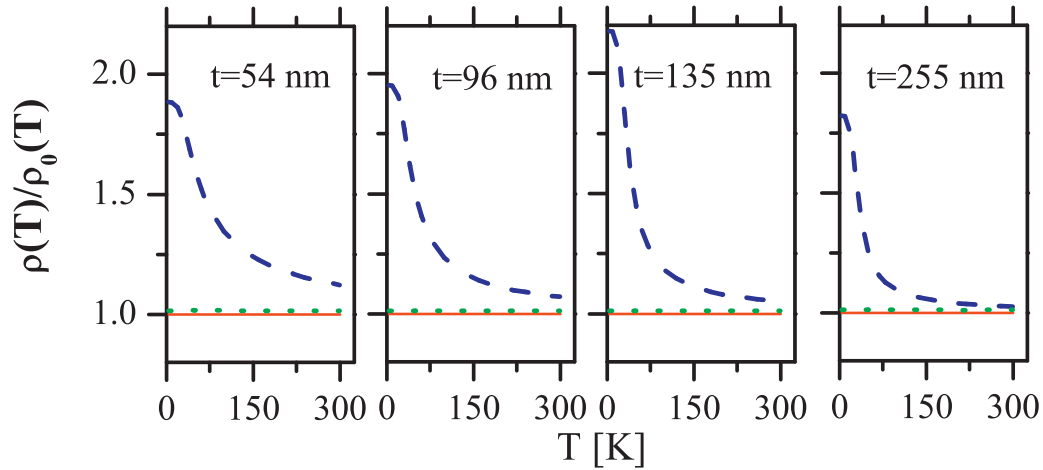
The goal of theoretical research performed since the eighties, has been to build a formalism that would permit the prediction of the increase in resistivity due to size effects from first principles *without adjustable parameters*, simply from the

information contained in the topography characterizing the rough surface.

3.3.2.1. Modified theory of Sheng, Xing and Wang. A significant step towards reaching this goal is the theory of Sheng, Xing and Wang (SXW) [29], that unifies the quantum transport theories then available, applicable to different special cases, with the classical FS formalism. SXW abandoned the model in which the motion of electrons is described via the classical BTE. They calculated instead the Green's function describing an electron gas confined within two potential barriers described by randomly rough surfaces. SXW



**Fig. 5.** Comparison of the temperature dependence of the resistivity data, for the sample 54 nm thick, with theoretical predictions based upon: (a) Classical transport theories: Black squares, experimental data. Green line, Drude. Blue-inverted triangle, Fuchs–Sondheimer. Red circle, Calecki. (b) Quantum transport theories: Black squares, experimental data. Red circle, TJM. Blue-inverted triangle, TA. Green line, mSXW, using the roughness parameters ( $\delta, \xi$ ) determined at grain terraces (GT, Fig. 2, Table 2). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)



**Fig. 6.** Temperature dependence of  $\rho(T)/\rho_0(T)$  predicted by different classical theories. Red line, Drude. Blue-dashed line, Fuchs–Sondheimer. Green-dotted line, Calecki, using the roughness parameters  $(\delta, \xi)$  determined at grain terraces (GT, Fig. 2, Table 2). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

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. 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.

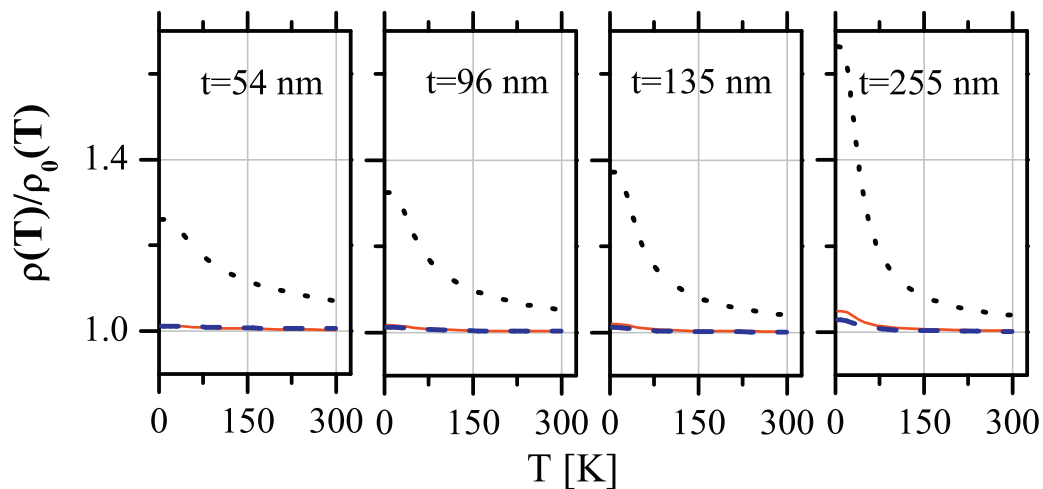
An improved version of this model where the white noise approximation is abandoned, is the modified SXW theory (mSXW), that permits the calculation of both the quantum specularity function  $R(\delta, \xi)$  and of the increase in resistivity attributable to electron–surface scattering, in films where the surface roughness is represented by an average ACF whose rms roughness amplitude is  $\delta$  and its lateral correlation length is  $\xi$ , and the ACF is described either by a Gaussian or by an exponential [16].

The mSXW theory can be considered the quantum version of the FS theory, for it goes over into the FS formalism if the quantum specularity function  $R(\delta, \xi)$  is replaced by a constant  $P$ , and the summation over a large number of sub bands (many sub bands occurs when  $t \gg \lambda_F$ ) contained in the theory is replaced by an integral. Most important, is that the mSXW model permits the calculation of the

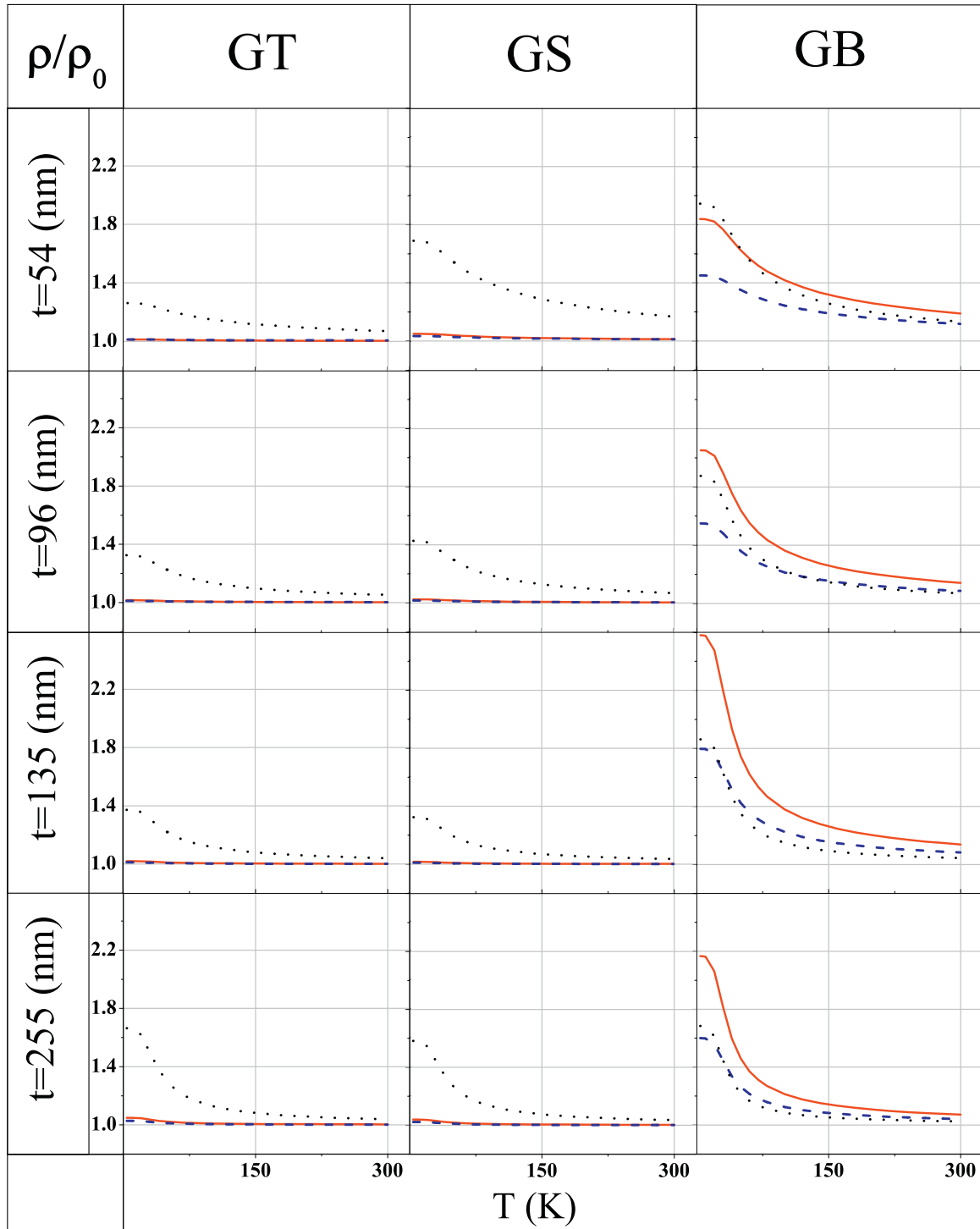
ratio of film conductivity  $\sigma$  to bulk conductivity  $\sigma_0$  attributable to electron–surface scattering, in terms of  $(\delta, \xi)$  that characterize the roughness of the surface over a nanoscopic scale, *which are no longer adjustable parameters, but can be measured with a STM.*

The mSXW resistivity was computed as the inverse of the conductivity given by Eqs. (1) and (5) of Ref. [16]. The temperature dependence of the resistivity predicted by mSXW theory for the 54 nm thick film is displayed in Fig. 5; theoretical predictions of  $\rho(T)/\rho_0(T)$  are displayed in Fig. 7.

Since the predicted increase in resistivity depends on the film thickness and on the parameters chosen to describe the rough surface, we performed the calculation for each of the different theoretical models, for each sample, employing the parameters  $(\delta, \xi)$  corresponding to grain terraces (GT), to grain sides (GS) and to grain boundaries (GB) displayed in Fig. 2 and listed in Table 2 as well. The results of the data analysis, over each site, regarding the predicted temperature dependence of the film resistivity and the agreement with experimental values, are similar to what is reported in Fig. 5. The residual bulk resistivity  $\rho_0(4)$  corresponding to each model, considering the roughness parameters measured on different sites (GT, GS, GB), are displayed in Table 3. The residual bulk resistivity corresponding to each film varies for the same model and for different values of  $(\delta, \xi)$  characterizing each sample.



**Fig. 7.** Temperature dependence of  $\rho(T)/\rho_0(T)$  predicted by different quantum theories. Red line, TJM. Blue-dashed line, TA. Black-dotted line, mSXW, using the roughness parameters  $(\delta, \xi)$  determined at grain terraces (GT, Fig. 2, Table 2). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

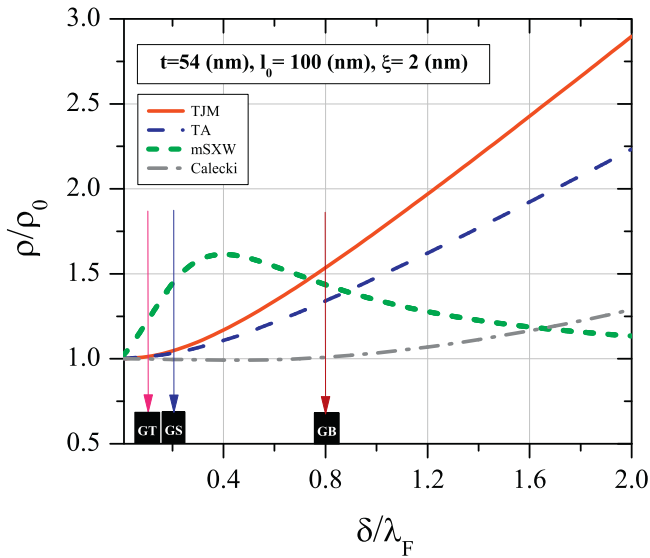


**Fig. 8.** Comparison of the temperature dependence of  $\rho/\rho_0$  for each sample, according to different quantum models, considering the roughness parameters measured on different sites: grain terraces (GT, Fig. 2, Table 2), grain side (GS, Fig. 2, Table 2), grain boundary (GB, Fig. 2, Table 2). Theoretical predictions based upon: Red line, TJM. Blue-dashed line, TA. Black-dotted line, mSXW. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

Comparison between predictions concerning the *increase* in resistivity  $\rho(T)/\rho_0(T)$  attributable to electron–surface scattering based upon different quantum transport theories, using the roughness parameters ( $\delta$ ,  $\xi$ ) determined at different sites (GT, GS or GB), are displayed in Fig. 8.

Beyond the mSXW model, there are several quantum transport theories that have been published, some of which are listed in Refs. [30–49]. A feature common to quantum transport theories, is that the resistivity  $\rho_{AB}$  arising from two electron scattering

mechanisms A and B acting together, is not the sum of the resistivities  $\rho_A + \rho_B$ , where  $\rho_A$  and  $\rho_B$  is the resistivity that would be observed if only mechanism A or mechanism B were active in the specimen. The rule  $\rho_{AB} = \rho_A + \rho_B$  is known as Mathiessen’s rule. 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.



**Fig. 9.** Comparison between the predictions of different quantum transport theories in the 54 nm thick film, regarding the dependence of the increase in resistivity  $\rho/\rho_0$  on the scale of distances involved in electron–surface scattering, determined by  $\delta$ , the rms roughness amplitude of the Gaussian autocorrelation function, measured in units of the Fermi wave length for Au ( $\lambda_F = 0.52$  nm). Typical (representative) values of  $\xi = 2.00$  nm, and  $\ell_0 = 100$  nm, were used. Solid red line, TJM. Dashed-blue line, TA. Dashed-green line, mSXW. Dashed-dotted grey line, Calecki. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

It seems interesting to note that, as a consequence of Calecki’s formalism (based upon BTE), it turns out that effect of electron–surface scattering within the Boltzmann collision operator *cannot be represented by a relaxation time, for a relaxation time does not exist* (unless the metallic film is so thin that there is only one occupied sub band) [15]. Consequently, once this classical 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. The electron scattering mechanisms relevant to this problem at 4 K, are electron–surface and electron-impurity/defect scattering. Within the context of size effects, violations of this rule at 4 K are caused by interference between electron–surface and electron-impurity scattering, a subject that has been discussed recently [36]. All quantum transport theories of size effects considered in the data analysis and in the discussion are known to violate Mathiessen’s rule at 4 K [50].

Out of many quantum theories that have been published, some of which are listed in Refs. [29–48], we restrict comparison between theory and experiment only to those theories that lead to a film conductivity  $\sigma$  that can be computed directly from the bulk conductivity  $\sigma_0$ , and from the parameters  $(\delta, \xi)$  characterizing a Gaussian ACF describing the rough surface. The bulk mean free path  $\ell_0(T)$  corresponding to each theory was determined as described in Section 3.2.

The ability of different quantum theories of size effects to select the appropriate scale of distances relevant for describing electron–surface scattering is displayed in Fig. 9.

**3.3.2.2. Tesanovic, Jaric and Maekawa.** Tesanovic, Jaric and Maekawa (TJM) published a calculation of the increase in resistivity arising from electron–surface scattering, for a metallic film bounded by rough surfaces [48]. They considered that the electron gas confined within two rough surfaces has an energy  $H$  that is almost the same as the energy  $H_0$  of the electron gas confined within two parallel flat plates, and that  $H - H_0$  can be treated as

a perturbation with respect to  $H_0$ . They developed a perturbation expansion for the “effective” Hamiltonian, using a non-unitary transformation. The authors computed the Green’s function corresponding to this effective Hamiltonian, and calculated the conductivity of the film from first principles, using the Kubo linear response theory. The effective Hamiltonian induces sub band mixing over the unperturbed eigenstates of  $H_0$ . In their calculation they used the white noise approximation to describe the surface roughness.

Using this formalism, we computed the resistivity of the films as the inverse of the conductivity given by Eq. (7) of Ref. [48]; theoretical predictions of  $\rho(T)/\rho_0(T)$  are displayed in Fig. 7.

**3.3.2.3. Trivedi and Aschroft.** Trivedi and Aschroft (TA) published a calculation of the increase in resistivity arising from electron–surface scattering for a metallic film bounded by rough surfaces that also proceeds from first principles [49]. They developed a perturbation expansion for the effective Hamiltonian, using a non-unitary transformation that can be understood as a transformation that flattens out the rough surface, similar to that used by TJM. They computed the matrix elements of the perturbation Hamiltonian, and they computed the conductivity of the film using the white noise approximation to describe the surface roughness. They also found that the rough surface scatters electrons belonging to different unperturbed eigenstates of  $H_0$ . The resistivity of the films was computed as the inverse of the conductivity given by Eq. (4.13) of Ref. [49]; theoretical predictions of  $\rho(T)/\rho_0(T)$  are displayed in Fig. 7.

#### 4. Results

The resistivity of the 4 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 a few percent in excess of the resistivity of  $22.5\text{ n}\Omega\text{ m}$  expected from electron–phonon scattering, the electron scattering mechanism dominant in high purity crystalline gold at 300 K. The excess resistivity (with respect to the resistivity of high purity crystalline gold at 300 K) ranges from 3.5% for the thickest (255 nm), to 45% for the thinnest (54 nm) sample. The resistivity at 4 K decreases with increasing thickness. 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 4 between the thinnest and the thickest film, in spite of the fact that the corresponding  $\rho(300)$  do not differ by more than 40%. At temperatures in the neighborhood of 300 K, the slope  $d\rho/dT$  decreases with increasing film thickness.

We varied the range of film thickness from  $t = 54$  nm to  $t = 255$  nm, hence the dimensionless ratio  $x(T) = t/\ell_0(T)$  initially ranges from  $1.4 < x(300) < 6.8$  at 300 K, where  $t$  is the film thickness and  $\ell_0(T)$  is the electronic mean free path in the bulk at temperature  $T$ . As shown below, cooling the samples to 4 K increases  $\ell_0(T)$  by about two orders of magnitude, therefore at temperatures in the neighborhood of 4 K, we reach a regime where  $x(T) < 1$ , that warrants the dominance of electron–surface scattering on the observed resistivity. Since the importance of electron–surface scattering relative to electron–phonon/impurity scattering depends on  $x(T)$ , lowering the temperature  $T$  induces an effect that should be equivalent to decreasing sample thickness. The resistivity data reported in this paper covers approximately the range  $0.1 < x(T) < 6.8$ , for  $4\text{ K} < T < 300\text{ K}$ .

XRD data point to the fact that the samples exhibit grains oriented such that direction  $\langle 111 \rangle$  of gold is perpendicular to the surface of the mica. The (cleaved) surface of the mica consists of atomically flat areas limited by cleavage steps separated by distances of several hundred nanometers, as imaged with an AFM. As a

**Table 4**

Goodness of the theoretical description of the resistivity  $\rho(T)$ . Goodness of the theoretical description of the resistivity, computed as  $\chi_1^2 = \sum_{j=1}^N (\rho_{\text{EXP}}(T_j) - \rho_{\text{THEO}}(T_j))^2 / (\rho_{\text{THEO}}(T_j))$ , where  $N=20$  is the number of data points at different temperatures  $T_j$ ;  $\rho_{\text{EXP}}(T_j)$  and  $\rho_{\text{THEO}}(T_j)$  are the experimental and theoretical resistivity at  $T=T_j$ .

Sample $t$ (nm)	$\chi_1^2$ Drude (n $\Omega$ m)	FS (n $\Omega$ m)	Calecki (n $\Omega$ m)	TJM (n $\Omega$ m)	TA (n $\Omega$ m)	mSXW (n $\Omega$ m)
54	1.3	1.5	1.0	1.3	1.2	0.7
96	3.9	4.3	3.5	3.9	3.8	2.9
135	0.5	0.7	0.4	0.5	0.5	0.1
255	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.3

consequence of the sample preparation method, the grain diameter  $D$  does not seem to depend on sample thickness.

## 5. Discussion

During the last few years we published the measurement of galvanomagnetic phenomena arising from electron–surface scattering at low temperatures that will be used in the Discussion to discriminate predictions based upon different theories of size effects. We published the first measurement of the Hall effect [23] and the Hall constant [26], of the transverse magnetoresistance [27,28], and of the longitudinal magnetoresistance [25], where the signal at 4 K arises univocally from electron–surface scattering.

The measurement of magnetomorphic effects arising from electron–surface scattering constitute a powerful experimental tool that allows an identification of different microscopic electron scattering mechanisms. In fact, when electron–surface scattering is the dominant electron scattering mechanism at 4 K, then both the Hall mobility  $\mu_H(4)$  (which is proportional to the average electronic collision time) depends linearly on film thickness [23], and the transverse as well as the longitudinal magnetoresistance observed at 4 K and 9 T increases with increasing film thickness [25,27]. However, when the temperature of the samples increases to some 50 K, the Hall mobility decreases by over a factor of two [23], and the transverse magnetoresistance [27] as well as the longitudinal magnetoresistance [25] observed at 9 T decreases by over a factor of four. This indicates that at 50 K, electron–phonon scattering (instead of electron–surface scattering) takes over as the dominant electron scattering mechanism.

Within this broad context of charge transport and size effects that includes resistivity as well as galvanomagnetic phenomena arising from electron–surface scattering, there are several interesting consequences that emerge from the work reported here:

### 5.1. Predicting Power of theories of size effects

The theories of size effects do exhibit a predicting power, in the sense that we can roughly estimate (to within 10%, regardless of the film thickness) what the resistivity of a thin metallic film would be at different temperatures, from the typical parameters that characterize the average surface roughness, that could be measured routinely with an AFM/STM endowed with atomic resolution. The accuracy with which the resistivity can be predicted for different film thickness using different theories is displayed in Table 4. The predicted resistivity turns out to be almost independent of the site chosen to measure the surface roughness parameters ( $\delta$ ,  $\xi$ ): grain terrace, grain side, or grain boundary. However, the increase in resistivity  $\rho(T)/\rho_0(T)$  attributable to electron–surface scattering turns out to depend on the site chosen to measure the roughness parameters ( $\delta$ ,  $\xi$ ), and it turns out to be model-dependent.

### 5.2. Residual bulk resistivity

As displayed in Table 3, regardless of which theoretical model we choose, the residual bulk resistivity corresponding to each sample turns out to depend on film thickness, a result that is at variance with the central assumption used for decades to analyze thin film resistivity data. This can be considered a severe warning regarding the applicability of resistivity data analysis based upon parameter fitting performed over many decades. Not only because electron–grain boundary scattering may have contributed a significant amount to the observed resistivity data reported by many other authors, but because such data analysis is based upon a simplifying assumption whose validity seems questionable: the assumption that the parameters characterizing the bulk, for a family of films of the same metal prepared under similar conditions of evaporation, are independent of film thickness. A bulk resistivity that varies with film thickness may be understood as arising from a concentration of impurities/defects present in the samples that varies with film thickness. The residual resistivity observed in crystalline samples is known to depend on the impurity/defect concentration [24].

### 5.3. Drude's model

The accuracy of the temperature dependence of the resistivity predicted by Drude's model published in 1900, seems remarkably comparable to the predictions based upon models published several decades later, such as Fuchs–Sondheimer (1950), Tesanovic, Jaric and Maekawa (1986), Trivedi and Aschroft (1988), Calecki (1990), and the modified theory of Sheng, Xing and Wang (1999).

### 5.4. Increment in resistivity predicted by different models

The resistivities predicted by different models, either classical or quantum, including Drude's, are in rough agreement with the experimental values and with each other, regardless of the site chosen to measure the surface roughness parameters ( $\delta$ ,  $\xi$ ). As expected, the increase of resistivity of the thin film attributable to electron–surface scattering is largest at 4 K, and decreases with increasing temperature, but varies between different models. The resistivity ratio  $\rho/\rho_0$  predicted by FS turns out to be the largest, as the increment in resistivity arising from electron–surface scattering turns out to be of the order of 80% to 120% at 4 K. The increment in resistivity at 4 K predicted by mSXW varies between 30% and 80%. By contrast, the temperature dependence of the resistivity predicted by Calecki's theory agrees roughly with that predicted by Drude's model, and the increment in resistivity  $\rho/\rho_0$  predicted by Calecki is merely of the order of one percent or smaller at 4 K, independently of the site under analysis: grain terrace, grain side or grain boundary. As depicted in Fig. 8, the increase in resistivity predicted by TJM and TA at 4 K also turns out to be of the order of a few percent, unless the roughness parameters ( $\delta$ ,  $\xi$ ) are measured at grain boundaries.

### 5.5. Electron-surface scattering and magnetomorphic effects

The small increase in resistivity at 4 K (of order a few %) induced by electron–surface scattering predicted by the TJM and TA models, when using the surface roughness measured at grain terraces or grain sides, and the small increase (less than 1%) predicted by Calecki at any site, are in contradiction with measurements of magnetomorphic coefficients at low temperatures: The temperature dependence of the Hall mobility  $\mu_H(T)$ , of the transverse magnetoresistance and of the longitudinal magnetoresistance  $(\Delta\rho/\rho)(T)$ . For at 4 K,  $\mu_H(4)$  depends linearly on film thickness, and the transverse as well as the longitudinal  $(\Delta\rho/\rho)(4)$  measured at 9 T also increases with increasing film thickness  $t$ , signaling the predominance of electron–surface scattering at 4 K. Increasing  $T$  to 50 K results in a decrease of  $\mu_H(50)$  by over a factor of two [23], while the transverse [27] and the longitudinal  $(\Delta\rho/\rho)(50)$  decreases by about a factor of four [25], indicating that at 50 K *electron–phonon scattering becomes the dominant scattering mechanism*. The fact that, based upon the measurement of these magnetomorphic effects, *electron–surface scattering dominates charge transport at 4 K but is no longer dominant at 50 K*, contradicts the small variation of the ratio  $\rho(T)/\rho_0(T)$  with respect to unity between 4 K and 300 K, predicted by Calecki, TA and TJM. The theories that do predict a variation of  $\rho(T)/\rho_0(T)$  that would seem consistent with the measurement of these magnetomorphic effects, are the classical Sondheimer model and its quantum version, the mSXW theory.

### 5.6. Scale of distances relevant for electron-surface scattering

The ratio  $\rho/\rho_0$  predicted by different theories exhibits a markedly different dependence on the scale of length involving electron–surface scattering (that is reflected on the dependence of the ratio  $\rho/\rho_0$  on the rms amplitude  $\delta$  of the Gaussian describing the ACF, that in turn depends on the scale of distances over which corrugations are measured). While the models TA, TJM and Calecki predict a monotonic increase of the ratio  $\rho/\rho_0$  with increasing  $\delta$ , the mSXW turns out to be the only model that predicts an increase in resistivity that takes on its maximum value at around  $\delta/\lambda_F \approx 0.4$  (for  $\xi = 2.0$  nm) and then decreases with increasing  $\delta$  (Fig. 9). This confirms our earlier preliminary finding [17].

## 6. Conclusions and summary

In this work, we report the comparison between the resistivity measured on a family of thin gold films, with predictions based upon classical theories of size effects (Drude's, Sondheimer's and Calecki's), as well as predictions based upon quantum theories of electron–surface scattering (Trivedi and Aschroft, Tesanovic, Jaric and Maekawa, and the modified theory of Sheng, Xing and Wang). The temperature dependence of the resistivity was measured on four gold films of different thickness evaporated onto preheated mica substrates, between 4 K and 300 K. The resistivity data reported in this paper covers approximately the range  $0.1 < \chi(T) < 6.8$ , for  $4 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ , where  $\chi(T)$  is the ratio between film thickness and electron mean free path in the bulk at temperature  $T$ . We experimentally identify electron–surface and electron–phonon scattering as the microscopic electron scattering mechanism giving rise to the macroscopic resistivity observed in our samples. The morphology of the samples was examined using XRD, RBS and STM. From images recorded with the STM on each sample, we determined the rms roughness amplitude  $\delta$  and the lateral correlation length  $\xi$  corresponding to a Gaussian representation of the average height–height autocorrelation function, measured over the scale of length set by the Fermi wave length. Using  $(\delta, \xi)$  as input data, we present the first rigorous comparison

of thin film resistivity data with predictions based upon the theory of Calecki and with quantum theoretical predictions using *no adjustable parameters*.

The different theories are all capable of estimating the thin film resistivity at temperature  $T$  ( $4 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ ) to an accuracy better than 10%. The mean free path and the resistivity characterizing the bulk *do depend on film thickness*, a result at variance with the central assumption that has been used for several decades to analyze thin film resistivity data. However, only the Sondheimer theory and its quantum version, the modified theory of Sheng, Xing and Wang, predict an increase in resistivity arising from size effects that seems to be consistent with galvanomagnetic phenomena arising from electron–surface scattering measured at low temperatures.

## Acknowledgments

We gratefully acknowledge funding from FONDECYT under contract 1085026. M. Flores thanks PSD53 project.

## References

- [1] I. Stone, Phys. Rev. 6 (1898) 1.
- [2] The ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) is a report published periodically by the semiconductor industry. The debate over the increase in resistivity arising from structural defects on Cu lines connecting transistors in an integrated circuit, has been included in ITRS reports at least since 1999, [www.itrs.net/links/](http://www.itrs.net/links/).
- [3] M. Wang, et al., J. Mater. Sci. Technol. 25 (2009) 699.
- [4] Q. Huang, et al., Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 103112.
- [5] Y. Kitaoka, et al., Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 052110.
- [6] J.S. Chawla, D. Gall, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 252101.
- [7] P. Ercius, et al., Microsc. Microanal. 15 (2009) 244.
- [8] A.E. Yarimbiyik, et al., Microelectron. Reliability 49 (2009) 127.
- [9] R.L. Graham, et al., Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 042116.
- [10] T. Sun, et al., Phys. Rev. B79 (2009) 041402.
- [11] T. Sun, et al., Phys. Rev. B81 (2010) 155454.
- [12] This is reflected on the increase in resistivity arising from structural defects at 300 K [above the bulk resistivity  $\rho_0(300) = 17 \text{ n}\Omega \text{ m}$  of crystalline Cu], of Cu lines connecting the transistors making up an integrated circuit. For lines whose half-pitch is 35 nm, in 2002 this increase was estimated to be between 30% and 55% [P. Kappur et al., IEEE Trans. Elect. Devices 49 (2002) 590, Fig. 10a]. The estimation was revised upwards to approximately 100% three years later (Ref. [2], ITRS Interconnect 2005 and 2007).
- [13] P.M.Th.M. Van Attekum, et al., Phys. Rev. B29 (1984) 645.
- [14] E.H. Sondheimer, Adv. Phys. 1 (1950) 1.
- [15] D. Calecki, Phys. Rev. B42 (1990) 6906.
- [16] R.C. Munoz, et al., J. Phys.: Condens. Matter 11 (1999) L299.
- [17] R.C. Munoz, et al., Phys. Rev. B 62 (2000) 4686.
- [18] R.C. Munoz, et al., J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) 2903.
- [19] R.C. Munoz, et al., J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) L379.
- [20] R.C. Munoz, et al., J. Mol. Catal. A 228 (2005) 163.
- [21] G. Kastle, et al., Phys. Rev. B70 (2004) 165414.
- [22] R. Henriquez, et al., Phys. Rev. B82 (2010) 113409.
- [23] R.C. Munoz, et al., Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 206803.
- [24] R.A. Matula, J. Phys. Chem. Ref. Data 8 (1979) 1147.
- [25] R.C. Munoz, et al., Phys. Rev. B 81 (2010) 165408.
- [26] R. Henriquez, et al., J. Appl. Phys. 108 (2010) 123704.
- [27] R.C. Munoz, et al., J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) 3401.
- [28] R.C. Munoz, et al., Phys. Rev. B 74 (2006) 233402.
- [29] L. Sheng, D.Y. Xing, Z.D. Wang, Phys. Rev. B51 (1995) 7325.
- [30] A.E. Meyerovich, S. Stepaniants, Phys. Rev. B51 (1995) 17116.
- [31] A.E. Meyerovich, S. Stepaniants, Phys. Rev. B 58 (1998) 13242.
- [32] A.E. Meyerovich, S. Stepaniants, Phys. Rev. B 60 (1999) 9129.
- [33] A.E. Meyerovich, S. Stepaniants, J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) 5575.
- [34] A.E. Meyerovich, L.V. Ponomarev, Phys. Rev. B 65 (2002) 155413.
- [35] A.E. Meyerovich, L.V. Ponomarev, Phys. Rev. B67 (2003) 165411.
- [36] S. Chatterjee, A.E. Meyerovich, Phys. Rev. B81 (2010) 245409.
- [37] G. Palasantzas, J. Barnas, J. Phys. Rev. B 56 (1997) 7726.
- [38] G. Palasantzas, J. Barnas, Phys. Sat. Sol. B211 (1999) 671.
- [39] G. Palasantzas, Phys. Rev. B 58 (1998) 9685.
- [40] G. Palasantzas, et al., Phys. Rev. B61 (2000) 11109.
- [41] G. Palasantzas, T.J.M. De Hosson, Phys. Rev. B63 (2001) 125404.
- [42] G. Palasantzas, T.J.M. De Hosson, J. Appl. Phys. 93 (2003) 320.
- [43] G. Palasantzas, et al., Surf. Sci. 507 (2002) 541.
- [44] K.M. Leung, Phys. Rev. B30 (1984) 647.
- [45] C.S. Chu, R.S. Sorbello, Phys. Rev. B38 (1988) 7260.
- [46] G.Z. Zhang, W.H. Butler, Phys. Rev. B51 (1995) 10085.
- [47] Z. Tesanovic, et al., Phys. Rev. Lett. 57 (1987) 2760.
- [48] Z. Tesanovic, J. Phys. C: Solid State Phys. 20 (1987) L829.
- [49] N. Trivedi, N.W. Aschroft, Phys. Rev. B38 (1988) 12298.
- [50] R.C. Munoz, et al., J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) L177.