



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

CÁLCULO DEL AUMENTO DE RESISTIVIDAD INDUCIDO POR COLISIÓN
ELECTRÓN-BORDE DE GRANO USANDO UN FORMALISMO CUÁNTICO

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS, MENCIÓN FÍSICA

CLAUDIO FERNANDO ARENAS ANDRADE

PROFESOR GUÍA:
RAÚL MUÑOZ ALVARADO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
ALEJANDRO CABRERA OYARZÚN
ENRIQUE MUÑOZ TAVERA
ÁLVARO NÚÑEZ VÁSQUEZ

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por Proyecto FONDECYT 1120198

SANTIAGO DE CHILE
2015

Resumen

En el presente trabajo se calcula la resistividad eléctrica de una muestra metálica, bajo los efectos combinados de dispersión de electrones por impurezas distribuidas, bordes de grano aleatoriamente distribuidos y una superficie rugosa en el caso de una película delgada, usando una teoría cuántica basada en el formalismo de Kubo. Los bordes de grano son representados por un arreglo periódico unidimensional de funciones tipo delta de Dirac separadas por una distancia d , dando lugar a un potencial de Kronig-Penney (KP); se usaron para esto funciones de Green obtenidas de las funciones de onda de los electrones que son soluciones del potencial de KP. Se aplica esta nueva teoría para analizar la resistividad de muestras S1, S2, S7 y S8 reportadas en Appl. Surf. Science 273, 315 (2013). Se encuentra que a pesar de que ambas teorías - la clásica y la cuántica - proveen una descripción apropiada de los datos de resistividad, el fenómeno que da lugar al aumento de resistividad por sobre la de la muestra masiva cristalina es notablemente diferente. Clásicamente cada borde de grano contribuye a la resistencia eléctrica por medio de la reflexión de una cierta fracción de los electrones incidentes. En la descripción cuántica, hay estados (en las bandas permitidas de KP) que transmiten los electrones sin obstáculos y sin reflexión mientras que los electrones que ocupan las bandas prohibidas de KP están localizados. Para muestras de granos columnares donde $d > \ell$ (en donde ℓ es el camino libre medio de la muestra masiva), la teoría clásica requiere una reflectividad $R = 0,22 - 0,28$ para explicar los datos disponibles. Esto en contraste con la descripción cuántica, donde la mayor parte del aumento de resistividad por sobre la muestra masiva se atribuye a la disminución de estados en la esfera de Fermi que son permitidos por las bandas del potencial KP; consecuentemente, la reflectividad requerida en este caso por el modelo cuántico es un orden de magnitud menor. Por otro lado cuando las muestras están constituídas por granos en los cuales $d < \ell$, el aumento de resistividad está dado principalmente por la localización de Anderson inducida por la dispersión de los electrones por sucesivos bordes de grano desordenados caracterizados por una longitud de localización del orden de 110 nm, y una reflectividad de borde de grano $R = 0,1013 - 0,1130$ requerido por la teoría cuántica, que resulta ser aproximadamente cuatro veces menor que la reflectividad requerida por la teoría clásica.

El presente trabajo dio origen al artículo que se puede encontrar en Applied Surface Science 329, 184 (2015).

Dedico este trabajo a la vida, a mi familia completa y a la pasión que la física me provoca que nació hace 30 años junto a Carl Sagan y es adulta ahora con Neil deGrasse. Gracias.

Agradecimientos

Mis agradecimientos a mi familia por soportarme/apoyarme;

A Raúl Muñoz, Luis Moraga, Enrique Muñoz y Nicolás Beltrán por sus valiosas guías, ayudas, lecciones y consejos;

A los rugosos Ricardo, Simón, Marcos y Adán, por entregar a manos abiertas los datos experimentales que convierten el papel en realidad;

A Juan Melo y Oscar Amado, los guatacas, por todo;

Y a Fondecyt por el financiamiento proyecto 1120198

Tabla de contenido

Introducción	1
1. Marco de referencia y elementos comunes.	4
1.1. Muestra masiva o bulto.	4
1.2. Camino libre medio en el bulto.	5
1.3. Marco de referencia.	6
1.4. Muestras consideradas.	8
2. Teoría de Mayadas y Shatzkes (MS)	10
2.1. Aspectos generales.	10
2.2. Resultados	10
2.3. Resumen	13
2.4. Objeciones a la teoría MS.	14
3. Teoría cuántica de transporte.	16
3.1. Formalismo de Kubo.	16
3.2. Conductividad de una muestra masiva o “grosso”: σ_0 .	16
3.3. Potencial KP, función de onda y bandas.	17
3.4. Incorporación de desorden posicional de los bordes de grano.	19
3.4.1. Matriz de transferencia.	21
3.4.2. Validez de la matriz de transferencia.	22
3.4.3. Numero de barreras consideradas.	23
3.4.4. Representación analítica del coeficiente de transmisión.	24
3.5. Conductividad de un cristal con bordes de grano.	26
3.6. Conductividad de una película delgada de caras planas (TFF).	28
3.7. Conductividad de un alambre delgado de caras planas (TFW).	28
3.8. Resistividad inducida por colisión electrón-superficie rugosa	29
3.9. Resumen	30
4. Implementación de la teoría cuántica de transporte.	31
4.1. Camino libre medio	31
4.1.1. Interpretación y cálculo.	31
4.1.2. Camino libre medio debido a colisión electron-fonón	31
4.2. Cálculo de bandas.	32
4.2.1. Creación de bandas en \hat{x} .	32
4.2.2. Bandas en la película delgada.	34
4.3. Inclusión del desorden.	36

4.3.1.	Representación analítica del coeficiente de transmisión.	36
4.3.2.	Comparación de los métodos de estimación del coeficiente de transmisión.	39
5.	Análisis de los datos de resistividad.	44
5.1.	Comportamiento de las teorías.	44
5.1.1.	Comportamiento en un sistema ordenado.	45
5.1.2.	Comportamiento en un sistema desordenado.	45
5.1.3.	Resumen de resultados.	45
5.2.	Descripción de datos experimentales	49
5.3.	Comparación entre predicciones teóricas y datos de resistividad.	51
5.3.1.	Resultados de SSE para muestra S1.	53
5.3.2.	Resultados de SSE para muestra S2.	55
5.3.3.	Resultados de SSE para muestra S7.	57
5.3.4.	Resultados de SSE para muestra S8.	59
5.3.5.	Conclusiones del análisis de SSE.	61
5.4.	Resumen de resultados	62
6.	Discusión.	64
	Conclusión	66
	Bibliografía	68
	Apéndices	
	Apéndice A. Ecuación de Schrödinger incluyendo el potencial KP.	72
	Apéndice B. Función de Green del problema de KP.	73
	Apéndice C. Conductividad eléctrica	77
	Apéndice D. Contribución de la colisión electrón superficie rugosa.	80
	Apéndice E. Matriz de transferencia Q_n y coeficiente de transmisión T_n.	83

Índice de tablas

1.1. Muestras consideradas para contrastar ajustes de teorías MS y TQT.	9
3.1. Probabilidad de cruce de bordes de grano.	23
3.2. Datos de muestras con desorden.	24
4.1. Constantes para ajuste de T para a	37
4.2. Constantes para ajuste de T para b	37
4.3. Constantes para ajuste de T para c	37
4.4. Error en calculo del coeficiente de transmisión.	43
5.1. Datos de muestras analizadas, y parámetros de ajuste.	46
5.2. Evaluación de SSE para la muestra S1.	53
5.3. Evaluación de SSE para la muestra S2.	55
5.4. Evaluación de SSE para la muestra S7.	57
5.5. Evaluación de SSE para la muestra S8.	59
5.6. Parámetros ajustes experimentales.	62

Índice de figuras

1.1.	Representación tridimensional de los granos.	6
1.2.	Potencial aislado que define R.	7
1.3.	Modelo de una película delgada.	8
1.4.	Modelo de un alambre delgado.	8
2.1.	Representación de los bordes de grano de acuerdo a MS.	13
2.2.	Localización de la función de onda.	15
3.1.	Conexión $k_F - \ell$	18
3.2.	Función f_{KP} para $d = 3nm$ y $R = 0,0256$	20
3.3.	Función f_{KP} para $d = 3nm$ y $R = 0,25$	20
3.4.	Función f_{KP} para $d = 10nm$ y $R = 0,0256$	21
3.5.	Función f_{KP} para $d = 10nm$ y $R = 0,25$	21
3.6.	Comparación de 2 tipos de trayectorias	24
3.7.	$\langle T_N(k, R) \rangle$ mediante multiplicación de matrices para S2.	25
3.8.	$\langle T_N(k, R) \rangle$ mediante multiplicación de matrices para S8.	25
3.9.	Comparación de modelamiento del desorden para S2.	26
3.10.	Comparación del desorden para S1 y S2.	27
4.1.	Esfera de Fermi completa.	33
4.2.	Esfera de Fermi sujeta a la restricción del potencial KP.	33
4.3.	Proyección a través de la esfera de Fermi.	34
4.4.	Esfera de Fermi con potencial KP en una película delgada.	35
4.5.	Comparación $\log T(R, k, d)$ con $\text{LogCdT}(R, k, d)$ para la muestra S1	38
4.6.	Comparación $\log T(R, k, d)$ con $\text{LogCdT}(R, k, d)$ para la muestra S2	38
4.7.	Comparación $\log T(R, k, d)$ con $\text{LogCdT}(R, k, d)$ para la muestra S7	39
4.8.	Comparación $\log T(R, k, d)$ con $\text{LogCdT}(R, k, d)$ para la muestra S8	39
4.9.	Desviación estándar versus numero de simulaciones por realización.	41
4.10.	Comparación de estimaciones de coeficiente de transmisión para S1	41
4.11.	Comparación de estimaciones de coeficiente de transmisión para S2	42
4.12.	Comparación de estimaciones de coeficiente de transmisión para S7	42
4.13.	Comparación de estimaciones de coeficiente de transmisión para S8	43
5.1.	Comparación de σ/σ_0 con ℓ para S1	47
5.2.	Comparación de σ/σ_0 con ℓ para S2	47
5.3.	Comparación de σ/σ_0 con ℓ para S7	48
5.4.	Comparación de σ/σ_0 con ℓ para S8	48

5.5. Dependencia de la resistividad, con temperatura para S1 usando TQT. . . .	49
5.6. Dependencia de la resistividad, con temperatura para S2 usando TQT. . . .	50
5.7. Dependencia de la resistividad, con temperatura para S7 usando TQT. . . .	50
5.8. Dependencia de la resistividad, con temperatura para S8 usando TQT. . . .	51
5.9. SSE para S1 usando MS.	54
5.10. Curvas de nivel de SSE para S1.	54
5.11. SSE para S2 usando MS.	56
5.12. Curvas de nivel de SSE para S2.	56
5.13. SSE para S7 usando MS.	58
5.14. Curvas de nivel de SSE para S7.	58
5.15. SSE para S8 usando MS.	60
5.16. Curvas de nivel de SSE para S8.	60
5.17. Resistividad en función de temperatura, para S1, S2, S7 y S8 usando ambas teorías.	63
D.1. Representación de la rugosidad superficial.	81
E.1. Interfaz de borde de grano.	84

Introducción

En la actualidad la tecnología disponible para la fabricación de circuitos integrados (IC por sus siglas en inglés) se caracteriza por crear estructuras metálicas cuyas dimensiones llegan rápidamente al límite en que los efectos de tamaño¹ gobiernan los fenómenos de transporte.

La miniaturización de los circuitos integrados en este momento ya contempla líneas de conexión de Cu depositadas en trincheras largas, profundas y angostas fabricadas en las obleas de Si, donde la separación entre las paredes de la trinchera (half-pitch) ya es inferior a los 39 nm. En un informe del año pasado se plantea que la escala de distancia relevante para litografías en IC es del orden de los 18 nm².

La estimación de los coeficientes de transporte eléctrico (resistividad/conductividad), resulta de gran importancia con el objetivo de aumentar la velocidad de cómputo de los dispositivos (al limitar el tiempo en que la compuerta lógica se puede habilitar para operar) y además disminuir la potencia usada por los mismos tanto en equipos portátiles como fijos (lo que incide fuertemente en la autonomía de los equipos portátiles).

En la actualidad la estimación de los coeficientes de transporte se lleva a cabo utilizando mediciones directas y teorías que permiten estimar dichos parámetros incorporando simultáneamente la colisión electrón-superficie rugosa y electrón-borde de grano, estimaciones basadas en la ecuación de transporte de Boltzmann (BTE por sus siglas en inglés). Dentro de las más usadas está la teoría de Mayadas y Shatzkes (MS) [1]. En este formalismo, los efectos de los centros de dispersión distribuidos - bordes de grano, considerados como deltas de Dirac, perpendiculares a la dirección del campo eléctrico externo - son tomados en cuenta como una contribución que modifica el tiempo de relajación, mediante la aproximación de Born de tipo perturbativo, mientras que el efecto de las superficies externas de la estructura metálica se incluye en la forma de condiciones de frontera a la manera de Fuchs y Sondheimer [2]. De este modo, ambos efectos pueden ser tratados de un modo adecuado - excepto cuando las dimensiones en juego son comparables con los caminos libres medios de los portadores de carga, en cuyo caso la consideración de los efectos cuánticos se hace inevitable. El resultado es una fórmula que al ser de tipo perturbativa, es sólo válida cuando la reflectividad R de un borde de grano individual es pequeña. (Las mediciones publicadas en [3, 4, 5] muestran que la validez de esta teoría no supera al intervalo $0 < R < 0,3$). Algunos ajustes y comparaciones

¹Efectos de tamaño - en el contexto eléctrico - se refiere a los fenómenos que aparecen cuando la escala de distancias características (i.e. geometría) es comparable o inferior a el camino libre medio de los portadores involucrados en el proceso de conducción (38 nm para Au a 300 K y 39 nm para Cu a 300K)

²ver www.itrs.net/Links/2013ITRS/2013TableSummaries/2013ORTC_SummaryTable.pdf

de ambas teorías se encuentran tanto en [3, 4, 5] como en mi tesis de magíster [6].

Estudios recientes [3, 4, 5] muestran por primera vez de forma experimental, que en el régimen de parámetros mencionados, la resistividad de una estructura metálica resulta determinada por colisión electrón - borde de grano y no por colisión electrón-superficie rugosa como se pensaba a principios de los años 2000. En efecto, se ha informado la resistividad medida entre 4K y 300K, y el efecto Hall entre 4K y 50K, en muestras en las que el tamaño promedio de los granos y la rugosidad superficial son determinadas directamente vía mediciones independientes usando experimentos STM y TEM en cada muestra (ver [7], [8], [4], [5], [9]), donde el espesor y el tamaño promedio de los granos varían independientemente. El resultado de estas mediciones muestra que cuando las muestras de oro están compuestas de granos columnares, y cuando $d > t$ (donde d es el tamaño promedio de los granos y t el espesor de la muestra), la movilidad de Hall $\mu_H(4)$ a 4K aumenta linealmente con el espesor t . Sin embargo cuando $d < t$, $\mu_H(4)$ aumenta linealmente con el diámetro promedio de los granos d independientemente del espesor[8]. Al considerar argumentos de la teoría de movilidad de electrones en sólidos[10], esta dependencia lineal de μ_H con t o con d permite la identificación unívoca del mecanismo dominante de dispersión de electrones a 4 K, ya sea electrón-superficie rugosa, o electrón-borde de grano, respectivamente. Si los datos de resistividad son analizados usando la teoría MS, entonces las muestras con $d \sim 12nm$ presentan un aumento en resistividad a 4 K de dos órdenes de magnitud (figura 3 en [7]). Es entonces dudoso que un incremento en la resistividad del orden de un factor 100 pueda ser descrito por un formalismo basado en una teoría de perturbación a primer orden.

Por otro lado, el subestimar estos efectos ocupando argumentos teóricos ya condujo a errores garrafales por parte de la ITRS como se menciona en la referencia 12 de [11]³. Las estimaciones realizadas por la ITRS son eminentemente teóricas mientras que resultados experimentales donde se controle el tamaño de los granos y donde $d < \ell(300K)$ solo están disponibles en oro [3, 4, 5].

Adicionalmente el formalismo MS se ha extendido para ser usado en alambres delgados como se puede observar en [12, 13, 14, 15, 16, 17]. Como se verá a lo largo de este trabajo, la manera de describir los datos experimentales por medio de la teoría MS plantea interrogantes desde el punto de vista de la física que gobierna el fenómeno de la conducción eléctrica en este tipo de sistemas y en este rango de escalas, sobre todo considerando que para algunos ajustes se necesitan valores de $R \sim 0,4$, lo que parece ser contradictorio con la formulación partiendo desde una teoría perturbativa. Evidencia reciente[18] apunta a la falla de modelos semiclásicos para describir la resistividad de tungsteno policristalino, mas aún afirmando que "... métodos de primeros principios basados en funciones de Green representan una vía importante para el desarrollo de modelos más predictivos". Desde el punto de vista teórico, simulaciones recientes tipo Monte Carlo efectuadas para describir la conducción eléctrica en películas metálicas delgadas policristalinas, sugieren que la microestructura del borde de grano (no incluida en el modelo de MS) juega un papel importante y conduce a una conductividad que puede ser descrita en casos límite por modelos simples de atrapamiento,

³En esta referencia se destaca que mientras que la estimación original en 2002 del aumento de resistividad debido a defectos estructurales a 300 K es de un 30 a 55 %, tres años después en 2005 la misma estimación (de origen teórica) es de más de un 100 %, que en cifras corresponde una triplicación de la estimación original. (ver biblioteca de la ITRS, "International Technology Roadmap for Semiconductors", www.itrs.net/link)

localización o “Hopping”[19].

Intentar el cálculo del aumento de resistividad debido a la colisión electrón - borde de grano usando una formulación netamente cuántica que represente este fenómeno (acá denominada **teoría cuántica de transporte**) es de sumo interés por cuanto las dimensiones del problema tecnológico y teórico planteado por la utilización de IC se acercan a escalas en las cuales los efectos cuánticos son inevitablemente dominantes. Hay que recalcar que en este trabajo se exploran los resultados obtenibles a través de la formulación de Kubo[20], los que a su vez son comparados con la teoría MS basada en la BTE, que arroja resultados muy interesantes con respecto a la interpretación de los parámetros disponibles para ajustar los datos experimentales.

El contenido de cada capítulo de esta tesis es el siguiente:

- capítulo 1: se revisa el marco de referencia y aspectos comunes de la teoría de MS y la teoría cuántica de transporte, así como los datos de las muestras consideradas para contrastar las teorías con datos experimentales;
- capítulo 2: se revisa la teoría de MS y sus principales aspectos;
- capítulo 3: se presenta la formulación de la teoría cuántica de transporte;
- capítulo 4: se presenta una comparación de las teorías MS con la teoría cuántica de transporte;
- capítulo 5: se presentan la descripción de los datos experimentales por medio de las teorías MS y la teoría cuántica de transporte;
- capítulo 6: se presenta una discusión de los elementos más relevantes que se desprenden de la comparación entre la teoría clásica MS y la teoría cuántica;
- conclusiones: en este capítulo se presentan las conclusiones más importantes, resultado de esta tesis;
- apéndices: se presenta una deducción detallada de las fórmulas presentadas en el capítulo 3, la teoría cuántica de transporte.

Capítulo 1

Marco de referencia y elementos comunes.

En el presente capítulo se presentará el marco de referencia y los elementos comunes sobre los cuales se construyen tanto la teoría clásica como la teoría cuántica de transporte, así como las muestras con cuyos datos fueron utilizados para evaluar la capacidad predictiva de ambas teorías.

1.1. Muestra masiva o bulto.

En el contexto del presente trabajo, se denomina muestra masiva o bulto a una estructura metálica monocristalina idealizada, la que incluye impurezas/defectos puntuales aleatoriamente distribuidas e incluye fonones en la red. Las dimensiones de la muestra masiva son varios órdenes de magnitud superior a cualquier dimensión que caracterice a los portadores de carga que participan en la conducción, o bien corresponde a una película (no realizable) atómicamente lisa¹.

La muestra masiva o bulto no contiene bordes de grano, pero si cuenta con la misma concentración de impurezas, fonones y defectos puntuales que las muestras sometidas a estudio.

Esta definición sirve de referencia para cuantificar el aumento de resistividad provocado por la dispersión de electrones originados por el resto de los mecanismos de colisión que se incluirán en la teoría cuántica de transporte.

¹Desde el punto de vista semiclásico esta definición es equivalente a tener una película atómicamente lisa, mientras que desde el punto de vista cuántico esto no es estrictamente equivalente, pues la conductividad de una película metálica limitada por paredes lisas está determinada por una suma sobre estados cuyo momentum k_z (a lo largo del eje z normal a la película delgada) está cuantizado.

1.2. Camino libre medio en el bulto.

Desde un punto de vista clásico, los electrones (considerados en MS como simples “bolas de billar”) se mueven al interior de la estructura metálica encontrándose a intervalos de distancia promedio ℓ o *camino libre medio*, con procesos de dispersión de los portadores, producidos por impurezas, fonones o defectos puntuales de la estructura cristalina. Se excluyen, por lo tanto, la colisión electrón - borde de grano y la colisión electrón - superficie rugosa. En el marco de la ecuación de transporte de Boltzmann (o BTE por sus siglas en inglés), los mecanismos de dispersión se incluyen por medio de la *integral de colisión*[21]:

$$\left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{Col} = \int d^3k' \{ W(k', k) f_{k'} (1 - f_k) - W(k, k') f_k (1 - f_{k'}) \} \quad (1.1)$$

en donde f_k es la densidad de portadores con momentum $\hbar k$ ². En ciertos casos, esta integral puede reducirse a la forma[21]:

$$\left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{Col} = - \frac{f - f_0}{\tau} \quad (1.2)$$

en donde f_0 es la distribución de Fermi-Dirac y τ corresponde al *tiempo de relajación*, que representa el tiempo en el cual el sistema alcanza un estado de equilibrio f al conectar el campo eléctrico. Con esto en mente, el camino libre medio es el producto de este tiempo de relajación por la velocidad de Fermi:

$$\ell = v_F \tau \quad (1.3)$$

Por otro lado, desde el punto de vista de un formalismo de transporte cuántico, el camino libre medio se puede modelar al suponer que un portador de carga sufre disipación, en una distancia caracterizada por ℓ . En este sentido si la función de onda del portador es una onda plana de la forma e^{ikx} , el decaimiento desde el estado perturbado a la población en equilibrio que no contribuye a la conductividad en una distancia ℓ , se puede representar por una parte compleja del vector de onda k de la forma $k \rightarrow k + 1/2\ell$. Durante este trabajo se retorna a este argumento en varias ocasiones.

Como se puede ver, esta definición es útil pues a partir de la teoría cinética semiclásica y de la conexión cuántica a través de ℓ , se puede extraer una distancia común ℓ como parámetro de comparación.

En el marco de este trabajo ℓ incluye los mecanismos de dispersión en el bulto, esto es, colisión:

- electrón-impurezas/defectos puntuales;
- electrón-fonón.

Esta definición deja de lado los mecanismos de dispersión electrón-borde de grano y dispersión electrón-superficie rugosa, los que son incluidos de otra forma, tanto en la teoría MS como en la teoría cuántica de transporte.

²La interacción coulombiana entre los portadores (fermiones) no está considerada explícitamente.

1.3. Marco de referencia.

En el contexto del presente trabajo, se analizan tres estructuras metálicas: masiva, película delgada y alambre delgado, cuya definición más precisa se incluye más abajo. En cada una de estas estructuras se consideró la influencia del paso de los portadores de carga de una región con una orientación cristalina a otra región con una orientación cristalina distinta. Estas regiones se denominan **granos**. Estos granos pueden tener dimensiones desde unos pocos nanómetros hasta un par de cientos de nanómetros de diámetro aproximado, dependiendo del proceso de fabricación.

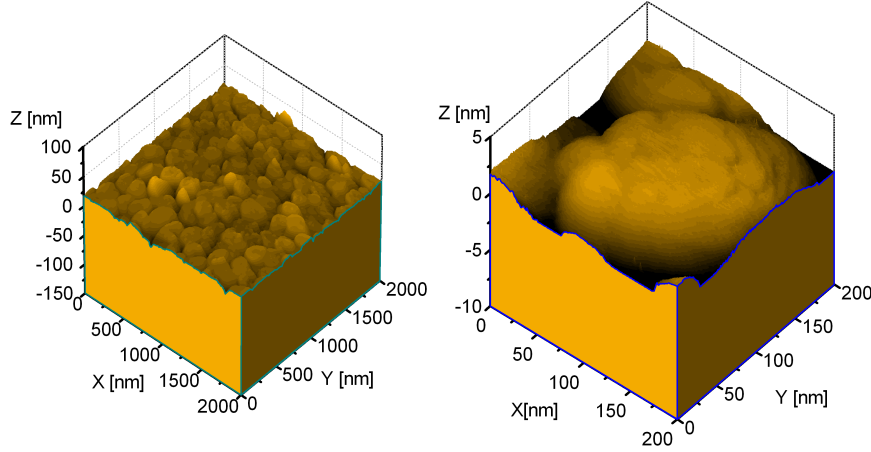


Figura 1.1: Representación tridimensional de los granos deducida desde imágenes obtenidas mediante un microscopio de efecto túnel sobre muestras de oro evaporadas sobre mica.

En la teoría de sólidos cristalinos, en ausencia de la influencia del borde de grano, los portadores de carga del material son caracterizados por un vector de onda, denominado vector de onda de Fermi \vec{k}_F pues es el vector de onda de los portadores de carga que participan efectivamente en el proceso de conducción.

Suponemos que el campo eléctrico externo \vec{E} que origina el proceso de conducción eléctrica está orientado en la dirección \hat{x} . Los portadores de carga avanzarán a lo largo de la muestra metálica, impulsados por la energía entregada por el campo eléctrico y atravesarán de un grano a otro, que en este caso se suponen de diámetro promedio d .

Los bordes de grano para ambas teorías (clásica y cuántica) están representados por un potencial constituido por una serie de deltas de Dirac, ubicados en cada uno de los bordes de grano, y como primera aproximación son planos uniformes equiespaciados, perpendiculares a \hat{x} :

$$V(x) = \sum_n \frac{\hbar^2}{2m} S \delta(x - nd) \quad (1.4)$$

Este potencial se conoce como potencial de Kronig-Penney (KP) que en la teoría de sólidos

cristalinos es usado para explicar la existencia de bandas debido a la estructura cristalina del sólido, pero que en este trabajo es usado para modelar los bordes de grano.

En la formulación de MS, se define R como la *reflectividad o coeficiente de reflexión de un borde de grano aislado*(ver figura 1.2).

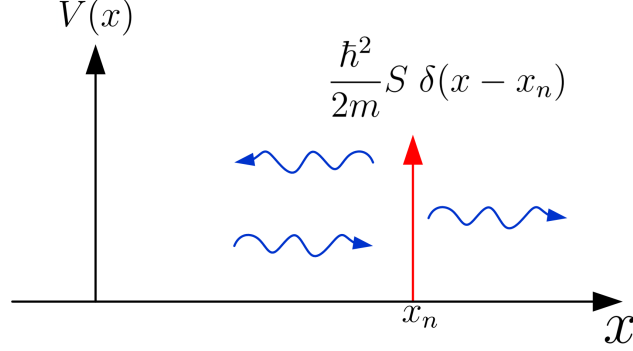


Figura 1.2: Potencial unidimensional de un borde de grano aislado que permite definir R , como el coeficiente de reflexión de un borde de grano.

Se encuentra que R está relacionado con S para electrones con energía cercana a la de Fermi, por:

$$S = 2k_F \sqrt{\frac{R}{1 - R}} \quad (1.5)$$

lo que permite comparar ambas teorías, aun cuando al considerar la reflectividad de un borde de grano se están despreciando los efectos del colectivo de bordes de grano como se verá más adelante.

Cuando el camino libre medio de los portadores que participan efectivamente en la conducción eléctrica ℓ es mayor o comparable al espesor de la muestra metálica t , se considera esta muestra como una *película delgada* o *TF* por sus siglas en inglés. En este trabajo el espesor de la película delgada de magnitud t se consideró medido en la dirección \hat{z} (Ver figura 1.3).

Cuando además el ancho de la muestra metálica es comparable al camino libre medio ℓ de los portadores que participan efectivamente en la conducción eléctrica, se considera esta muestra como un *alambre delgado* o *nano alambre*, o *TW* por sus siglas en inglés. En este caso el espesor del alambre delgado es en la dirección \hat{z} y tiene magnitud D_z , mientras que su ancho en la dirección \hat{y} tiene magnitud D_y (Ver figura 1.4).

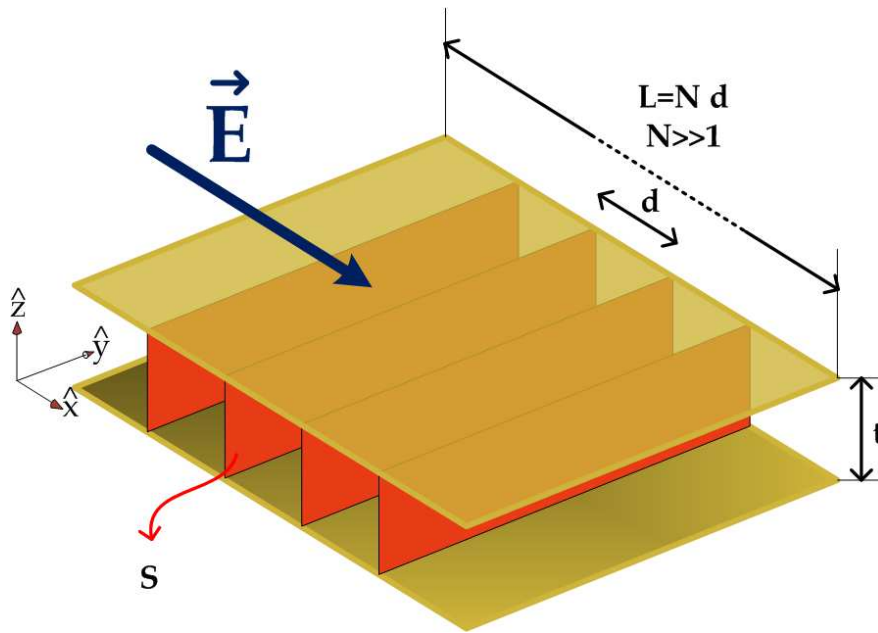


Figura 1.3: Modelo de una película delgada de alto t . Los bordes de grano son representados por deltas de Dirac distanciadas en promedio por una distancia d .

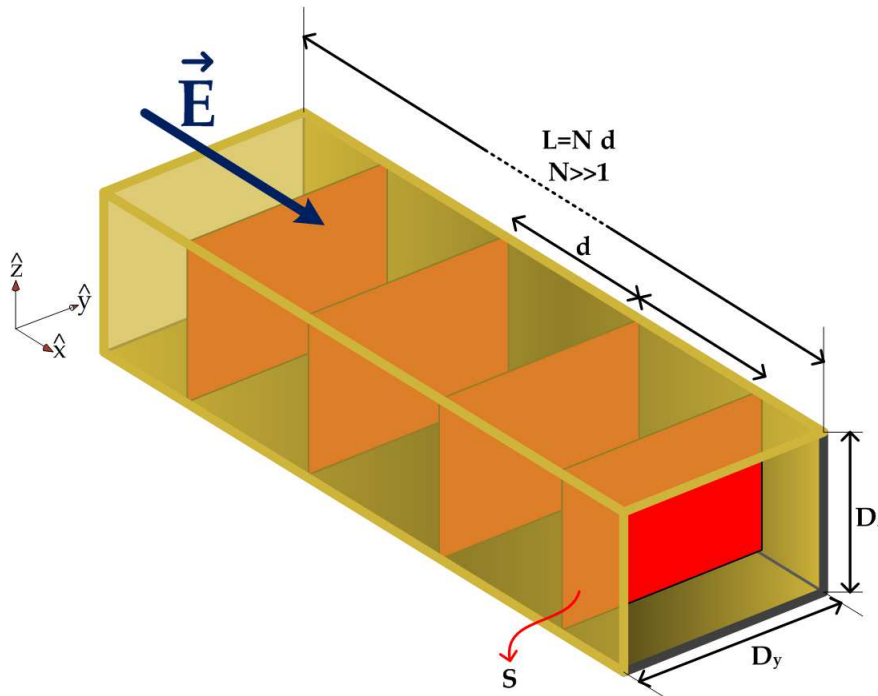


Figura 1.4: Modelo de un alambre delgado de ancho D_y y alto D_z . Los bordes de grano son representados por deltas de Dirac distanciadas en promedio por una distancia d .

1.4. Muestras consideradas.

Con el fin de contrastar las teorías MS y TQT, se consideraron cuatro muestras de oro, cuyos datos y ajustes para el modelo MS se encuentran en [7].

Muestra	t [nm]	d [nm]
S1	49	11.1
S2	109	12.4
S7	54	106
S8	96	159

Tabla 1.1: Muestras consideradas para contrastar ajustes de teorías MS y TQT.

Las muestras consideradas corresponden a los límites de espesor superior y tamaño promedio de los granos inferior o superior, al camino libre medio de los portadores a temperatura ambiente en oro 38[*nm*]. El criterio para escoger y analizar los datos de resistividad en S1, S2, S7 y S8, es el de utilizar muestras donde el espesor varía en un factor 2, y donde en S1 y S2 el mecanismo de dispersión dominante es el de electrón-borde de grano, mientras que en S7 y S8 el mecanismo de dispersión dominante es el de electrón superficie rugosa.

Capítulo 2

Teoría de Mayadas y Shatzkes (MS)

En este capítulo se presentan aspectos generales de la teoría semiclásica de Mayadas y Shatzkes, con el fin de compararla con la teoría cuántica de transporte.

2.1. Aspectos generales.

Formulada en 1970 por A. F. Mayadas y M. Shatzkes [1], describe el aumento en la resistividad de una película metálica delgada provocado simultáneamente por los mecanismos de dispersión electrón-superficie rugosa y dispersión electrón-borde de grano. En dicho trabajo, los autores se basan en las condiciones de borde inventadas por Fuchs y por Sondheimer[2] para incorporar el efecto de la colisión electrón superficie rugosa.

En general, la teoría MS utiliza como base la teoría cinética de gases para describir la modificación perturbativa de la función distribución de los portadores de carga que participan en la conducción eléctrica (fermiones) producida por el campo eléctrico \vec{E} y a partir de ahí se calcula la conductividad del gas electrónico.

2.2. Resultados

Inicialmente los autores plantean que el gas de electrones, responsables de la conducción eléctrica, obedece a una ecuación de transporte BTE, en la que se considera el carácter fermiónico de los portadores. La función de distribución de velocidades de los electrones es alterada tanto por los mecanismos de dispersión considerados como por los campos externos, planteándose una solución de tipo perturbativa a primer orden, es decir:

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) + \Phi(\vec{k}) \quad (2.1)$$

donde $f_0(\vec{k})$ corresponde a la función de distribución de Fermi-Dirac que caracteriza la

situación de equilibrio y $\Phi(\vec{k})$ representa la alteración de ésta, debido a la acción de un campo eléctrico (orientado a lo largo de \hat{x}).

En su teoría, los autores modelan los bordes de grano como un potencial constituido por una serie de *deltas de Dirac*, las que tienen una amplitud S_{ms} ¹, es decir:

$$V(x) = S_{ms} \sum_{n=1}^N \delta(x - x_n) \quad (2.2)$$

Dicho potencial se incluye como una perturbación para calcular la influencia de la colisión electrón borde de grano en los estados libres de los electrones en el metal cristalino. De acuerdo a esta expresión, el potencial utilizado para modelar los bordes de grano, es uniforme tanto en el eje \hat{y} como en el eje \hat{z} . Dichos bordes de grano están ubicados en posiciones x_i con $i = 1, \dots, N$ según el eje \hat{x} . Adicionalmente, los autores consideran que el tamaño de estos bordes de grano sigue una distribución gaussiana, caracterizada por una distancia promedio d y dispersión característica s_{ms} ².

Bajo el supuesto de que los mecanismos de dispersión provenientes de fuentes usuales (defectos puntuales, impurezas, fonones) están incluidos en un tiempo de relajación τ (conocida como *aproximación de tiempo de relajación*), la ecuación de transporte de Boltzmann adopta la siguiente forma:

$$v_z \frac{\partial \Phi}{\partial z} + eE v_x \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial \varepsilon} = \int P(\vec{k}, \vec{k}') [\Phi(\vec{k}) - \Phi(\vec{k}')] d^3 k' + \frac{\Phi(\vec{k})}{\tau} \quad (2.3)$$

en donde los términos de izquierda a derecha corresponden a diversos mecanismos que alteran la función de distribución de los portadores, a saber:

- gradiente en z el cual da cuenta de que el gas de electrones se encuentra confinado entre placas paralelas ubicadas en $z = 0$ y $z = t$; para resolver este término se consideran condiciones de borde apropiadas que describen la colisión de los electrones con las superficies rugosas;
- el efecto del campo eléctrico externo;
- la integral de colisión que incorpora el efecto del potencial de KP, donde $P(\vec{k}, \vec{k}')$ representa la probabilidad de transición por unidad de tiempo de un electrón desde un estado representado por un vector de onda \vec{k} a uno representado por \vec{k}' debido a la influencia del mecanismo de colisión electrón - borde de grano;
- el término que incluye el tiempo de relajación τ que incorpora el efecto de otros mecanismos de dispersión (electrón-impurezas, electrón-defectos puntuales y electrón-fonón) usando la regla de Matthiessen.

Para calcular el término $P(\vec{k}, \vec{k}')$ se considera la regla de oro de Fermi aplicada a los estados libres de los electrones del tipo $\psi_{\vec{k}} = \Omega^{-1} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ donde $\Omega \equiv L_x L_y L_z$ es el volumen de

¹La amplitud usada en Mayadas y Shatzkes difiere en un factor $\frac{\hbar^2}{2m}$ de la usada en la teoría cuántica propuesta. Para mantener la coherencia con el trabajo original de MS se llamó a la amplitud original S_{ms}

²La dispersión de la variable d está descrita por MS con unidades de distancia. En el caso de la teoría cuántica de transporte se escogió que la dispersión fuese porcentual es decir $s_{ms} = ds$.

la muestra. Con esto se pueden calcular los elementos de matriz $|\langle \vec{k} | V | \vec{k}' \rangle|^2$, promediarlos usando una distribución gaussiana para los x_n , y así encontrar que (k_t corresponde al vector paralelo al plano de interfaz entre granos es decir YZ):

$$P(\vec{k}, \vec{k}') = F(|k_x|) \delta(k_t - k'_t) \delta(k_x + k'_x) \quad (2.4)$$

$$F(|k_x|) = \frac{\alpha k_F}{2\tau |k_x|} \frac{1 - e^{-4k_x^2 s_{ms}^2}}{1 + e^{-4k_x^2 s_{ms}^2} - 2e^{-2k_x^2 s_{ms}^2} \cos(2k_x d)} \quad (2.5)$$

$$\alpha = \frac{m S_{ms}^2}{\hbar^3 d k_F} 2\tau = \frac{\ell R}{d(1-R)} \quad (2.6)$$

La condición de frontera impuesta a la función distribución es tal que en $z = 0$ la cantidad de electrones que es reflejada especularmente desde dicha superficie, con $v_z > 0$, es una fracción p_0 de la cantidad que llega a ella con $-v_z < 0$. Análogamente, en $z = t$, la cantidad de electrones que es reflejada especularmente desde la superficie, con $v_z < 0$, es una fracción p_t de la que llega a ella con $-v_z > 0$. Una fracción $(1 - p)$ de los electrones que llegan a las superficies pertenecientes a $\phi(k)$ antes de la colisión con las superficies, son transferidos a la función de distribución del equilibrio f_0 después de la colisión, puesto que se suponen reflejados de manera difusa³. Los autores entonces plantean condiciones de borde para la función Φ representada por Φ^\pm que describe la función con $v_z > 0$ o $v_z < 0$ respectivamente:

$$\Phi^+(v_z, 0) = p_0 \Phi^-(-v_z, 0) \text{ con } v_z > 0, \quad (2.7)$$

$$\Phi^-(v_z, t) = p_t \Phi^+(-v_z, t) \text{ con } v_z < 0, \quad (2.8)$$

En la figura 2.1 los granos (de tipo columna) se observan como regiones de tonalidad verde. Las transiciones de un grano a otro están ubicadas en puntos x_i , $i = 1..N$, las cuales son modeladas como barreras de potencial tipo *delta de Dirac* de amplitud S_{ms} . Adicionalmente se establecen reflectividades p_t en la cara superior y p_0 en la cara inferior, cantidad que representa la fracción de electrones que son reflejados especularmente al encontrar la superficie en cuestión.

Las expresiones finales para calcular la conductividad σ en el modelo de Mayadas y Shatzkes son:

$$\begin{aligned} \frac{\sigma}{\sigma_0} = & \frac{\sigma_G}{\sigma_0} - \frac{3}{\pi t k_F} \int_0^1 \int_0^1 \frac{v(1-v^2)\zeta^2}{\left(\zeta + \frac{\ell R}{d(1-R)} F_{MS}(d, \zeta, s_{ms})\right)^2} \times \\ & \times \frac{(2 - p_0 - p_t + (p_0 + p_t)E(t, u, v))(1 - E(t, u, v))}{(1 - p_0 p_t E(t, u, v)^2)} dudv \end{aligned} \quad (2.9)$$

³Para mayor detalle véase las referencias [2],[21],[22]

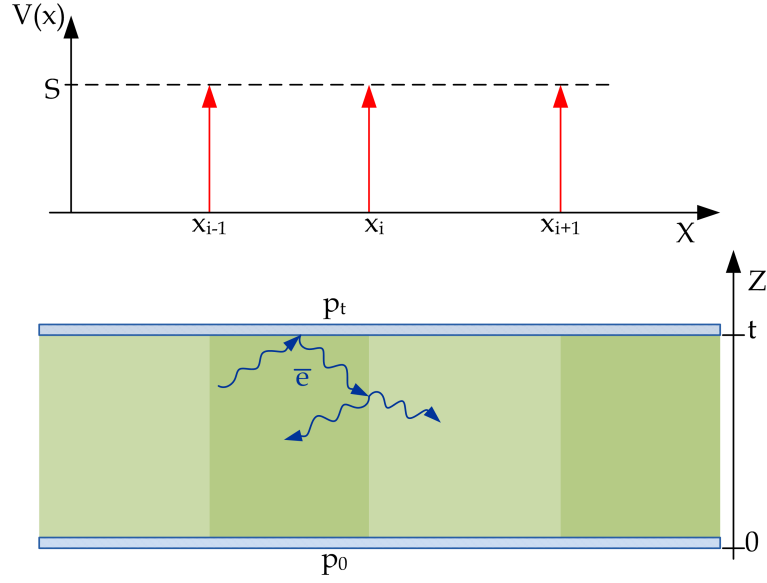


Figura 2.1: Representación de los bordes de grano en una película metálica delgada de reflectividades p_0 y p_t para describir la rugosidad superficial, de acuerdo al modelo de Mayadas y Shatzkes. En la parte superior se muestra la secuencia de deltas de Dirac de amplitud S_{ms} , que representan los bordes de grano.

donde

$$\zeta = \sqrt{(1 - u^2)(1 - v^2)} \quad (2.10)$$

$$E(t, u, v) = \exp\left(-\frac{tk_F(\zeta + \frac{\ell}{d}\frac{R}{1-R}F_{MS}(d, \zeta, s_{ms}))}{u\zeta}\right) \quad (2.11)$$

$$F_{MS}(d, \zeta, s_{ms}) = \frac{1 - e^{(-4\zeta^2 s_{ms}^2 k_F^2)}}{1 - 2e^{(-2\zeta^2 s_{ms}^2 k_F^2)} \cos(2\zeta d k_F) + e^{(-4\zeta^2 s_{ms}^2 k_F^2)}} \quad (2.12)$$

$$\frac{\sigma_G}{\sigma_0} = 3 \int_0^1 \frac{u^3}{u + \frac{\ell}{d}\frac{R}{1-R}F_{MS}(d, u, s_{ms})} du \quad (2.13)$$

Aquí σ_0 representa la conductividad del bulto, y σ_G representa la conductividad de una muestra masiva que incluye bordes de grano pero excluye superficies rugosas.

2.3. Resumen

En resumen, los aspectos principales de la teoría de MS son:

- se basa en la ecuación de transporte de Boltzmann;
- describe el cambio de la función de distribución fermiónica como una perturbación;
- la influencia de la superficie rugosa se calcula imponiendo condiciones de borde a la perturbación de la función de distribución del equilibrio;

- la influencia de la dispersión electrón-borde de grano se calcula por medio de la integral de colisión de Boltzmann. Para esto, los autores calculan los elementos de matriz del Hamiltoniano perturbado entre ondas planas, por medio de la regla de oro de Fermi como una perturbación aplicada a los portadores de carga usando el potencial de KP ;
- puesto que la influencia de los granos se calcula usando una teoría de perturbación a primer orden, se supone que el efecto de la colisión electrón borde de grano es pequeño comparado con otros mecanismos de colisión electrónica;
- el resto de los mecanismos de colisión (electrón-fonón, electrón-impurezas/defectos puntuales) se incorporan usando la aproximación de tiempo de relajación y la regla de Matthiessen;
- como consecuencia de la incorporación de la colisión electrón borde de grano por medio de la perturbación respecto de estados de los electrones libres, se omite la probabilidad de transmisión del electrón a través de granos consecutivos.

2.4. Objeciones a la teoría MS.

Quizás la crítica más severa que se le puede hacer a la teoría MS es que no parece ser consistente con el teorema de Bloch.

Por un lado, la densidad de carga asociada a las soluciones de Bloch de la ecuación de Schrödinger, que describen un electrón en un potencial periódico $V_0(\vec{r}) = V_0(\vec{r} + \vec{\rho})$ son conocidas por exhibir la periodicidad $\vec{\rho}$ del potencial de red $V_0(\vec{r})$, y por lo tanto se extienden por todo el cristal. Por otro lado el formalismo MS incluye el efecto de *bordes de grano columnares* por medio de otro *potencial periódico constituido por una serie de deltas de Dirac equiespaciadas*.

MS calcula la conductividad de este cristal conteniendo un arreglo periódico de bordes de grano, asumiendo que una fracción $0 < R < 1$ de los electrones (representados por ondas planas) que colisionan con uno de estos bordes de grano es parcialmente reflejado. Debido a esto se asume que los electrones que colisionan con bordes de grano individuales y distribuidos uniformemente, son parcialmente reflejados; pero sin embargo los electrones que colisionan con iones individuales y distribuidos uniformemente - que constituyen la red cristalina - no experimentan esta reflexión.

La clave para dilucidar esta confusión y dilucidar la física subyacente responsable del aumento de resistividad (por sobre la de la muestra masiva) inducida por bordes de grano, reside en percatarse de que los estados disponibles del potencial periódico que representan granos equi-espaciados están extendidos por el cristal, y por lo tanto el aumento en la resistividad proviene principalmente de que los granos no están equiespaciados sino que aleatoriamente distribuidos; consecuentemente, *la transmisión de electrones a través de granos desordenados debe jugar un rol central en la teoría*.

Dicho de otra forma, en presencia de granos equi-espaciados, la periodicidad del potencial determina que los estados propios del Hamiltoniano sean ondas de Bloch extendidas por todo el cristal, que por lo tanto no ofrecen resistencia alguna al transporte. Por lo tanto, el

aumento de resistividad proviene de la ruptura de la invariancia traslacional inducida por el desorden correspondiente a una distribución aleatoria en el tamaño de los granos.

Desde el trabajo de Anderson y otros ([23], [24]), se sabe que las soluciones de la ecuación de Schrödinger en un sistema infinito sometido a potencial unidimensional que varía aleatoriamente, no son extendidas si no que localizadas. En términos de la función de onda que describe los portadores de carga, se puede ver en la figura 2.2 lo que se entiende por función de onda localizada (a), débilmente localizada (b) y deslocalizada (c) siendo ésta última la usada como punto de partida por el planteamiento de MS en su teoría.

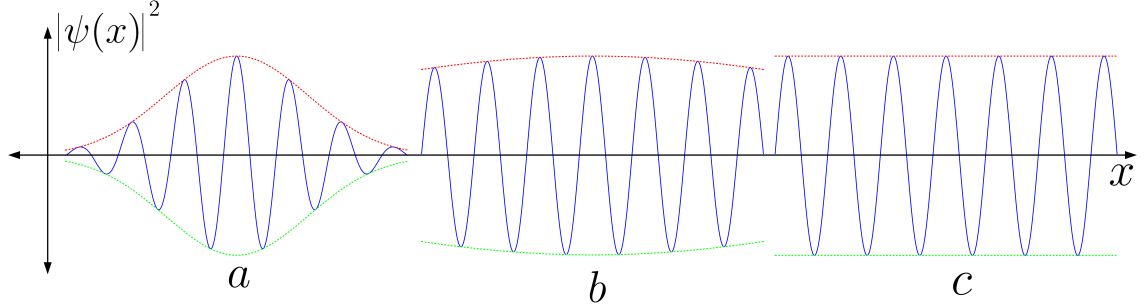


Figura 2.2: Localización de la función de onda: función de onda (a) localizada, (b) débilmente localizada y (c) deslocalizada.

En palabras de Anderson, “... a densidades suficientemente bajas ... el transporte no tiene lugar; las funciones de onda exactas del problema están localizadas en pequeñas regiones del espacio.”[23]. Mas aún, y citando el capítulo 2 de la referencia [25] (página 7), Thouless plantea que “... En un potencial unidimensional débilmente desordenado, todos los estados están localizados.”. El efecto de dichos estados localizados en la resistencia de un alambre metálico a muy bajas temperaturas, en palabras de Thouless, lleva a que [25] “... la resistencia debiese crecer exponencialmente con la distancia, en vez de linealmente”[24].

En el modelo MS el rol del desorden es mínimo, debido a que la probabilidad de que los electrones se transmitan a través de bordes de grano sucesivos (desordenados) es enteramente considerada desde los estados libres y luego promediadas sobre las posiciones aleatorias de los bordes de grano, por lo que su interferencia es despreciada y por lo tanto la influencia colectiva del desorden posicional de los bordes de grano es despreciable.

En el modelo cuántico, la transmisión a través de sucesivos bordes de grano, juega un rol central por cuanto modula los estados de Bloch disponibles desde el potencial de KP, con una atenuación que decrece exponencialmente con ℓ , como se verá más adelante.

Capítulo 3

Teoría cuántica de transporte.

En este capítulo se presenta la teoría cuántica de transporte. Se entregan los aspectos más relevantes de la teoría, dejando los cálculos detallados para los apéndices.

3.1. Formalismo de Kubo.

Para comenzar, se considera como punto de partida la formulación de Kubo para calcular la respuesta lineal de un sistema sometido a un campo eléctrico externo, mediante la función de Green $G(\vec{r}, \vec{r}'; E = \varepsilon_F)$, en régimen permanente [20], que en una forma simplificada se puede escribir ([26],[27]):

$$\sigma = -\frac{2e^2\hbar^3}{\pi m^2\Omega} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \operatorname{Im}\{\partial_x G(\vec{r}, \vec{r}')\} \operatorname{Im}\{\partial_{x'} G(\vec{r}', \vec{r})\} \quad (3.1)$$

En esta expresión, Ω es el volumen de la muestra y la función de Green G contiene los efectos de los mecanismos de colisión considerados mediante un Hamiltoniano apropiado y resolviendo ecuaciones de Dyson-Schwinger. Cabe notar que para calcular la función de Green se ocupa la solución del problema de Schrödinger para el sistema *en ausencia de la perturbación externa*, esto es sin el campo eléctrico externo.

3.2. Conductividad de una muestra masiva o “grosso”: σ_0 .

Como primer elemento se usa la fórmula de Kubo 3.1, para calcular la conductividad de un monocristal conductor infinito descrito como una muestra masiva o “grosso”, sin bordes de grano, a fin de usarla como referencia para el cálculo de la conductividad debido a los diferentes mecanismos considerados.

Para la conductividad del grosso, los mecanismos de colisión considerados son:

- electrón-fonón;
- electrón-impurezas/defectos puntuales;

Luego se plantea la función de Green del electrón libre G_0 :

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{2m}{4\pi\hbar^2} \frac{e^{i\tilde{k}_F|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (3.2)$$

En esta expresión se puede introducir una renormalización para $k_F \leftrightarrow \tilde{k}_F$ que incluya los mecanismos antes mencionados a través de la regla de Matthiessen, que en el marco de la aproximación de tiempo de relajación, permite sumar los mecanismos de dispersión desde una teoría semiclásica¹. Luego de realizar la integración de la ecuación 3.1, la conductividad de una muestra cristalina en ausencia de bordes de grano σ_0 es:

$$\sigma_0 = \frac{e^2}{6\pi^2\hbar} \frac{(\text{Re } \tilde{k}_F)^2}{\text{Im } \tilde{k}_F} \quad (3.3)$$

Esta expresión coincide con la conductividad de Sommerfeld[21]:

$$\sigma_0 = \frac{e^2 k_F^2}{3\pi^2\hbar} \ell \quad (3.4)$$

si se identifican las partes real e imaginaria de \tilde{k}_F con:

$$\tilde{k}_F = k_F + i\frac{1}{2\ell} \quad (3.5)$$

donde k_F corresponde al valor observado del vector de onda de Fermi, y ℓ corresponde al *camino libre medio total de los portadores en ausencia de bordes de grano y de superficies rugosas*². Este punto se ilustra en la figura 3.1.

El procedimiento por el cual a una temperatura dada y para cada muestra se le asigna un camino libre medio ℓ y su relación con el resto de las escalas de distancia, se detallará más adelante en el capítulo 4.

3.3. Potencial KP, función de onda y bandas.

Ahora que se tiene la conductividad de una muestra cristalina σ_0 en ausencia de los mecanismos de colisión electrón-superficie rugosa y electrón-borde de grano, se procede a

¹El procedimiento es equivalente a renormalizar las autoenergías de la función de Green del sistema afectado por mecanismos de dispersión disipativos pero con la ventaja de poder aplicar directamente la regla de Matthiessen, para incluir los mecanismos de scattering más triviales.

²En términos prácticos o experimentales, el camino libre medio en una muestra masiva contiene bordes de grano, pero el diámetro promedio de los granos puede ser un orden de magnitud superior al camino libre medio de los portadores a temperatura ambiente, volviendo despreciable el efecto de la dispersión electrón borde de grano.

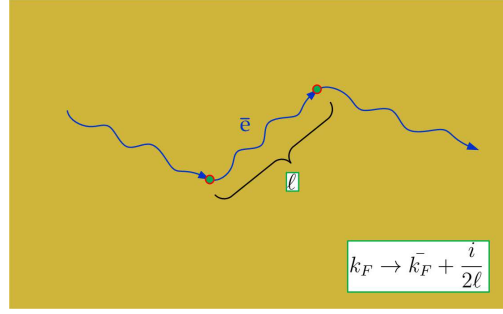


Figura 3.1: Conexión de la renormalización del vector de onda de Fermi $k_F \leftrightarrow \tilde{k}_F$ con el camino libre medio ℓ .

calcular la conductividad de una muestra cruzada por bordes de grano. Para esto es natural estudiar la función de onda del problema de Krönig-Penney.

Para describir la dispersión electrón borde de grano como se vio anteriormente, se utiliza una serie de deltas de Dirac para modelar el potencial que describe los bordes de grano en la estructura³. Inicialmente la distancia entre bordes de grano es constante de valor d . Como el problema que se quiere resolver es en régimen permanente, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo tiene la forma:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}} + V(\vec{r}) \right) \Psi(x, y, z) = \varepsilon_F \Psi(x, y, z) \quad (3.6)$$

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{\hbar^2}{2m} S \delta(x - x_n) \quad x_n - x_{n-1} = d \quad (3.7)$$

Utilizando separación de variables para la función de onda dependiente de x :

$$\Psi(x, y, z) = \phi(x) f(y, z) \quad (3.8)$$

Como consecuencia de la periodicidad del potencial en x , se puede aplicar el teorema de Bloch, es decir que la función de onda en la dirección \hat{x} cumple con una periodicidad dada por d más un cambio de fase que se denomina *número de Bloch* ξ . Al suponer que la función de onda en x , se puede construir como una serie de funciones cuyo dominio es un grano particular, además de usar el teorema de Floquet - Bloch y las condiciones de borde en la interfaz de cada borde de grano:

$$\phi(x) = \sum_m \phi_m(x) \quad (3.9)$$

$$\phi(x) \sim e^{\xi x} u(x) \quad (3.10)$$

$$u(x + d) = u(x) \quad (3.11)$$

$$\phi(x_n) \text{ continua} \quad (3.12)$$

$$\Delta \phi'(x_n) = S \phi(x_n) \quad (3.13)$$

³Como se hizo notar en el capítulo de la teoría MS, la amplitud de la delta usada por los autores difiere de la actual de tal forma que $S_{ms} = \frac{\hbar^2}{2m} S$

este planteamiento permite encontrar la función de onda en la dirección \hat{x} :

$$\phi(x) = \sum_m \theta_m(x) e^{im\xi} u(x - md) \quad (3.14)$$

$$u(x) = \sin(k_x(x - d)) + e^{i\xi} \sin(k_x x) \quad (3.15)$$

donde $\theta_m(x)$ vale 1 si x esta entre md y $(m + 1)d$, y 0 si no. De estas relaciones se puede encontrar que:

$$\cos \xi = \cos(k_x d) + \frac{S}{2k_x} \sin(k_x d) \quad (3.16)$$

relación conocida en el contexto de la física de un sólido cristalino, pero en este caso es consecuencia de la periodicidad del potencial que modela los bordes de grano, y que por sus características presenta una simetría traslacional. Si el lado derecho es mayor que uno para algún valor de $k_x d$, necesariamente ξ es complejo, lo que trae como consecuencia que la función de onda en la dirección \hat{x} decaea exponencialmente. Es decir, en aquellas regiones en que la función de Krönig-Penney $f_{KP}(\tilde{S} = Sd/2; v = k_x d)$:

$$f_{KP}(\tilde{S}, v) = \cos(v) + \tilde{S} \frac{\sin(v)}{v} \quad (3.17)$$

es mayor que uno, corresponde a aquellas regiones en las cuales el portador de carga representado por $\phi(x)$ no se propaga; a estas zonas de $k_x d$ se le llamarán *bandas prohibidas*. Por el contrario en aquellas regiones en que f_{KP} es menor que uno corresponde a estados en los cuales el portador de carga se propaga indefinidamente por la estructura periódica; estas regiones de $k_x d$ son conocidas como *bandas permitidas*. Se sabe que la función de Kronig Penney pasa por ± 1 en $k_x d = n\pi$ por lo que el número aproximado de bandas es $n_{bandas} \sim k_F d / \pi$.

Las bandas permitidas se pueden observar en los figuras 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5.

Como consecuencia de la creación de bandas permitidas/prohibidas para la componente del vector de onda k_x , la esfera de Fermi disponible para integrar los estados que conducen en el formalismo de Kubo, se ve limitada a aquellos estados permitidos por el problema de KP. De lo contrario se estarían sumando estados que en la práctica representan ondas que decaen exponencialmente con la distancia en una escala representada por $1/k_F$, que en este caso es inferior a 1 nm para los metales considerados (Au, Cu, Al). La forma de considerar este elemento en el cálculo final se expondrá en más detalle en el capítulo 4.

3.4. Incorporación de desorden posicional de los bordes de grano.

Con el fin de incorporar el desorden posicional de los bordes de grano, se adoptó el enfoque de un modulador en los estados disponibles para la conducción [28], es decir:

$$\sigma = (cte) \int f_{Kubo}(k) T_N(k_x, R; d, s) dk_{\perp} \quad (3.18)$$

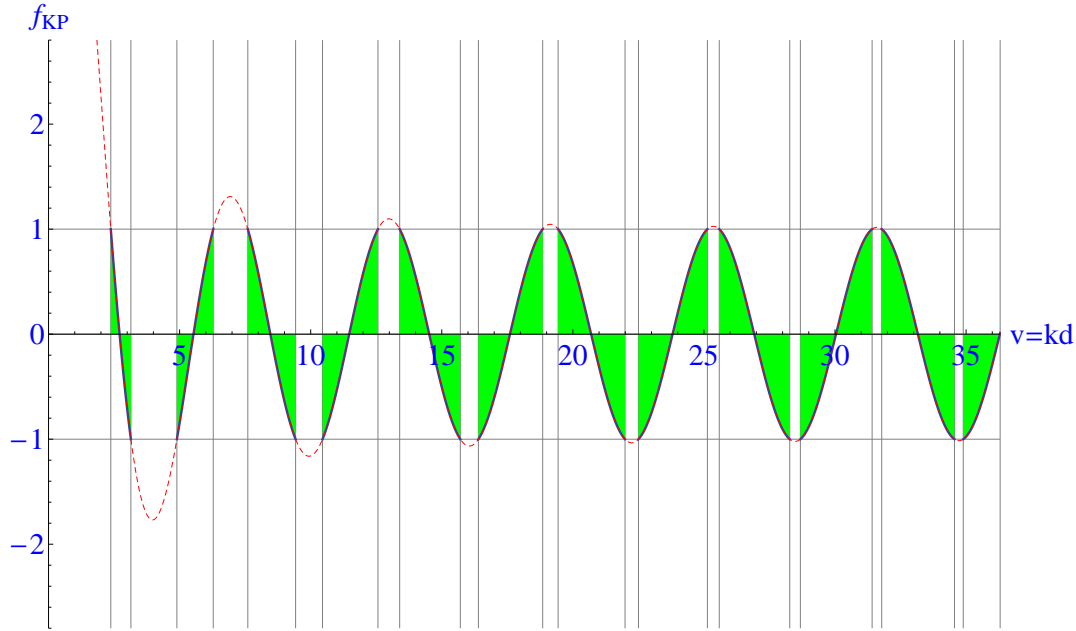


Figura 3.2: Función f_{KP} para $d = 3nm$ y $R = 0,0256$. Las regiones en verde corresponden a las bandas permitidas del problema KP, y en línea segmentada roja, el valor de la función de KP.

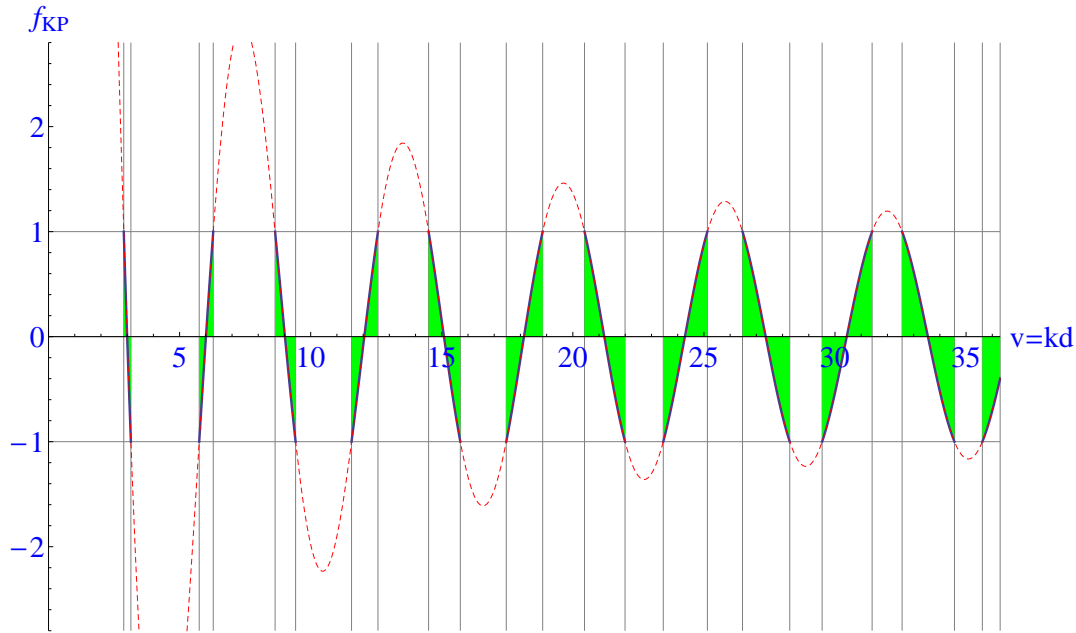


Figura 3.3: Función f_{KP} para $d = 3nm$ y $R = 0,25$.

donde $T_N(k_x, R; d, s)$ representa la probabilidad de que un portador con vector de onda k_x atraviese N barreras consecutivas de reflectividad individual R , distanciadas en promedio por d y cuya distribución es una gaussiana con dispersión s . En esta ecuación f_{kubo} es la función a integrar en la expresión de conductividad dada por el formalismo de Kubo y cte es la constante que acompaña la integral o suma dependiendo del sistema considerado (muestra masiva, TF, o TW).

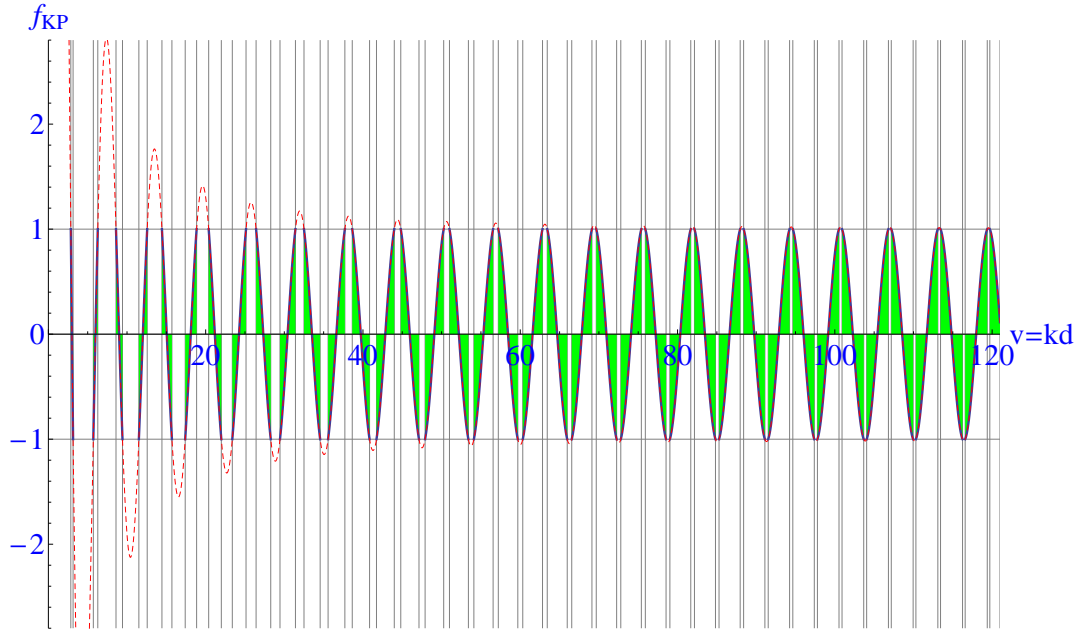


Figura 3.4: Función f_{KP} para $d = 10nm$ y $R = 0,0256$.

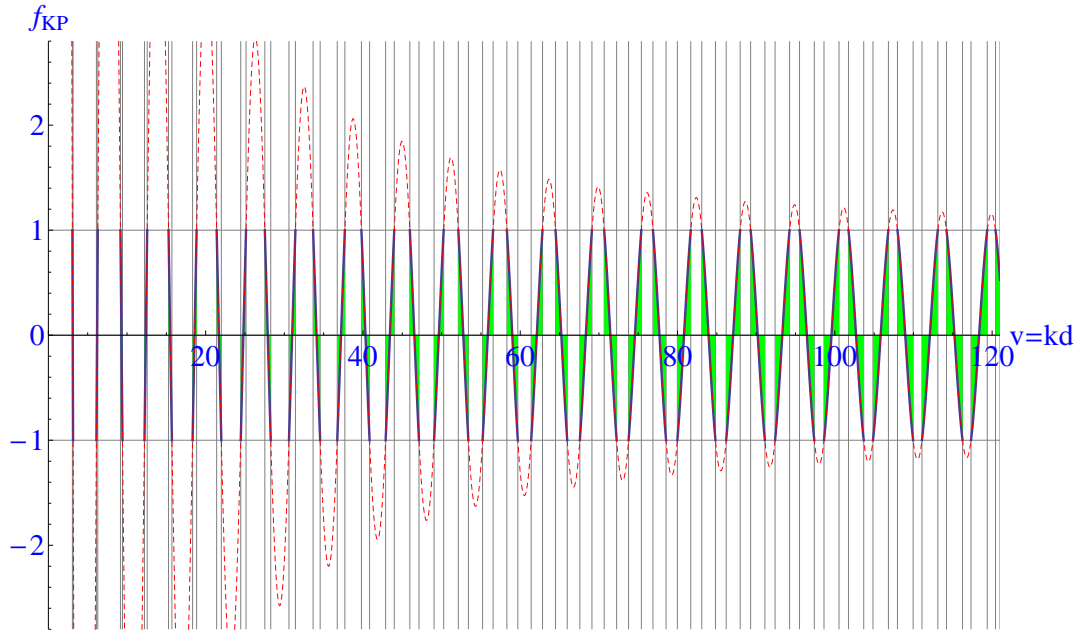


Figura 3.5: Función f_{KP} para $d = 10nm$ y $R = 0,25$.

3.4.1. Matriz de transferencia.

Para calcular el coeficiente de transmisión, se utilizó la función de onda que representa a un portador de carga en la ecuación de Schrödinger, que atraviesa una secuencia de N bordes de grano ubicados en $x_n = nd + \Delta_n$. Aquí Δ_n es una variable aleatoria Gaussiana de media 0 y varianza sd , es decir $\Delta_n \sim \mathcal{N}(0, sd)$. Al aplicar las condiciones de borde en la interfaz de un grano se puede encontrar la matriz de transferencia que relaciona las funciones de onda antes de la interfaz $\phi_{n-1}(x)$, con la funciones de onda después de la interfaz $\phi_n(x)$. Si éstas

funciones de onda son estados de Bloch (libres en el cristal) pueden ser representados por coeficientes complejos que multiplican las autofunciones del estilo $e^{\pm ikx}$. Los coeficientes de dichas funciones de onda se relacionan entre sí mediante la matriz de transferencia Q_n (para más detalles ver apéndice E):

$$Q_n = \begin{pmatrix} 1 + i\frac{S}{2k} & i\frac{S}{2k}e^{-2ikx_n} \\ -i\frac{S}{2k}e^{-2ikx_n} & 1 - i\frac{S}{2k} \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

Si esta matriz se promedia usando la distribución Gaussiana para Δ_n , se obtiene:

$$\langle Q_n \rangle = \begin{pmatrix} 1 + i\frac{S}{2k} & i\frac{S}{2k}e^{-2iknd}e^{-2k^2d^2s^2} \\ -i\frac{S}{2k}e^{2iknd}e^{-2k^2d^2s^2} & 1 - i\frac{S}{2k} \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

Si M representa la multiplicación de las N matrices de transferencia

$$M = Q_N Q_{N-1} \dots Q_1 \quad (3.21)$$

donde además $\det(Q_n) = 1$, el coeficiente de transmisión del promedio de las barreras se puede estimar por:

$$\langle T_N(k, R) \rangle \cong \frac{1}{|\langle M_{22} \rangle|^2} \quad (3.22)$$

$$\langle M \rangle = \prod_n^N \langle Q_n \rangle \quad (3.23)$$

Para cada película, se cuenta con medidas para d y s , lo que permite calcular para cada conjunto de valores N , k y R , el resultado del coeficiente de transmisión mediante la multiplicación de matrices $\langle Q_n \rangle$.

3.4.2. Validez de la matriz de transferencia.

Un punto importante es que la matriz de transferencia obtenida en 3.20, supone que las matrices están ordenadas, además de aproximar el promedio de la división por la división del promedio. Si la distribución de la posición de los bordes de grano es una Gaussiana, cabe la posibilidad no nula de que dos posiciones de bordes de grano se crucen entre si. Esta probabilidad P_d se maximiza cuando ambos bordes de grano se encuentran en la mitad de un grano de tamaño d . Esta probabilidad se puede calcular para varios valores de s , lo que para la muestra de mayor dispersión porcentual S1, donde $s = 0,48$ la probabilidad de cruce llega aproximadamente al 2.5 %. Un resumen de la evaluación de esta probabilidad P_d para se puede observar en la tabla 3.1.

Como resultado de este cálculo, se puede concluir que la probabilidad del cruce de dos bordes de grano - desde el punto de vista de la distribución estadística de los mismos - es pequeña, pero no completamente despreciable. Por otro lado, la evaluación del error cometido

s	P_d [%]
0,25	0,052
0,30	0,23
0,35	0,58
0,40	1,12
0,45	1,78
0,50	2,51

Tabla 3.1: Probabilidad de cruce de bordes de grano.

en la aproximación supuesta en 3.23, está por constatar que una vez establecidos los parámetros necesarios para ajustar los datos experimentales.

Para estimar estos elementos se efectuaron simulaciones numéricas o realizaciones sucesivas del sistema en cuestión, para posteriormente promediar el coeficiente de transmisión del sistema simulado, y compararlo con el resultado analítico planteado. Los resultados de estas simulaciones se entregan en el capítulo de “Implementación de teoría cuántica de transporte”.

3.4.3. Numero de barreras consideradas.

Si se ocupa la multiplicación de matrices para calcular el coeficiente de transmisión, el resultado es que dicho valor disminuye exponencialmente con el número de barreras consideradas. Un valor típico de T para 10^5 barreras (largo típico de una muestra para $d \sim 10nm$) puede llegar fácilmente a 10^{-10^5} lo que para todos los efectos prácticos es cero⁴. Esto significa que si uno intenta calcular la conductividad de una estructura desordenada sólo se obtienen estados localizados producto del desorden y de los estados que interfieren destructivamente entre sí, efecto conocido como *localización de Anderson*. Esto evidentemente constituye una contradicción con el hecho de que las estructuras metálicas efectivamente conducen.

La clave para dilucidar esta aparente contradicción es que en realidad al suponer que los portadores interfieren coherentemente entre sí, se necesita que el *número de barreras sea proporcional al camino libre medio*, por cuanto pasado un camino libre medio la amplitud de probabilidad que representa a los portadores disminuye creando una interferencia que no es coherente. En este sentido se planteó inicialmente que:

$$N = \text{int} \left(\frac{\ell}{d} \right) \quad (3.24)$$

donde $\text{int}(x)$ corresponde a la parte entera de x .

Desde un punto de vista pictórico la situación descrita corresponde a dos trayectorias del portador de carga (ver figura 3.6):

⁴Los valores presentados de coeficiente de transmisión, corresponde al cálculo considerando $R \sim 0,1$ y $s_{ms} \sim 0,1d$ o bien $s \sim 0,1$. Si uno quisiera obtener valores del orden de 0,1 para T , el valor necesario de R es $R \sim 10^{-5}$ o bien que s sea $s \sim 0,1\%$, lo que en la práctica corresponde a que “no hay bordes de grano” o bien están “completamente ordenados”, respectivamente

- $\ell \sim 1nm$: esta situación corresponde al caso en el que un electrón enfrenta con mucho mayor frecuencia la interacción con fonones, impurezas o defectos puntuales (trayectoria A-A');
- $\ell \gg 1nm$: esta situación corresponde al caso en el que un electrón enfrenta con mucho mayor frecuencia la colisión con bordes de grano (trayectoria B-B');

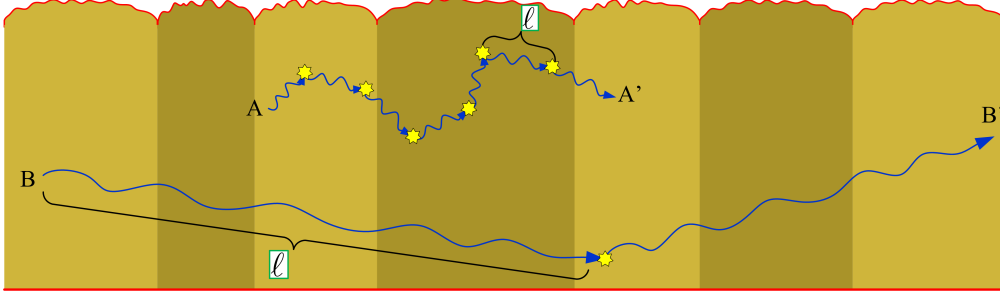


Figura 3.6: Comparación de trayectorias como función del camino libre medio del grueso ℓ .

Este enfoque introduce ruido en la dependencia con ℓ de la conductividad, registrándose “saltos” en distancias de d nanómetros. En efecto el ruido que incorpora esta forma de abordar el desorden se puede observar (para varios valores de R , ℓ , y para $k = k_F$) en las figuras 3.7 y 3.8 (ver datos de muestras en 3.2).

Muestra	t [nm]	d [nm]	s
S1	49	11.1	0.477
S2	109	12.4	0.427
S7	54	106	0.406
S8	96	159	0.258

Tabla 3.2: Datos de muestras consideradas para el análisis de la inclusión del desorden.

3.4.4. Representación analítica del coeficiente de transmisión.

Para eliminar el ruido introducido por la multiplicación de un número entero de matrices, y poder así rescatar el fenómeno físico subyacente, conviene recordar que las autofunciones de un Hamiltoniano de un sistema unidimensional infinito que contiene desorden son localizadas [23]. En un alambre unidimensional esta localización conduce a una resistencia que crece exponencialmente con la distancia durante la cual se mantiene la coherencia de los portadores[24]. Por lo tanto, la conductividad σ decrece exponencialmente con el camino libre medio ℓ , que es la distancia sobre la cual la función de onda que representa el portador de carga mantiene su coherencia, es decir:

$$\log T \propto -\ell \quad (3.25)$$

Ocupando esto, se ajustó $\log T_N$ para cada película considerada (fijando los valores medidos de d y s) e igualando el valor de $\log T$ en $k_x = 0,9k_F$ y $R = 0,05$ al valor calculado por la multiplicación de matrices $\log T_N$, que está cercano a la región donde se espera mayor

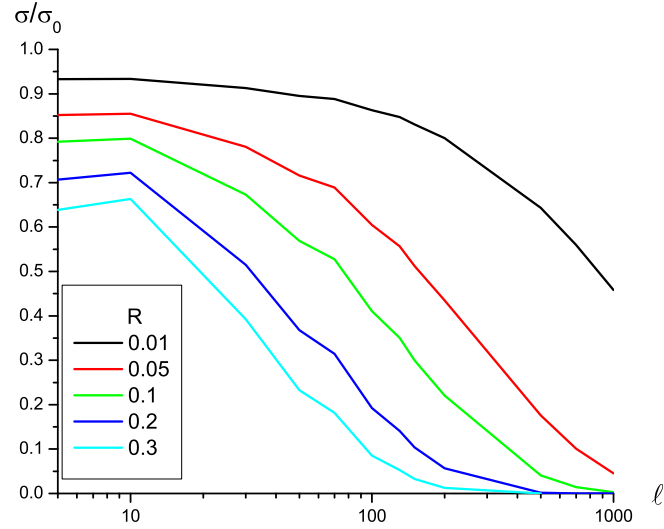


Figura 3.7: Coeficiente de transmisión promedio $\langle T_N(k, R) \rangle$ utilizado para modelar el desorden mediante multiplicación de matrices para S2 ($d = 12,4nm$), como función del camino libre medio ℓ , para $k = k_F$ y varios valores de R .

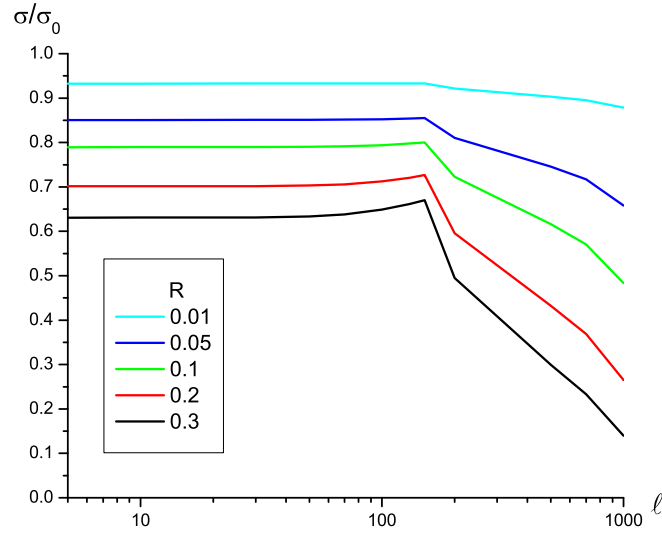


Figura 3.8: Coeficiente de transmisión $\langle T_N(k, R) \rangle$ empleado para modelar el desorden mediante multiplicación de matrices para S8 ($d = 159nm$), como función del camino libre medio ℓ , para $k = k_F$ y varios valores de R .

conductividad. Las funciones usadas para ajustar $\log T_N$ y el proceso mismo se detallan en el capítulo 4. El resultado de este proceso de suavizado, se puede observar en la figura 3.9, la cual muestra la dependencia de la conductividad con el camino libre medio, para un cristal cruzado por bordes de grano con los parámetros correspondientes a la muestra S2, considerando la teoría clásica MS y la teoría cuántica que incorpora el modelamiento del coeficiente

de transmisión por medio de multiplicación de matrices, y describiendo el coeficiente de transmisión como una función analítica del camino libre medio ℓ y de la reflectividad de un borde de grano R .

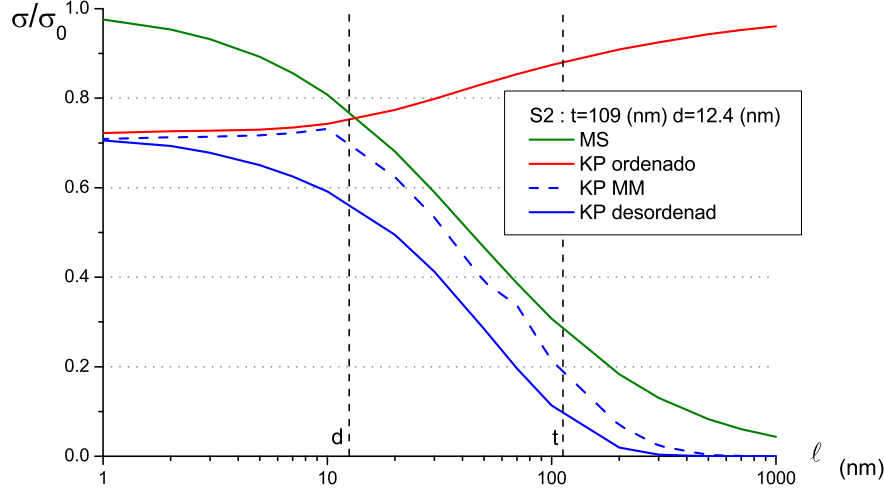


Figura 3.9: Comparación del modelamiento del desorden para S2. Aquí MS corresponde al ajuste usando la teoría de MS; KP corresponde al modelo de KP para los bordes de grano; MM corresponde a la descripción del desorden por medio de la multiplicación de matrices. Se observa que la descripción de T mediante una función analítica suaviza la conductividad obtenida.

Otra comparación de la influencia del desorden se puede observar en la figura 3.10. En dicha figura el desorden es comparado con la influencia que tiene el efecto del confinamiento. Se aprecia que si el espesor disminuye aproximadamente a la mitad, las curvas son muy parecidas por lo que se espera que el efecto del confinamiento del gas electrónico al interior de la película metálica delgada, sea menor.

3.5. Conductividad de un cristal con bordes de grano.

Con la función de Green que representa la interacción de los portadores de carga con el potencial de KP calculada, se puede proceder a calcular la conductividad de la muestra masiva, en presencia de la dispersión electrón-borde de grano.

Es importante destacar en este punto, que al igual que ocurre con la conductividad σ_0 , el vector de onda de Fermi es renormalizado para incluir una parte compleja, que representa la disipación inherente a los mecanismos característicos de una muestra masiva en ausencia de

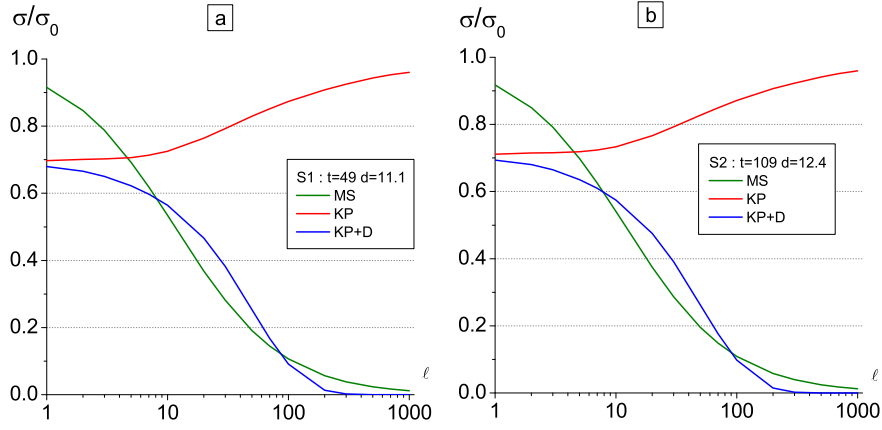


Figura 3.10: Comparación de la influencia del desorden para un cristal cruzado por bordes de grano distribuidos de acuerdo a los parámetros de las muestras S1 y S2. Aquí KP (curva roja) corresponde al modelo KP para los bordes de grano uniformes; KP+D (curva azul) corresponde al modelo KP para los bordes de grano desordenados mediante la descripción analítica de la multiplicación de matrices. Se observa que la influencia del desorden (suavizado) es significativa con respecto al efecto del confinamiento en la película delgada por cuanto las curvas son muy similares en circunstancias que el espesor de S1 es el doble del espesor de S2.

bordes de grano⁵. La expresión para la conductividad se reduce a:

$$\sigma = \underbrace{\frac{e^2}{8\pi^2\hbar}}_{\text{cte}} \int \underbrace{\frac{I(k)}{|D(k)|^2} k_{\perp}}_{f_{Kubo}} T_N(k_x, R) dk_{\perp} \quad (3.26)$$

donde $D(k) = k \sin(kd) \sin \xi$ e

$$\begin{aligned} I(k) = & \sinh(2\xi_I) \left[\frac{k_R^2}{k_I} \sinh(2k_I d) - \frac{k_I^2}{k_R} \sin(2k_R d) \right] \\ & - \sin(2\xi_R) \left[\frac{k_R^2}{k_I} \sin(2k_R d) + \frac{k_I^2}{k_R} \sinh(2k_I d) \right] \\ & + 4 \operatorname{Im} \left\{ \sin(\xi) \left[i \frac{k_R^2}{k_I} + \frac{k_I^2}{k_R} \right] \sin(kd) \right\} \\ & + \frac{1}{d} [\cos(2k_R d) - \cosh(2k_I d)] \left[\frac{k_R^2 - k_I^2}{k_R^2 + k_I^2} \sinh(2\xi_I) + \frac{2k_R k_I}{k_R^2 + k_I^2} \sin(2\xi_R) \right] \\ & + \frac{2}{d} \operatorname{Im} \left[\frac{k}{k^*} \sin(\xi) \sin(2k^* d) \sin(kd) \right] \end{aligned} \quad (3.27)$$

y donde $(\cdot)_R$ y $(\cdot)_I$ denotan las partes real e imaginaria del parámetro de Kronig-Penney ξ y del vector de onda k .

Nótese que en este caso la integral está hecha sobre las bandas permitidas partiendo desde k_x en el espacio real en la dirección perpendicular al campo, $k_{\perp} = \sqrt{k_F^2 - k_x^2}$, pero la variable

⁵En la práctica los granos que aparecen en una muestra voluminosa de un metal tienen varios cientos de nanómetros, por lo que su escala de distancia influye de manera despreciable comparada con el resto de las escalas de distancia, ℓ_{phon} y ℓ_{imp} , para el rango accesible en los experimentos considerados.

$k = \sqrt{\tilde{k}_F^2 - k_\perp^2}$ es compleja. Más detalles de las consideraciones usadas para incluir la parte compleja del vector de onda de Fermi en el cálculo de la conductividad se presentan en el capítulo 4.

3.6. Conductividad de una película delgada de caras planas (TFF).

En el caso de una película delgada, de caras atómicamente lisas, la transformada de Fourier difiere de aquella planteada para la muestra masiva por cuanto la localización de la función de onda en la dirección \hat{z} cambia el espacio de la transformada, resultando en niveles cuantizados en dicha dirección:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_y}{2\pi} e^{ik_y(y-y')} \phi_n(z) \phi_n(z') g(k_n; x, x') \quad (3.28)$$

donde

$$\phi_n(z) = \sqrt{\frac{2}{t}} \sin\left(\frac{n\pi}{t} z\right) \quad (3.29)$$

$$k_n = \sqrt{k_F^2 - k_y^2 - \left(\frac{n\pi}{t}\right)^2} \quad (3.30)$$

Con estos elementos, la expresión de la conductividad de una película delgada de espesor t , de caras atómicamente lisas, constituida por granos de tamaño promedio d , es:

$$\sigma = \underbrace{\frac{e^2}{8\pi^2 \hbar t}}_{\text{cte}} \sum_n \int \underbrace{\frac{I(k_n)}{|D(k_n)|^2}}_{f_{Kubo}} T_N(k_x, R) dk_y \quad (3.31)$$

3.7. Conductividad de un alambre delgado de caras planas (TFW).

Al igual que en el caso de la película plana, se procede recalculando el confinamiento del gas de portadores en las direcciones \hat{y} e \hat{z} , y en consecuencia, tanto la transformada de Fourier como las funciones de onda se modifican, resultando en niveles cuantizados en dichas direcciones:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} Y_n(y) Y_n(y') Z_m(z) Z_m(z') g(k_{n,m}; x, x') \quad (3.32)$$

donde:

$$Y_n(y) = \sqrt{\frac{2}{D_y}} \sin\left(\frac{n\pi}{D_y}y\right) \quad (3.33)$$

$$Z_m(z) = \sqrt{\frac{2}{D_z}} \sin\left(\frac{m\pi}{D_z}z\right) \quad (3.34)$$

$$k_{n,m} = \sqrt{\tilde{k}_F^2 - \left(\frac{n\pi}{D_y}\right)^2 - \left(\frac{m\pi}{D_z}\right)^2} \quad (3.35)$$

la conductividad eléctrica entonces está dada por:

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi\hbar D_y D_z} \sum_{n,m} \underbrace{\frac{I(k_{n,m})}{|D(k_{n,m})|^2}}_{f_{Kubo}} T_N(k_x, R) \quad (3.36)$$

3.8. Resistividad inducida por colisión electrón-superficie rugosa: cambios de fase.

Para incluir el efecto de la rugosidad superficial que limita a la película delgada, la interfaz oro-mica se consideró suave, puesto que la mica es atómicamente plana en regiones que se extienden por varios cientos de nanómetros como se ve en imágenes de microscopía de fuerza atómica o AFM (por sus siglas en inglés), por lo que se estimó que la rugosidad que contribuye principalmente a la resistividad es aquella que proviene de la superficie de oro que queda expuesta.

En este contexto se siguió el procedimiento descrito en [29], esto es:

- se calculó la función de Green que describe al gas electrónico confinado por la superficie rugosa, por medio de una ecuación de Dyson;
- se calculó la conductividad de esta muestra usando el formalismo de Kubo y la función de Green previamente calculada;
- la conductividad calculada depende explícitamente de las autoenergías del gas de electrones confinado en la película metálica delgada;
- estas autoenergías, se encuentran caracterizadas por una cantidad con unidades de distancia $Q(k_{||})$.

La cantidad $Q(k_{||})$ de la cual depende la conductividad del gas electrónico confinado en la superficie delgada queda dado por la ecuación 5, de [29]:

$$Q(k_{||}) = \frac{\xi^2 \delta^2}{2t} \pi e^{-\frac{\xi^2}{4}(k_{||}^2 + k_F^2)} \sum_n \left(\frac{n\pi}{t}\right)^2 e^{(\frac{n\pi}{t})^2 \frac{\xi^2}{4}} I_0\left(\frac{\xi^2}{2} k_{||} \sqrt{\tilde{k}_F^2 - \left(\frac{n\pi}{t}\right)^2}\right) \quad (3.37)$$

donde $k_{||,n} = \sqrt{\tilde{k}_F^2 - \left(\frac{n\pi}{t}\right)^2}$, e I_0 representa la función de Bessel de orden cero, y la suma es tal que se recorren las bandas permitidas hasta el nivel de Fermi.

Para incluir la disipación originada en la colisión electrón superficie, se desplazó la esfera de Fermi (como se discute en el apéndice de la teoría cuántica de transporte) por una cantidad que surge de incluir la disipación como una parte imaginaria en la componente del vector de onda k_z para cada sub-banda. Para mas detalles ver el apéndice “Contribución a la resistividad originada en la colisión electrón superficie rugosa”.

3.9. Resumen

Con la inclusión de la rugosidad superficial, la teoría cuántica de transporte incluye:

- colisión electrón borde de grano;
- colisión electrón superficie rugosa;
- colisión electrón fonones/defectos puntuales;
- confinamiento en película delgada y alambre delgado de sección rectangular;

lo cual permite describir los resultados experimentales. Para esto se dispone como parámetros de ajuste:

- R reflectividad de un borde de grano;
- ℓ_{imp} camino libre medio característico de las impurezas/defectos puntuales del material;

El resto de los elementos considerados son medibles a partir de experimentos independientes:

- d, sd - tamaño promedio de los granos y dispersión en un histograma gaussiano;
- t - espesor medio en el caso de la película delgada, o $D_x - D_y$ dimensiones del alambre delgado;
- δ, ξ corresponden a la amplitud rms y longitud de correlación lateral que caracteriza la rugosidad superficial gaussiana promedio;

El detalle de como cada una de las fórmulas de la teoría cuántica de transporte se calculan en la práctica, se presenta en el capítulo 4.

Capítulo 4

Implementación de la teoría cuántica de transporte.

4.1. Camino libre medio

El camino libre medio incluido tanto en la teoría MS como en la teoría cuántica de transporte, se obtiene incluyendo la influencia fonónica, y la influencia de las impurezas/defectos puntuales. A continuación se detalla el procedimiento para incluir dichos elementos.

4.1.1. Interpretación y cálculo.

Con el fin de considerar los mecanismos de colisión descritos, se utilizó la regla de Matthiessen. Dicha regla, enmarcada en el contexto clásico de la aproximación de tiempo de relajación, permite incluir en un mismo camino libre medio, los mecanismos de dispersión electrón - fonón y electrón - impurezas de la siguiente forma:

$$\frac{1}{\ell} = \frac{1}{\ell_{imp}} + \frac{1}{\ell_{ph}} \quad (4.1)$$

donde ℓ_{imp} corresponde al camino libre medio que caracteriza la colisión electrón-impurezas/defectos puntuales (propio de cada muestra), y ℓ_{ph} corresponde al camino libre medio que caracteriza el mecanismo de colisión electrón-fonón, que en este contexto es característico de la estructura cristalina del metal y depende de la temperatura T .

4.1.2. Camino libre medio intrínseco debido a colisiones electron-fonón: dependencia con temperatura.

Para cada una de las temperaturas consideradas la resistividad originada por la colisión electrón -fonón – la resistividad intrínseca del oro a una temperatura T – ha sido obtenida a

través de una serie de experimentos informados por Matula[30]. Desde la resistividad intrínseca a cada temperatura, se puede conocer el camino libre medio asociado, o camino libre medio fonónico, por medio de la fórmula de Drude:

$$\rho \ell = \frac{mv_F}{ne^2} = 836,05 \text{ (} n\Omega - m \text{ nm)} \quad (4.2)$$

donde m es la masa efectiva del electrón, v_F es la velocidad de Fermi, n es la densidad de portadores y e es la carga del electrón. En esta expresión se utilizó la *resistividad intrínseca*, es decir la resistividad presentada por Matula asociada únicamente al mecanismo de dispersión electrón-fonón. Dado que en su trabajo, Matula publica valores para la resistividad intrínseca hasta 15 K, se estimó que para temperaturas entre 4 K y 15 K, el camino libre medio del bulto ℓ es controlado exclusivamente por impurezas.

Para describir los datos experimentales, queda por determinar el camino libre medio de impurezas ℓ_{imp} asociado a cada muestra.

4.2. Cálculo de bandas.

Como se mencionó anteriormente, para cada sistema descrito por un potencial de KP , aparece naturalmente una estructura de bandas, que es resultado de la periodicidad del potencial y de la ecuación de Schrödinger. El cálculo de dichas bandas tiene una influencia desde el punto de vista práctico en el cálculo de las integrales/sumas usadas en las fórmulas de conductividad presentadas.

4.2.1. Creación de bandas en \hat{x} .

Partiendo de la función de Krönig-Penney $f_{KP}(\tilde{S} = Sd/2; v = k_x d)$:

$$f_{KP}(\tilde{S}, v) = \cos(v) + \tilde{S} \frac{\sin(v)}{v} \quad (4.3)$$

en que para cada muestra se conoce d , y a partir de S (o R) se calculan los valores de k_x en los que la función pasa por ± 1 . Un primer punto de cada banda queda determinado por $v = n\pi$. Partiendo desde este punto fijo se avanza o retrocede dependiendo del punto a calcular, y a partir de ahí se calcula el borde de la banda en cuestión por un algoritmo de la bisección modificado¹. Esto permitió calcular las bandas para todas las películas de oro escogidas, con un rango de R apropiado para describir los datos experimentales.

La consecuencia directa de las bandas es que las superficies a integrar/sumar se ven truncadas, pues en el caso de estar en una banda prohibida, la función de onda que representa dicho estado decae exponencialmente en una distancia caracterizada por unos pocos Angstroms. Inicialmente la esfera de Fermi de un metal cristalino se ilustra en la figura 4.1.

¹Desde el método de bisección estándar, se consideran los puntos a medir dependiendo del cero de la función de KP a buscar.

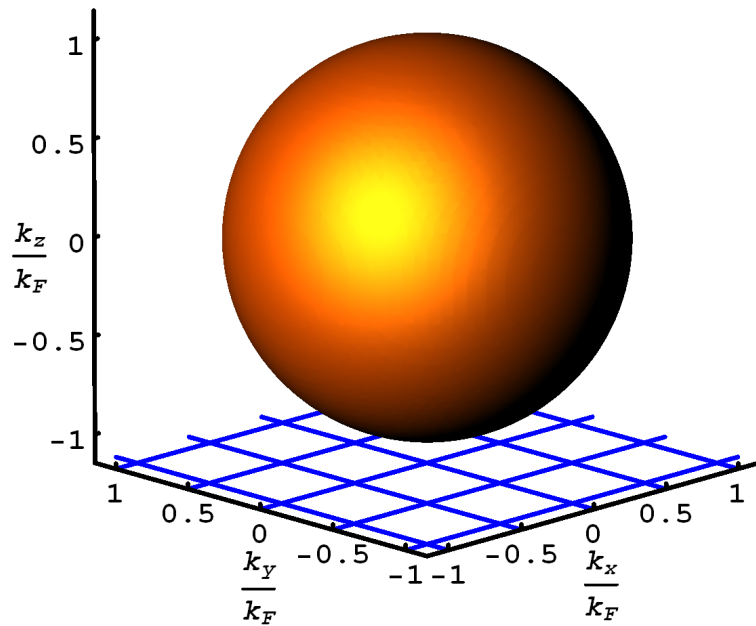


Figura 4.1: Esfera de Fermi completa para un cristal de oro.

Luego de considerar la restricción de bandas en \hat{x} , la superficie a integrar en el caso de una muestra cristalina con bordes de grano queda representada por la figura 4.2.

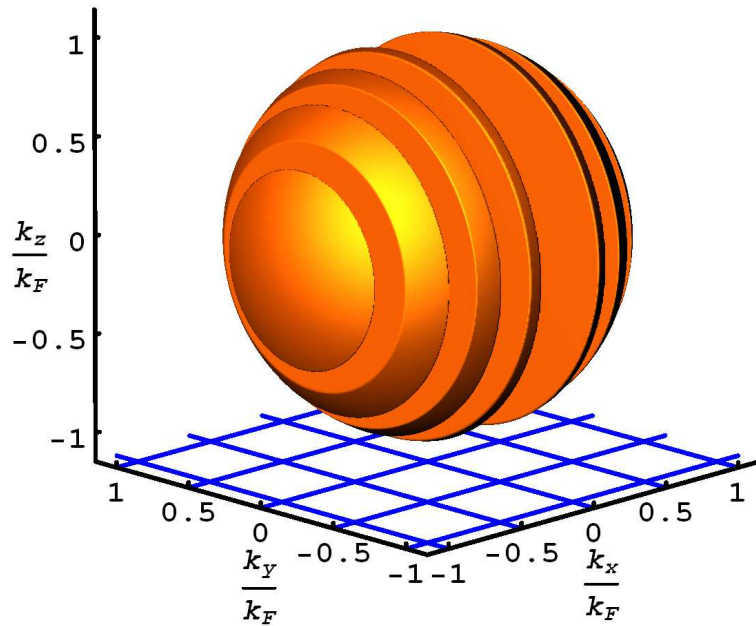


Figura 4.2: Esfera de Fermi sujeta a la restricción de la creación de bandas en \hat{x} , con $k_F = 12,1(nm^{-1})$ y $d = 1(nm)$.

Debido a que la esfera de Fermi se renormaliza para incluir el camino libre medio que

caracteriza la disipación asociada a los demás mecanismos de colisión, la integral de la conductividad se calculó mediante el siguiente procedimiento:

1. se calculan las bandas en \hat{x} , definiendo un conjunto de valores permitidos para k_x ;
2. como la integral se efectúa en la dirección k_\perp , las bandas en k_x se proyectan a través de la *esfera de Fermi real*, $k_\perp = \sqrt{k_F^2 - k_x^2}$;
3. finalmente como la función a integrar $f_{kubo}(k)$ depende de la componente paralela al campo eléctrico, pero que incluya en dicha dirección la parte compleja que representa la disipación caracterizada por el camino libre medio, se proyecta cada valor a integrar de k_\perp en k mediante la esfera de Fermi renormalizada, $k = \sqrt{\tilde{k}_F^2 - k_\perp^2}$

Esquemáticamente este procedimiento se ilustra en la figura 4.3.

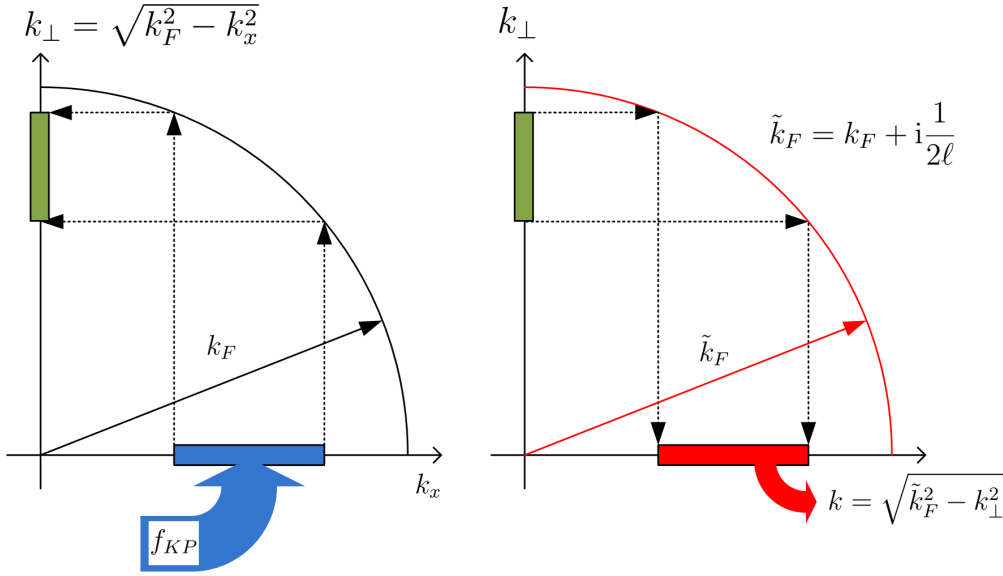


Figura 4.3: Proyección de las componentes del vector de onda a integrar partiendo de las bandas en k_x , luego hacia k_\perp usando la esfera de Fermi real, y finalmente devolviéndose a k por medio de la esfera de Fermi renormalizada.

4.2.2. Bandas en la película delgada.

Para el caso de la película delgada de espesor t , la función de onda del electrón queda confinada² entre las caras atómicamente lisas. Por esto los estados de momento en la dirección \hat{z} tienen la forma usual:

$$k_{z,n} = \frac{n\pi}{t} \quad n = 1.. \infty ; \quad (4.4)$$

debido a que se han restringido los valores de k a valores menores o iguales a k_F , el número de estados en dicha dirección queda acotado por $n = \text{int}(tk_F/\pi)$. En este caso la esfera de Fermi queda “cortada” por los niveles en k_z , además de las bandas generadas por el potencial de KP, como se puede observar en la figura 4.4.

²Esta condición es modificada al considerar la rugosidad superficial.

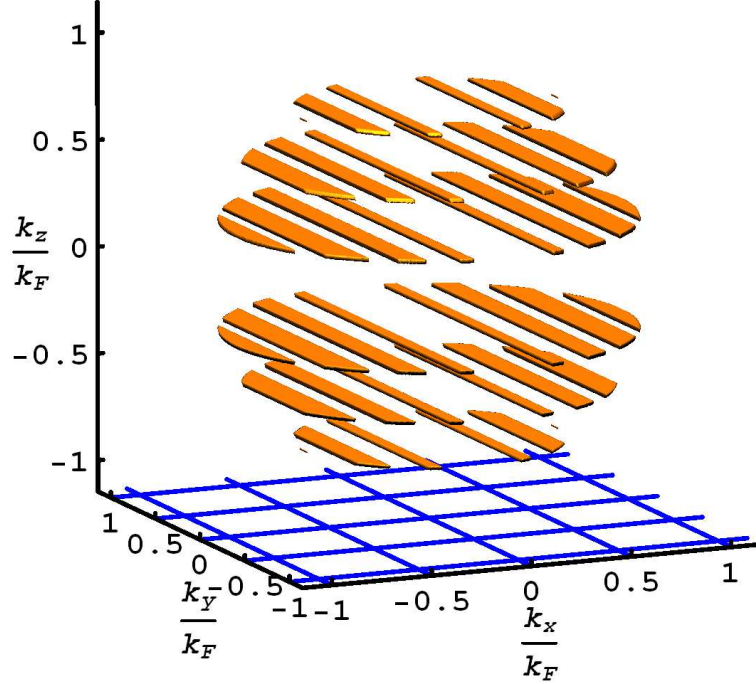


Figura 4.4: Esfera de Fermi sujeta a la restricción de la creación de bandas en \hat{x} , con $k_F = 12,1(\text{nm}^{-1})$ y $d = 1(\text{nm})$, incluyendo el confinamiento de la película delgada de espesor $t = 1(\text{nm})$.

El procedimiento para calcular las integrales/sumas para la conductividad es similar al de la muestra cristalina salvo que se aplica para cada nivel de k_z cuantizado³ por el confinamiento en la película delgada, es decir:

1. se calculan las bandas en \hat{x} , definiendo un conjunto de valores permitidos para k_x ;
2. se genera el conjunto de $k_{z,n}$ permitidos, con valor tope k_F . Para cada valor de $k_{z,n}$ escogido se calcula la integral de conductividad correspondiente a dicho nivel;
3. como la integral se realiza en la dirección k_y , las bandas en k_x se proyectan a través de la *esfera de Fermi real* corregida por el nivel y con k_x en la banda en cuestión, $k_{z,n}$, $k_y = \sqrt{k_F^2 - k_x^2 - k_{z,n}^2}$;
4. finalmente como la función a integrar $f_{kubo}(k)$ depende de la componente paralela al campo eléctrico, pero que incluya en dicha dirección la parte compleja que representa la disipación caracterizada por el camino libre medio, se proyecta cada valor a integrar de k_{\perp} en k mediante la esfera de Fermi renormalizada, $k = \sqrt{\tilde{k}_F^2 - k_y^2 - k_{z,n}^2}$.

³Esta condición es modificada al considerar la rugosidad superficial.

4.3. Inclusión del desorden.

Como se mencionó en el capítulo donde se describió la teoría cuántica de transporte, la inclusión del desorden posicional de los bordes de grano representa una contribución importante a la teoría, pues su existencia introduce la localización de los portadores de carga a escalas de 100 nm a 10000 nm. En el enfoque inicial de la multiplicación de una serie de matrices se recupera una tendencia que es deseable al aumentar el camino libre medio ℓ de los portadores, pero que introduce ruido en el cálculo final. Para evitar las fluctuaciones producidas por la multiplicación de un número entero de matrices, se procedió a efectuar un proceso de suavizado de la dependencia del coeficiente de transmisión $\langle T \rangle$ con las variables relevantes del problema, i.e. k, ℓ, R , empleando una representación analítica de T.

4.3.1. Representación analítica del coeficiente de transmisión.

Para encontrar una representación analítica del coeficiente de transmisión, se partió considerando la dependencia lineal del mismo con el logaritmo del coeficiente de transmisión promedio, con respecto al camino libre medio en cuestión:

$$\log \langle T(R, k, \ell) \rangle \propto -\ell \quad (4.5)$$

la cantidad resultante depende de 2 parámetros restantes: R, k . Se escogieron para cada película 10 caminos libres medios, desde 1 d hasta 50 d verificándose la dependencia lineal con ℓ de la función a ajustar para $R \sim 0,05$ y $k \sim 0,9k_F$.

A continuación se procedió a graficar para distintos valores de ℓ dicho coeficiente manteniendo fijo ya sea R o k en una malla de (100x9) puntos para (k, R) verificándose que el comportamiento de las curvas era acoplado, es decir, dependía de ambas cantidades R, k pero su forma no cambia.

En este sentido, la función que mejor describe el logaritmo del coeficiente de transmisión promedio $\log \langle T(R, k, \ell) \rangle$, denominada $LogCdT(\ell, R, k)$ resultó ser:

$$LogCdT(\ell, R, k) = a1 \frac{\ell}{a(R) + b(R)k + c(R)k^2} \quad (4.6)$$

$$a(R) = A_a + B_a R + C_a R^2 + D_a R^3 \quad (4.7)$$

$$b(R) = A_b + B_b |R - C_b|^{D_b} \quad (4.8)$$

$$c(R) = A_c + B_c e^{-R/C_c} + D_c e^{-R/E_c} \quad (4.9)$$

Cada uno de los coeficientes dependen de la película en cuestión, o en definitiva de los valores para d, s .

Como punto final del ajuste, como se mencionó, se procedió a evaluar $\log T(R, k, \ell)$, y compararla con $LogCdT(R, k, \ell)$ para valores de $R = 0,05$, $k = 0,9k_F$ y $\ell = d$, que son cercanos a la región de valores para la cual los portadores de carga tienen mayor probabilidad de conducir, obteniendo una coincidencia de hasta 7 cifras significativas. El resultado final de este proceso se muestra en las figuras 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8.

Muestra	a_1	A_a	B_a	C_a	D_a
S1	$1,471898 \times 10^{-2}$	-0,03391	0,03624	-0,06994	0,04689
S2	$1,470780 \times 10^{-2}$	-0,0316	0,021894	-0,04328	0,03216
S7	$2,566010 \times 10^{-3}$	-0,08076	0,14481	-0,2697	0,1648
S8	$2,405640 \times 10^{-3}$	-0,08076	0,14481	-0,2697	0,1648

Tabla 4.1: Constantes para las funciones de ajuste de T para cada muestra, para la función a.

Muestra	A_b	B_b	C_b	D_b
S1	-0,18673	0,17944	0,01	0,17335
S2	-0,58413	0,57597	0,01023	0,04622
S7	-0,4688	0,45368	0,00989	0,11887
S8	-0,4688	0,45368	0,00989	0,11887

Tabla 4.2: Constantes para las funciones de ajuste de T para cada muestra, para la función b.

Muestra	A_c	B_c	C_c	D_c	E_c
S1	$4,110422 \times 10^{-4}$	-0,01882	0,1893	-0,32983	0,02511
S2	$4,00672 \times 10^{-4}$	-0,3025	0,02511	-0,01722	0,1872
S7	$8,21055 \times 10^{-4}$	-0,04002	0,19124	-0,71588	0,02524
S8	$8,21055 \times 10^{-4}$	-0,04002	0,19124	-0,71588	0,02524

Tabla 4.3: Constantes para las funciones de ajuste de T para cada muestra, para la función c.

Se puede apreciar en las figuras comparativas del logaritmo de coeficiente de transmisión y la función que lo ajusta, que en la región de parámetros que más contribuye a la conductividad, es decir $R \sim 0$ y $k \sim k_F$, ambas superficies son muy similares.

Por otro lado en las regiones de parámetros en que no se espera que exista una conductividad mayor, es decir $R \sim 1$ o $k \sim 0$ - “regiones poco conductivas” -, o ambas, las superficies en general se separan. Pero si consideramos que en dichas regiones el coeficiente de transmisión derivado de la multiplicación de matrices es del orden de 10^{-6} o muchísimo menor incluso, el tener un ajuste que difiere en un par de ordenes de magnitud no parece hacer la diferencia, en regiones en las cuales la probabilidad que los portadores de carga viajen una distancia menor o igual a ℓ es casi nula.

Para ilustrar este último argumento, por ejemplo para S1 y S2, los valores del coeficiente de transmisión derivado de la multiplicación de matrices de transferencia y la función que lo ajusta están entre 10^{-100} y 10^{-200} , mientras que para S7 y S8 están entre 10^{-6} y 10^{-8} en las “regiones poco conductivas”.

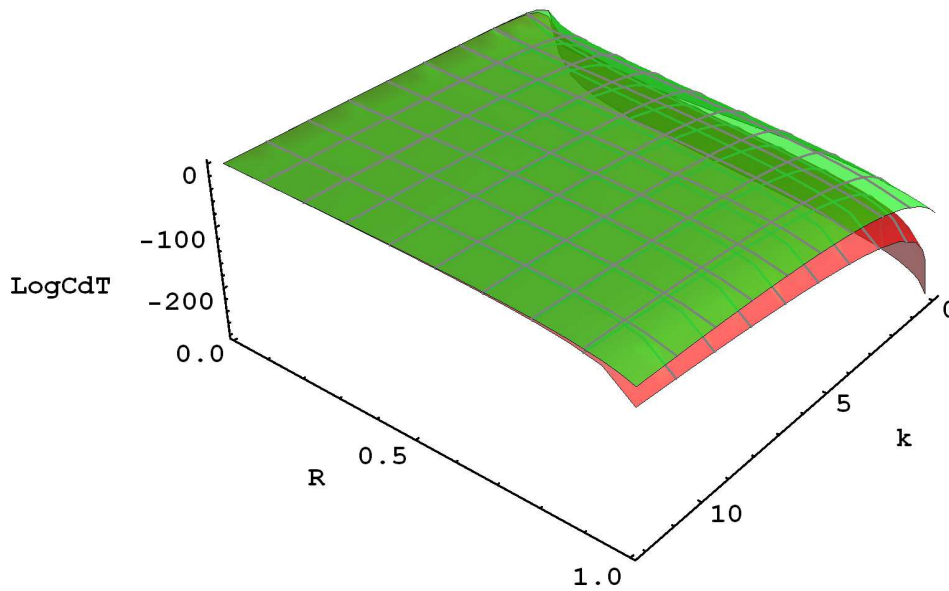


Figura 4.5: Comparación $\log T(R, k, d)$ con $\text{LogCdT}(R, k, d)$ para la muestra S1. La superficie roja corresponde al logaritmo del coeficiente de transmisión, derivado de la multiplicación de matrices de transferencia, y en verde la función que ajusta el logaritmo del coeficiente de transmisión.

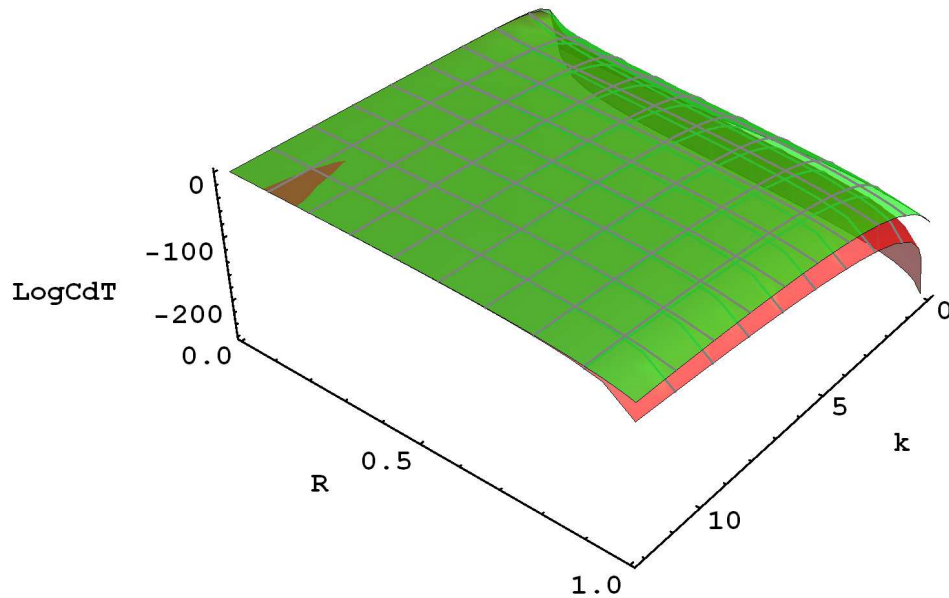


Figura 4.6: Comparación $\log T(R, k, d)$ con $\text{LogCdT}(R, k, d)$ para la muestra S2. La superficie roja corresponde al logaritmo del coeficiente de transmisión, derivado de la multiplicación de matrices de transferencia, y en verde la función que ajusta el logaritmo del coeficiente de transmisión.

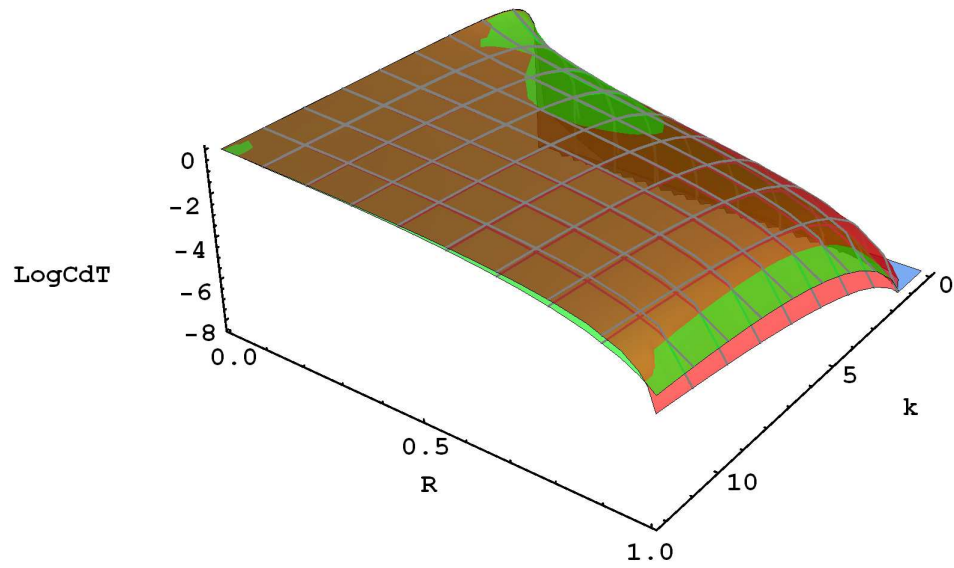


Figura 4.7: Comparación $\log T(R, k, d)$ con $\text{LogCdT}(R, k, d)$ para la muestra S7. La superficie roja corresponde al logaritmo del coeficiente de transmisión, derivado de la multiplicación de matrices de transferencia, y en verde la función que ajusta el logaritmo del coeficiente de transmisión.

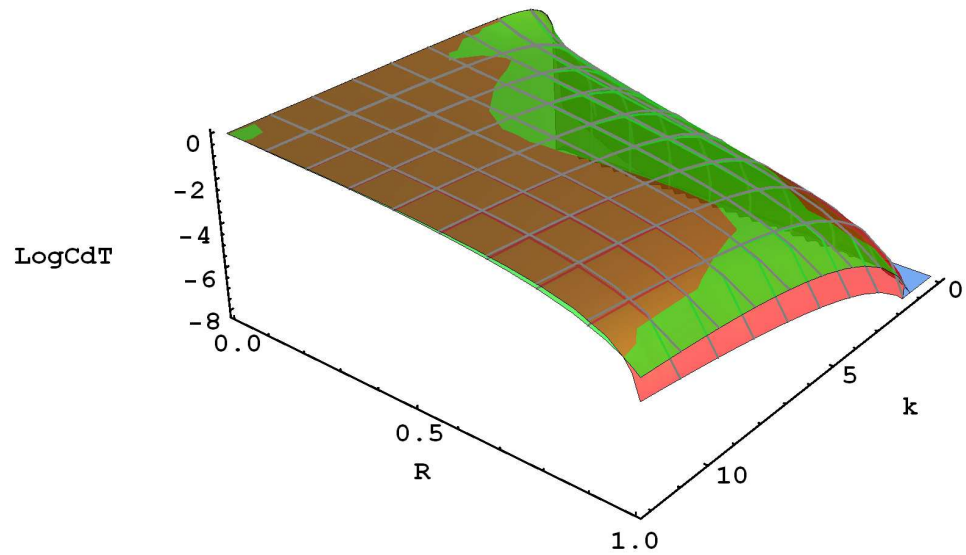


Figura 4.8: Comparación $\log T(R, k, d)$ con $\text{LogCdT}(R, k, d)$ para la muestra S8. La superficie roja corresponde al logaritmo del coeficiente de transmisión, derivado de la multiplicación de matrices de transferencia, y en verde el mismo derivado de la función que ajusta el coeficiente de transmisión.

4.3.2. Comparación de los métodos de estimación del coeficiente de transmisión.

Como se mencionó previamente el coeficiente de transmisión promedio, para el sistema de bordes de grano desordenado, se calculó a partir de dos métodos:

1. multiplicación de matrices promedio 3.20;
2. función que suaviza el coeficiente de transmisión 4.5 calculado previamente.

Para evaluar la bondad de las aproximaciones efectuadas para obtener un coeficiente de transmisión promedio, se calculó el promedio del coeficiente de transmisión mediante una serie de simulaciones numérica del sistema desordenado.

Cada simulación numérica, se construyó como sigue:

1. dados los parámetros de la muestra a simular d , s y ℓ , se creó un arreglo de x_n con $n = 1..N$ donde $N = \text{int}(\ell/d)$ bordes de grano, cada uno de los cuales se generó al azar con la distribución gaussiana de cada borde de grano;
2. el arreglo simulado de N bordes de grano, se ordenó de menor a mayor, en el arreglo x_{o_n} ;
3. la matriz de transferencia Q_n de 3.19 se evaluó en cada borde de grano x_{o_n} ;
4. el coeficiente de transmisión para esta simulación - denotado T_s - se calculó para el conjunto generado de bordes de grano usando $T_s = 1/|M_{22}|^2$, donde $M = Q_N Q_{N-1} \dots Q_1$ es la matriz que representa el transporte a través de toda la estructura de N bordes de grano simulados;

Una realización corresponde a un conjunto de simulaciones, del tipo descrita desde 1-4, pudiéndose estimar el coeficiente de transporte promedio de la realización usando el coeficiente de transporte de cada una de de las simulaciones que constituyen la realización, T_s :

$$\langle T \rangle = \frac{1}{N_s} \sum_{s=1}^{N_s} T_s \quad (4.10)$$

El número de simulaciones por realización usado fue de $N_s = 2000$, puesto que para este valor la desviación estándar de un conjunto de 50 realizaciones, para cada N_s , alcanzo un valor menor al 0,5 % (ver figura 4.9).

Esto corrobora que el coeficiente de transmisión obtenido a partir de las realizaciones descritas, es confiable, con respecto al número de simulaciones por realización.

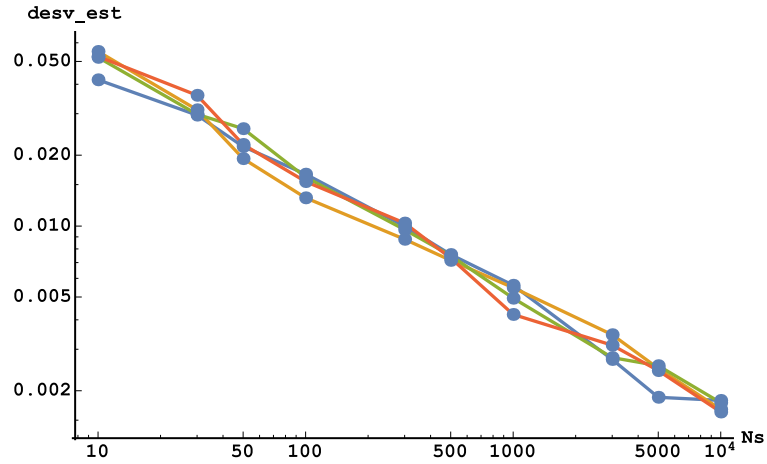


Figura 4.9: Desviación estándar de un número de realizaciones versus numero de simulaciones por realización. Se observa que la estabilidad del coeficiente de transmisión promedio de la realización aumenta con respecto al numero de simulaciones por realización. Las curvas azul, naranja, verde y rojo, representan las evoluciones de la desviación estándar para S1, S2, S7 y S8 respectivamente.

Posteriormente se compararon los coeficientes de transmisión promedio obtenidos a partir de:

- las realizaciones del sistema;
- la multiplicación de matrices promedio;
- la función que suaviza la multiplicación de matrices;

los cuales se evaluaron para $R = 0,1$, $k = k_F$ y en un rango amplio de camino libre medio (mfp o ℓ) para los datos de cada muestra. Los resultados de los tres enfoques se pueden observar en las figuras 4.10, 4.11, 4.12 y 4.13.

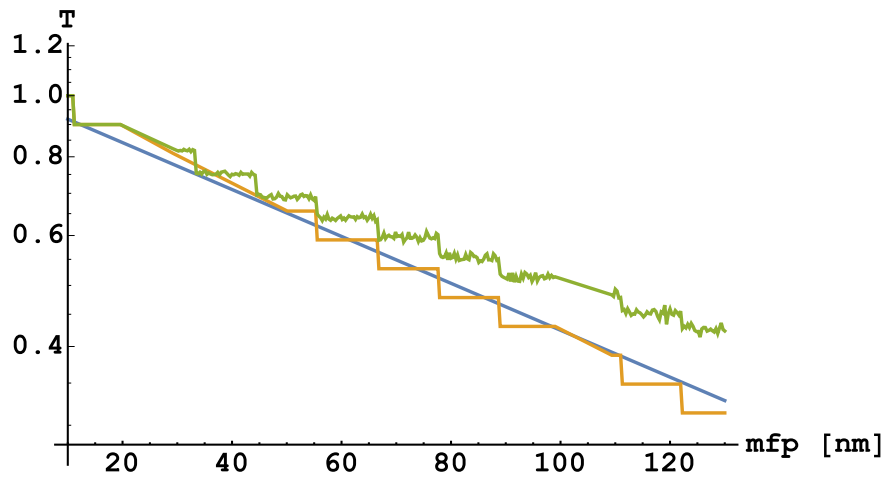


Figura 4.10: Comparación de estimaciones de coeficiente de transmisión para la muestra S1. En naranja la curva usando multiplicación de matrices, en verde la curva usando realizaciones del sistema y en azul la función que suaviza la multiplicación de matrices promedio.

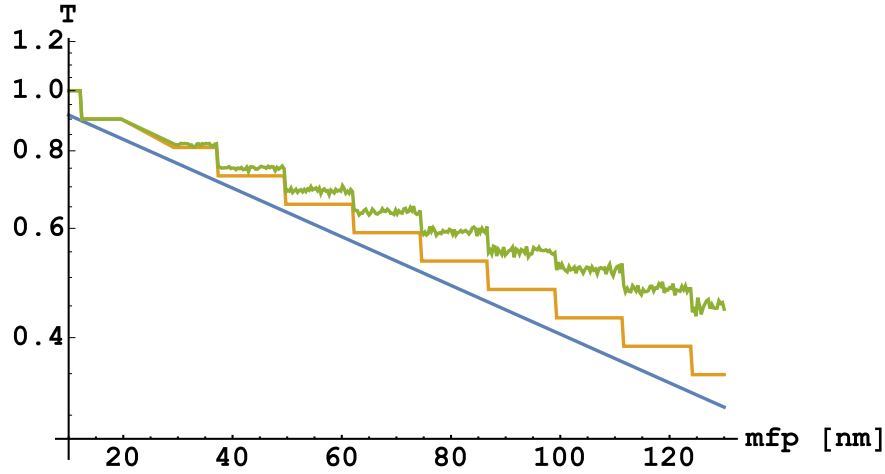


Figura 4.11: Comparación de estimaciones de coeficiente de transmisión para la muestra S2. En naranja la curva usando multiplicación de matrices, en verde la curva usando realizaciones del sistema y en azul la función que suaviza la multiplicación de matrices promedio.

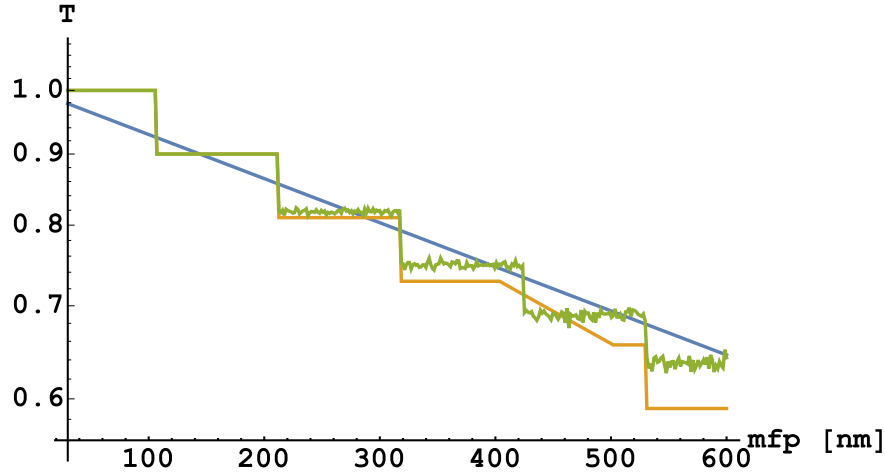


Figura 4.12: Comparación de estimaciones de coeficiente de transmisión para la muestra S7. En naranja la curva usando multiplicación de matrices, en verde la curva usando realizaciones del sistema y en azul la función que suaviza la multiplicación de matrices promedio.

En términos numéricos, los errores cometidos al considerar la función que suaviza el coeficiente de transmisión, se estimaron mediante una evaluación del error cuadrático medio ponderado en 10 puntos de la banda de k , y en $k = 0,9k_F$:

$$ECMP = \frac{1}{10} \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(CdT_{fit}(k_i) - CdT(k_i))^2}{CdT(k_i)^2}} \quad (4.11)$$

$$ECMP(k = 0,9k_F) = \sqrt{\frac{(CdT_{fit}(k = 0,9k_F) - CdT(k = 0,9k_F))^2}{CdT(k = 0,9k_F)^2}} \quad (4.12)$$

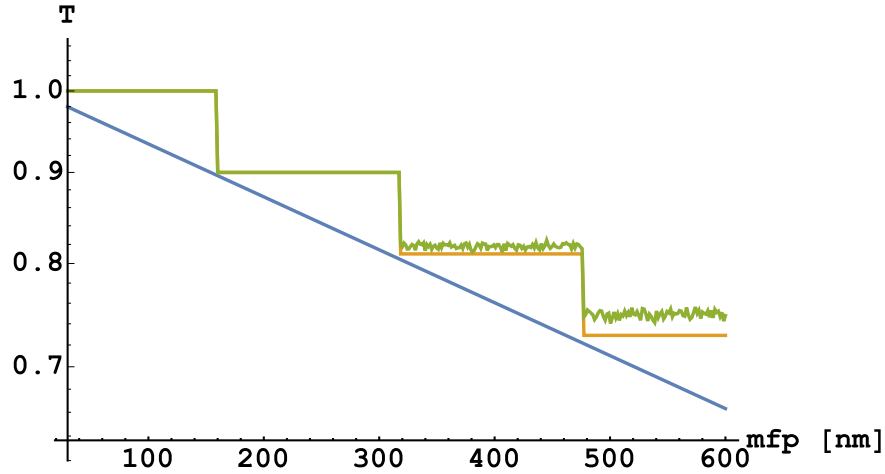


Figura 4.13: Comparación de estimaciones de coeficiente de transmisión para S8. En naranja la curva usando multiplicación de matrices, en verde la curva usando realizaciones del sistema y en azul la función que suaviza la multiplicación de matrices promedio.

donde CdT_{fit} corresponde al coeficiente de transmisión obtenido de la función que ajusta la multiplicación de matrices, y CdT corresponde al coeficiente de transmisión obtenido de las realizaciones numéricas del sistema.

Muestra	t	d	s	$ECMP$	$ECMP(k = 0,9k_F)$
S1	49	11.1	0.477	0.068	0.0301
S2	109	12.4	0.427	0.13	0.122
S7	54	106	0.406	0.036	0.00395
S8	96	159	0.258	0.041	0.0139

Tabla 4.4: Error en el cálculo del coeficiente de transmisión, usando los distintos enfoques de multiplicación de matrices, suavizado de la multiplicación de matrices y la realización numérica de los sistemas.

Se observa que el error comparativo de la función que suaviza la multiplicación de matrices promedio, comparado con las realizaciones de los sistemas considerados, es bastante menor por lo que resulta una buena aproximación.

A partir de lo expuesto, se puede concluir que:

- las realizaciones de los sistemas en estudio (S1, S2, S7 y S8) entregan coeficientes de transmisión promedio confiables a partir de $N_s = 2000$ simulaciones por realización;
- al comparar el coeficiente de transmisión promedio en los tres procedimientos (realizaciones, multiplicación de matrices promedio y función que suaviza su dependencia con ℓ) se observa que todos los enfoques entregan una dependencia decreciente con ℓ y con valores similares, especialmente en la región de mejor conductividad;

Capítulo 5

Análisis de los datos de resistividad.

Es este capítulo se muestra el comportamiento de la teoría cuántica de transporte comparada tanto con la teoría semiclásica de MS, como con datos experimentales de resistividad obtenidos para las películas S1, S2, S7 y S8.

Como se verá, la incorporación de cada mecanismo de colisión considerado destaca, de manera progresiva, la importancia que tiene cada uno.

5.1. Comportamiento de las teorías.

Cada teoría puede ser comparada, con respecto a los parámetros que la gobiernan, a saber:

- R - reflectividad de un borde de grano.
- ℓ - camino libre medio característico del bulto.

El comportamiento de la conductividad de las estructuras consideradas para ambas teorías, respecto a la reflectividad del borde de grano, es monótonamente decreciente al aumentar R en el rango de parámetros accesible por experimentos, es decir:

- vector de onda de Fermi k_F del orden de $10(nm^{-1})$;
- camino libre medio ℓ desde $1(nm)$ a $1000(nm)$;
- tamaño de grano d desde $1(nm)$ a $300(nm)$,

o en otras palabras, a mayor R , la conductividad relativa a la del bulto σ/σ_0 es menor.

El comportamiento de las teorías como función de ℓ es interesante pues muestra el resultado de la metodología para incluir los diferentes mecanismos de colisión.

5.1.1. Comportamiento en un sistema ordenado.

En el caso de que los tamaños de granos sean el mismo (sistema completamente ordenado), el resultado de la conductividad relativa al bulto es similar entre una teoría y otra. En el trabajo de MS, se hace una afirmación - sin prueba - de que un arreglo periódico de bordes de grano no ofrece resistencia (por sobre la resistividad del bulto). Por otro lado, en el caso de la teoría cuántica de transporte del sistema ordenado de bordes de grano ($T = 1$), la conductividad relativa se aproxima a 1 a caminos libres medios grandes, lo cual puede considerarse como prueba de la afirmación hecha por MS. Adicionalmente la teoría cuántica de transporte no llega exactamente a 1, pues existe una limitación extra a la conductividad dada por las bandas de KP del sistema ordenado.

5.1.2. Comportamiento en un sistema desordenado.

En el caso de que el sistema de bordes de grano sea desordenado, la teoría clásica de MS considera que lo único relevante es el número de barreras y no su dispersión. Además, MS considera que al crecer ℓ el electrón resulta parcialmente reflejado por un número creciente de bordes de grano, ignorando por completo la interacción de las ondas que representan a los portadores al verse reflejadas en distintos bordes de grano.

Por otro lado en la teoría cuántica de transporte no existe el concepto de reflexión parcial, puesto que al crecer ℓ , el portador de carga se encuentra con estados extendidos originados en la periodicidad de las barreras que representan los bordes de grano. Así mismo, para la teoría cuántica de transporte, el rol del desorden es fundamental, pues al tener un camino libre medio largo, el portador de carga efectivamente se aparta de la descripción de un estado completamente deslocalizado o extendido, característico del sistema ordenado y ocupa estados que por efecto del desorden son localizados, característicos de la localización de Anderson para sistemas infinitos unidimensionales.

Efectivamente, en el caso de que exista desorden posicional en los bordes de grano, la suposición de una estructura periódica se rompe, por cuanto este tipo de desorden viola la simetría traslacional del sistema. Esto conduce a que los portadores de carga en un sistema de camino libre medio grande comparado con el tamaño promedio de los granos, sean localizados producto de la interferencia coherente destructiva que ocurre dentro de un camino libre medio, debido a la colisión de los electrones con los bordes de grano desordenados contenidos en ese camino libre medio.

5.1.3. Resumen de resultados.

Un resumen de los datos de las muestras se puede observar en la tabla 5.1. Los datos de espesor t , tamaño promedio de granos d y dispersión porcentual del tamaño promedio de los granos s , así como la amplitud rms δ y correlación lateral ξ de la autocorrelación promedio de tipo gaussiana para describir las rugosidades superficiales, se obtuvieron de [7]. Los valores de R y R_{MS} corresponden a las reflectividades de un borde de grano necesarias para describir

la resistividad en función de temperatura, usando la teoría cuántica de transporte o la teoría de MS respectivamente.

Muestra	t	d	s	δ	ξ	ℓ_{imp}	R	L_{loc}	R_{MS}
S1	49	11.1	0.477	1.3	8.9	35.9	0.1127	105.8	0.41
S2	109	12.4	0.427	1.3	7.9	41.1	0.1013	109.5	0.43
S7	54	106	0.406	3.1	58.4	136.5	0.0116	19365	0.28
S8	96	159	0.258	4.1	68.2	292.7	0.0192	12676	0.22

Tabla 5.1: Datos de las muestras a ajustar obtenidos de [7], y parámetros de ajuste usados.

El efecto del camino libre medio, el tamaño promedio de los granos y del desorden posicional de los mismos se puede observar en las figuras 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4. En dichas figuras se puede observar el cociente entre σ , la conductividad de la muestra que incluye los bordes de grano, comparada con σ_0 , la conductividad de una muestra masiva en ausencia de bordes de grano.

En dichas figuras, se achuró en gris el rango utilizado efectivamente para describir los datos experimentales desde 4 K hasta 300 K y su relación con las longitudes involucradas en el problema. Se puede observar que en las muestras de granos grandes, el rango necesario para ajustar los datos experimentales es más cercano a la sección de caminos libres medios grandes, manifestando que el proceso de conducción está controlado más bien por la colisión electrón fonón y electrón impurezas; adicionalmente las longitudes de localización predichas en estos casos escapan fuera de la escala. Por otro lado en las muestras de granos más chicos, el rango necesario para describir los datos experimentales está ubicado más cercano a la sección de caminos libres medios chicos, evidenciando que el proceso de la conducción está más bien controlado por la longitud de localización de Anderson, que en estos casos aparece visible en la escala.

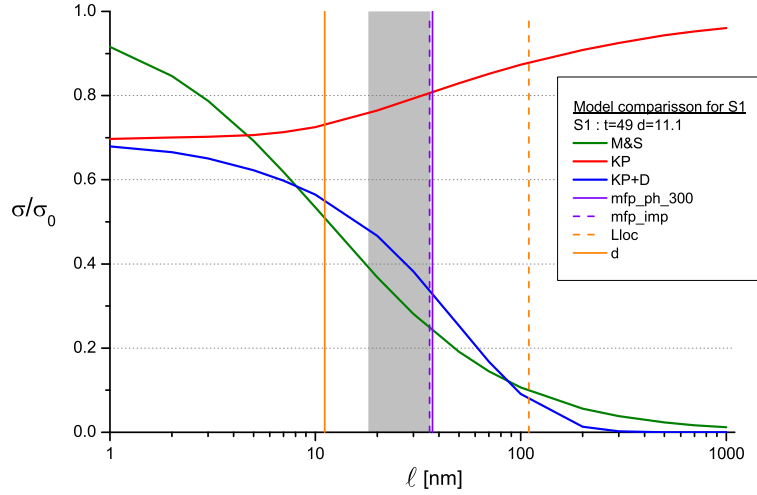


Figura 5.1: Comparación de la conductividad relativa σ/σ_0 usando las teorías de MS y la teoría cuántica de transporte, en función de ℓ para la muestra S1. En la figura: KP corresponde a la teoría incluyendo sólo el potencial KP; KP+D corresponde a KP más la influencia del desorden posicional de los granos; mph_ph_300 corresponde al camino libre medio estimado a 300K; mfp_imp corresponde al camino libre medio de impurezas; Lloc corresponde a la longitud de localización atribuible al sistema.

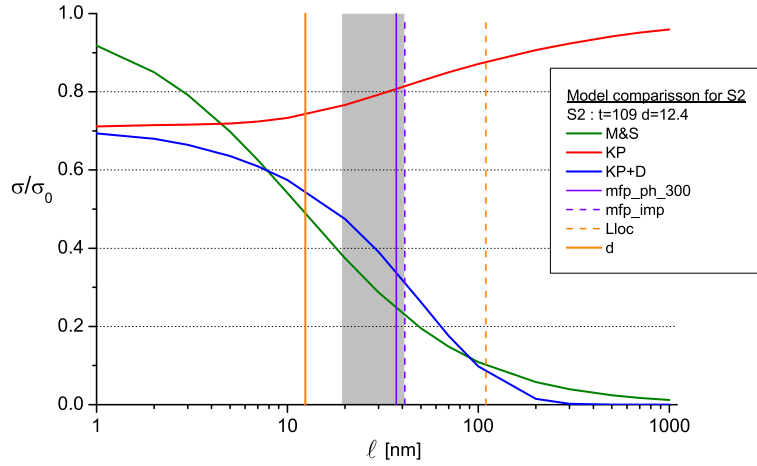


Figura 5.2: Comparación de la conductividad relativa σ/σ_0 usando las teorías de MS y la teoría cuántica de transporte, en función de ℓ para la muestra S2. En la figura: KP corresponde a la teoría incluyendo sólo el potencial KP; KP+D corresponde a KP más la influencia del desorden posicional de los granos; mph_ph_300 corresponde al camino libre medio estimado a 300K; mfp_imp corresponde al camino libre medio de impurezas; Lloc corresponde a la longitud de localización atribuible al sistema.

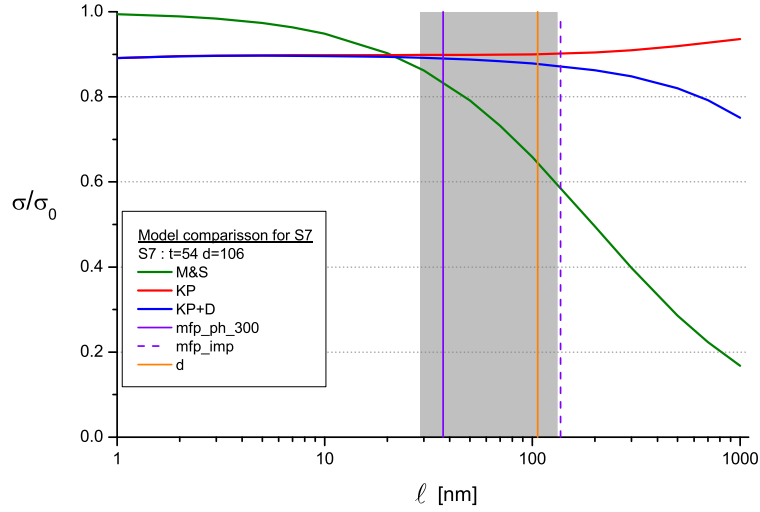


Figura 5.3: Comparación de la conductividad relativa σ/σ_0 usando las teorías de MS y la teoría cuántica de transporte, en función de ℓ para la muestra S7. En la figura: KP corresponde a la teoría incluyendo solo el potencial KP; KP+D corresponde a KP más la influencia del desorden posicional de los granos; la línea de color lila es el valor del camino libre medio estimado a 300K; la línea segmentada de color lila corresponde al camino libre medio de impurezas; la magnitud de la longitud de localización atribuible al sistema, escapa a la escala del gráfico evidenciando la influencia menor de la localización de Anderson en esta muestra.

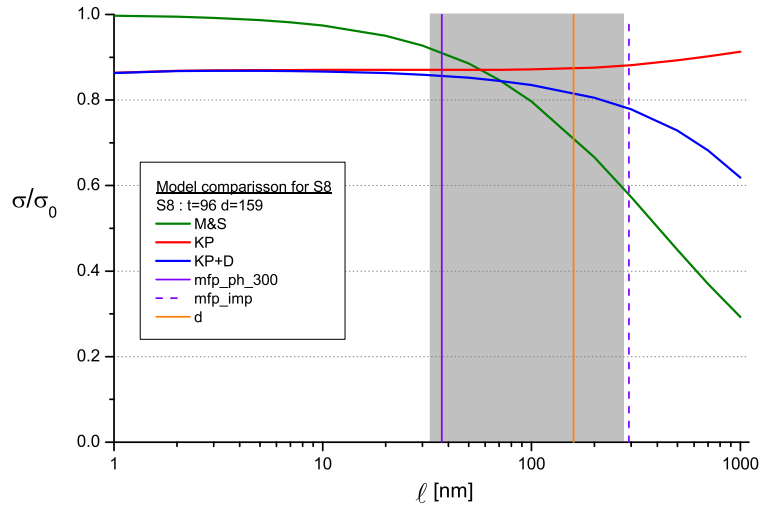


Figura 5.4: Comparación de la conductividad relativa σ/σ_0 usando las teorías de MS y la teoría cuántica de transporte, en función de ℓ para la muestra S8. En la figura: KP corresponde a la teoría incluyendo solo el potencial KP; KP+D corresponde a KP más la influencia del desorden posicional de los granos; la línea de color lila es el valor del camino libre medio estimado a 300K; la línea segmentada de color lila corresponde al camino libre medio de impurezas; la magnitud de la longitud de localización atribuible al sistema, escapa a la escala del gráfico evidenciando la influencia menor de la localización de Anderson en esta muestra.

Con respecto al comportamiento de la teoría en alambres delgados, los resultados serán enviados a publicación.

5.2. Descripción de datos experimentales

En esta sección se muestran los resultados del análisis de los datos sobre resistividad tanto para la teoría de MS como para la teoría cuántica de transporte. Los detalles de los ajustes con temperatura para cada película se muestran en las figuras 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 y el cuadro resumen con los ajustes usando ambas teorías se muestra en la figura 5.17.

El análisis de los datos de la muestra S1 conduce al resultado que al conectar paulatinamente los mecanismos considerados, el más relevante resulta ser el desorden posicional de los granos. Esto pues para el rango de temperaturas considerado, el camino libre medio accesible está entre 15 y 40 nm, lo que incluye el tamaño de los granos. Por otro lado tanto la restricción dada por las bandas de KP, como el confinamiento en la película delgada y su rugosidad en esta escala de distancias tienen una influencia baja en la resistividad total de la muestra, (ver fig 5.5) esto a pesar de que el espesor de esta muestra es sólo de 49 nm.

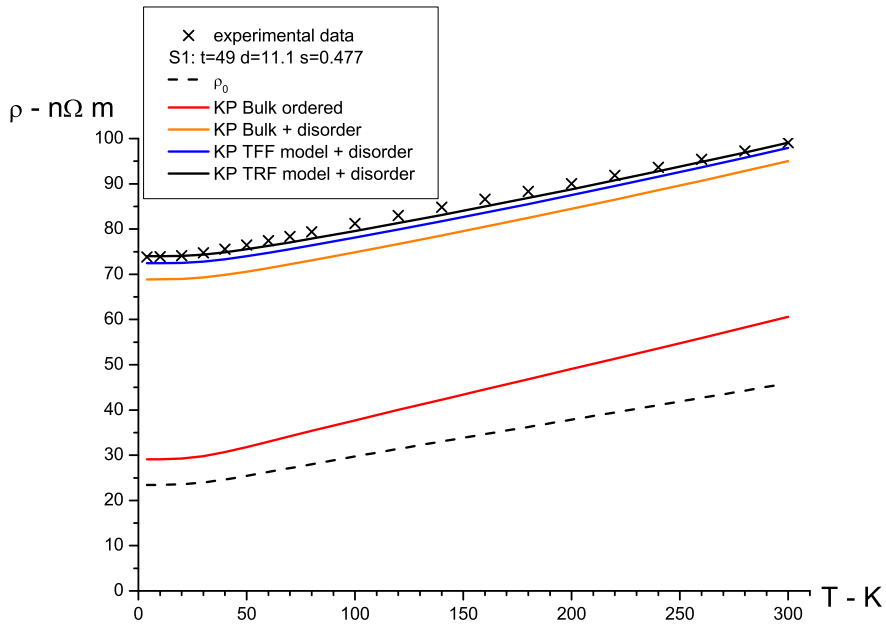


Figura 5.5: Dependencia de la resistividad en función de la temperatura para S1 usando la teoría cuántica de transporte.

En segundo lugar el análisis de los datos de la muestra S2, al igual que S1, muestra como resultado que al conectar paulatinamente los mecanismos considerados, el más relevante resulta ser también el desorden posicional de los granos. Esto pues para el rango de temperaturas considerado, el camino libre medio accesible en el caso de S2 está entre 20 y 40 nm, lo que incluye el tamaño de los granos. Por otro lado tanto la restricción dada por las bandas de KP, como el confinamiento en la película delgada y su rugosidad en esta escala de distancias, tienen una influencia menor en la resistividad total de la muestra (ver fig 5.6).

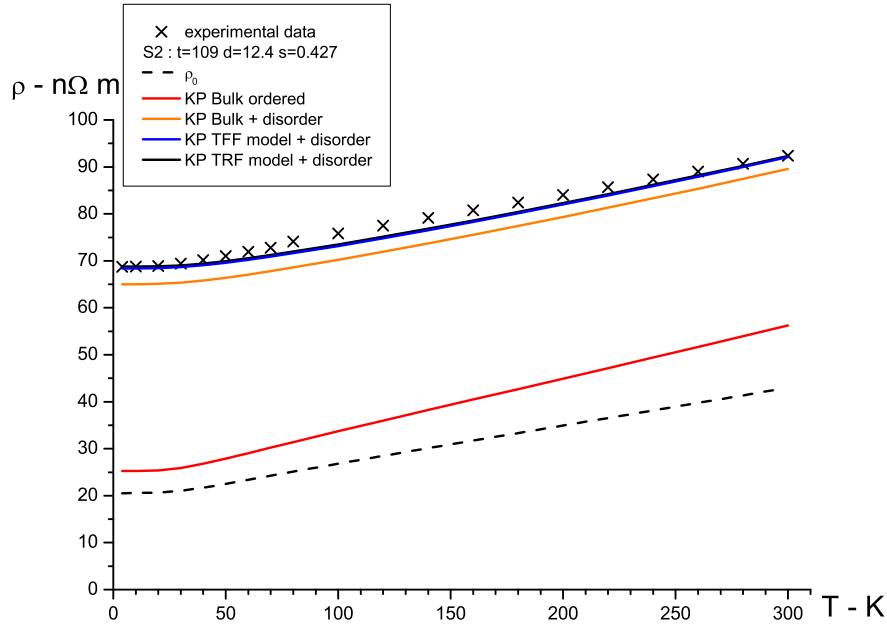


Figura 5.6: Dependencia de la resistividad en función de la temperatura para S2 usando la teoría cuántica de transporte.

En tercer lugar el ajuste de las muestra S7 y S8, muestra que la influencia de los mecanismos de colisión electrón borde de grano, desorden posicional, confinamiento en la película delgada y rugosidad superficial son irrelevantes a la hora de describir los datos experimentales para dichas muestras, indicando que para el rango de los caminos libres medios accesibles, el fenómeno de la conducción para estas muestras está controlado por las impurezas o defectos puntuales del material de la muestra (ver figuras 5.7, 5.8).

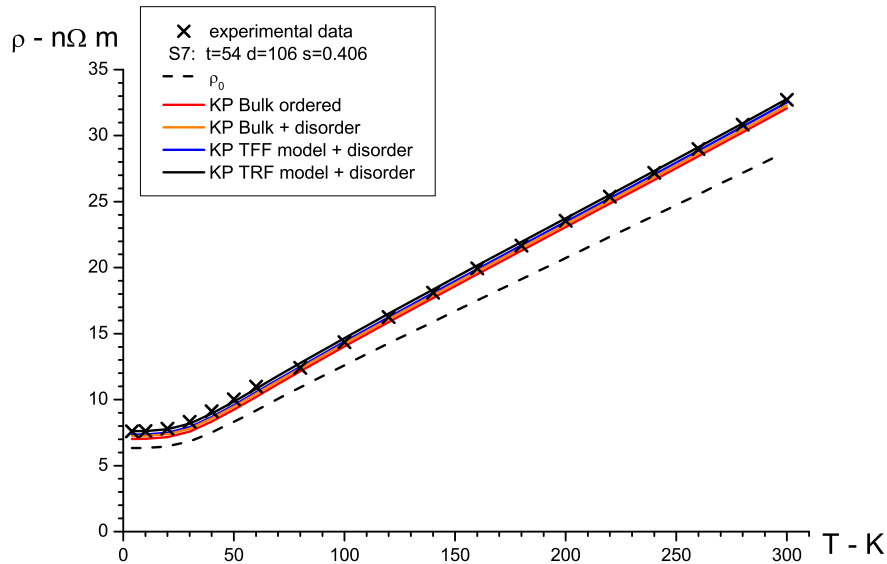


Figura 5.7: Dependencia de la resistividad, en función de la temperatura para S7 usando la teoría cuántica de transporte.

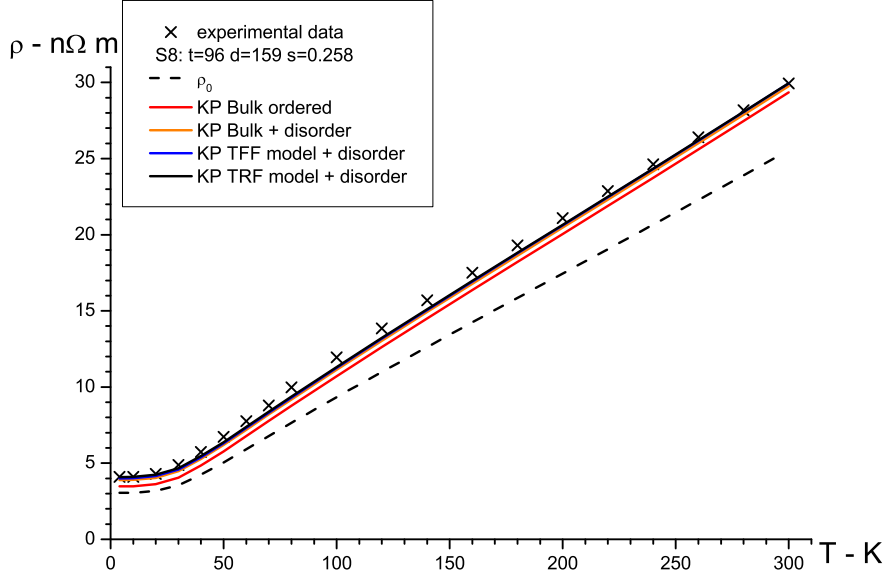


Figura 5.8: Dependencia de la resistividad, en función de la temperatura para S8 usando la teoría cuántica de transporte.

5.3. Comparación entre las predicciones teóricas y los datos de resistividad.

Para comparar cuantitativamente la bondad de las descripciones teóricas proporcionadas por la teoría clásica MS y la teoría cuántica de transporte, y los datos de resistividad en función de la temperatura T para $4 K \leq T \leq 300 K$ en las muestras S1, S2, S7 y S8, se usó el parámetro estadístico *error estadístico estándar* o SSE por sus siglas en inglés, que adaptado a este contexto corresponde a la expresión:

$$SSE = \sqrt{\frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^N \frac{(\rho_{exp}(T_i) - \rho_{teo}(T_i))^2}{\rho_{exp}(T_i)^2}} \quad (5.1)$$

donde $\rho_{exp}(T_i)$ y $\rho_{teo}(T_i)$ corresponden a las resistividades medidas (exp) y predichas por las teorías (teo) respectivamente, para cada una de las $N = 20$ diferentes temperaturas entre $4 K \leq T_i \leq 300 K$ en las cuales se midió la resistividad de cada muestra.

Se observa en la fórmula que SSE es una cantidad adimensional. Se usó SSE por dos razones:

- primero, el uso de un parámetro adimensional permite comparar el error para distintas muestras, independiente del rango de resistividades de la misma;
- segundo, al dividir por la resistividad experimental se elimina una sobrevaloración de error en las resistividades mas elevadas;

El hecho que las muestras analizadas presentan valores de ℓ_0/t y ℓ_0/d que varían sus-

tancialmente particularmente en el caso de la teoría MS, convierte a este indicador en un elemento de juicio significativo.

Los casos considerados para evaluar SSE en los ajustes fueron:

- SSE para MS con el ajuste publicado (primera línea de tabla correspondiente);
- SSE para la teoría cuántica de transporte, en el ajuste considerado (primera línea de tabla correspondiente);
- SSE para ambas teorías considerando una variación de entre $\pm 10\%$ y $\pm 11\%$ en cada parámetro de ajuste (R y ℓ_{imp}), partiendo del ajuste considerado;
- SSE para MS, considerando como parámetros de ajuste ℓ_{imp} de la teoría cuántica de transporte y variando R hasta encontrar un ajuste aceptable.
- SSE para MS, considerando como parámetros de ajuste otro valor de ℓ_{imp} entre el ajuste considerado de MS y el de la teoría cuántica de transporte y variando R hasta encontrar un ajuste aceptable.
- Se intentó hacer el procedimiento inverso de lograr ajustes con la teoría cuántica de transporte partiendo de los parámetros publicados para MS, lo cual no condujo a una descripción aceptable de los datos experimentales pues el error resultó demasiado grande.

Los resultados de las evaluaciones de SSE se pueden ver en las tablas 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5.

Además de la tabla antes expuesta, se incluyeron curvas de nivel para representar gráficamente la capacidad predictiva, para ambas teorías. En el caso de la teoría de MS se calculó SSE para una malla de 100x100 puntos en escala logarítmica. Por otro lado en el caso de la TQT se presentaron curvas de nivel que ajustan 25 puntos (24 en torno al punto de ajuste escogido) de SSE calculados. Los resultados de estos gráficos son reveladores pues ilustran el poder de discriminación de ambas teorías.

5.3.1. Resultados de SSE para muestra S1.

En las figuras 5.9 y 5.10 se observa el comportamiento de la teoría MS en un amplio rango de valores y de la teoría cuántica de transporte en torno a los puntos de ajuste, respectivamente. En particular se observa que para MS existe una amplia región de valores de ℓ_{imp} y R que entregan un nivel de error similar, mientras que para la teoría cuántica de transporte el ajuste es mucho más sensible a variaciones, siendo particularmente sensible a R, para el caso de S1, lo que hace pensar que la influencia de la colisión portador borde de grano es predominante en esta muestra.

Teoría MS $P = 0, Q = 1$		
ℓ_{imp} - nm	R	SSE
3000	0.41	0.01625
3300	0.4100	0.01942
2700	0.4100	0.01869
3000	0.3700	0.15626
3000	0.4500	0.13961
36	0.3140	0.01803
360	0.4050	0.01048

Teoría cuántica.		
ℓ_{imp} - nm	R	SSE
36.0	0.1127	0.01378
36.0	0.1253	0.07070
36.0	0.1003	0.08593
39.6	0.1127	0.03838
32.4	0.1127	0.02411

Tabla 5.2: Evaluación de SSE para la muestra S1. En negrita los parámetros del ajuste seleccionado.

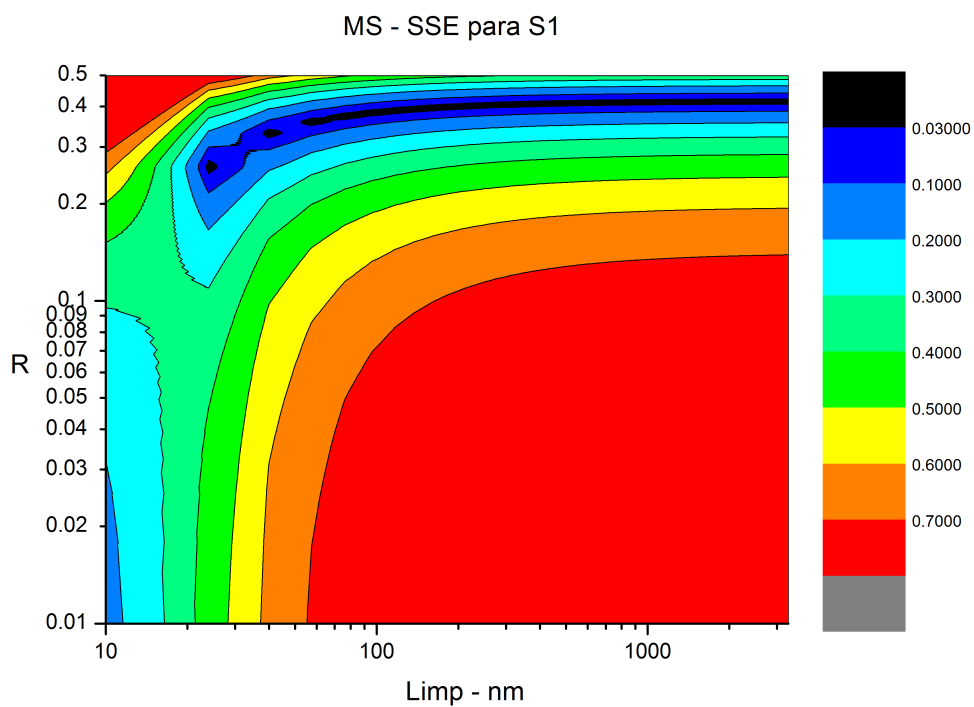


Figura 5.9: Evaluación de SSE para la muestra S1 usando MS.

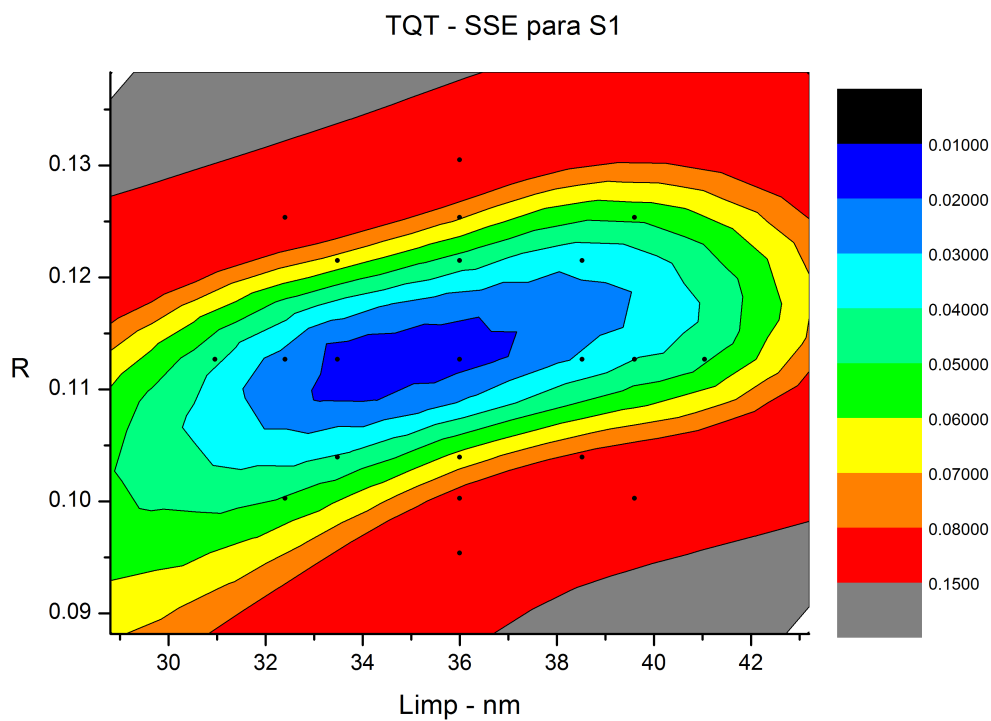


Figura 5.10: Curvas de nivel sobre los puntos de SSE, para la muestra S1, usando la teoría cuántica de transporte.

5.3.2. Resultados de SSE para muestra S2.

En las figuras 5.11 y 5.12 se observa el comportamiento de la teoría MS en un amplio rango de valores y de la teoría cuántica de transporte en torno a los puntos de ajuste, respectivamente. En particular se observa que en este caso también en MS existe una región de valores de ℓ_{imp} y R que entrega un nivel de error similar, mientras que para la teoría cuántica de transporte el ajuste es mucho más sensible a variaciones, siendo nuevamente sensible a R, para el caso de S2, lo que muestra que también en esta muestra la influencia de la colisión portador borde de grano es predominante.

Teoría MS $P = 0, Q = 1$		
ℓ_{imp} - nm	R	SSE
3000	0.43	0.00786
3300	0.4300	0.00750
2700	0.4300	0.00829
3000	0.3870	0.14410
3000	0.4730	0.18405
41	0.3383	0.00483
410	0.4206	0.00274

Teoría cuántica.		
ℓ_{imp} - nm	R	SSE
41.17	0.1013	0.01976
45.29	0.1013	0.04044
37.05	0.1013	0.01620
41.17	0.1126	0.06952
41.17	0.0903	0.09250

Tabla 5.3: Evaluación de SSE para la muestra S2. En negrita los parámetros del ajuste seleccionado.

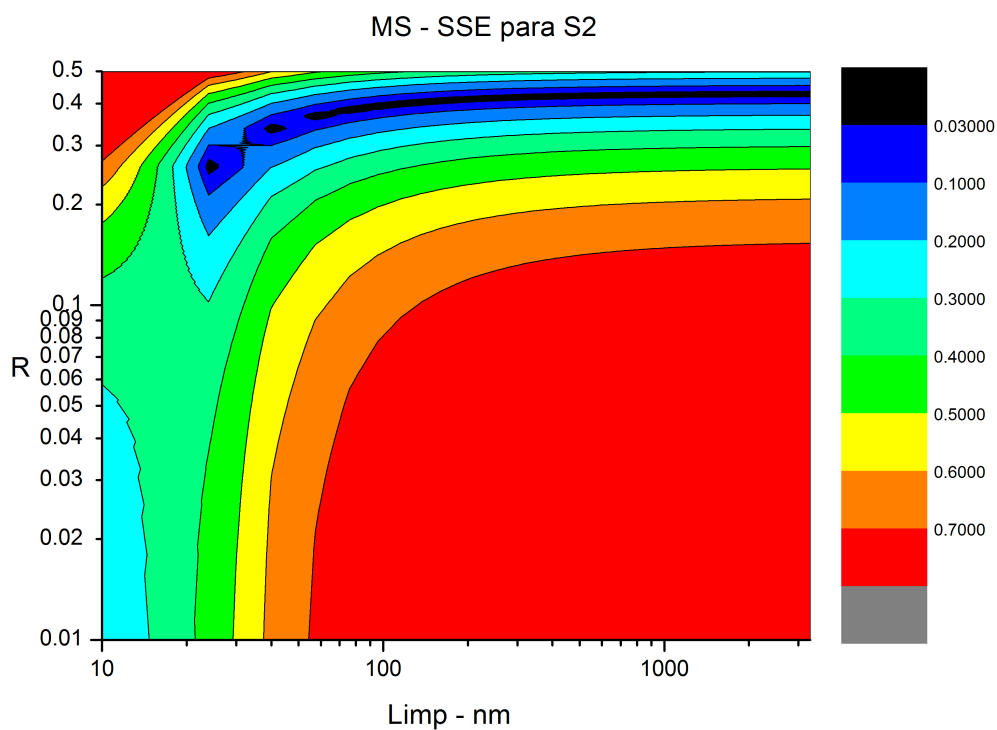


Figura 5.11: Evaluación de SSE para la muestra S2 usando MS.

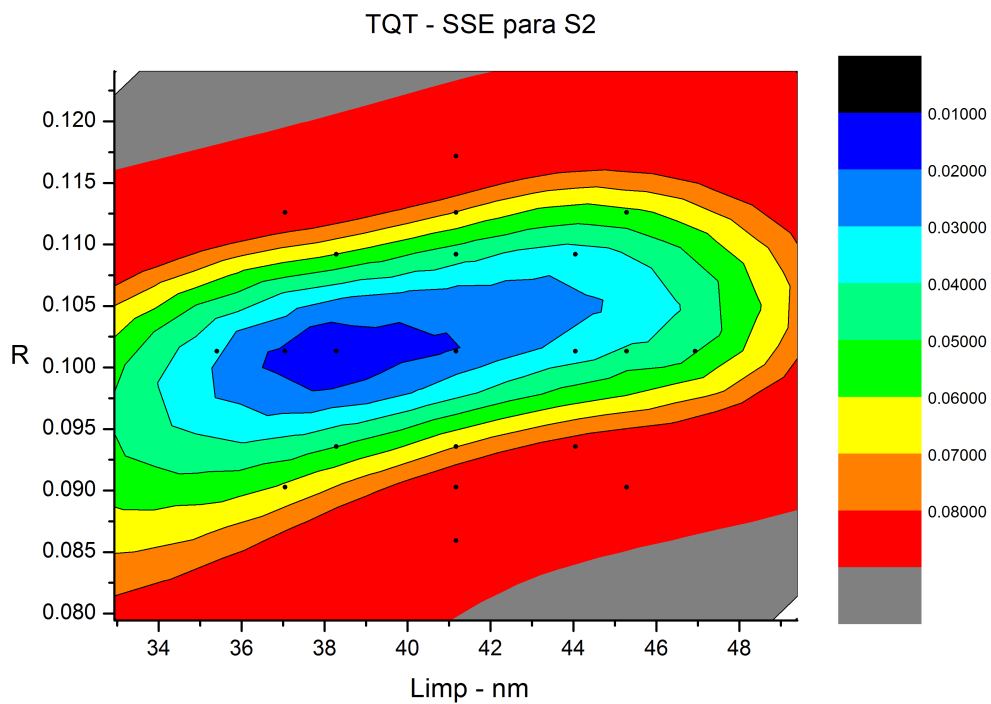


Figura 5.12: Curvas de nivel sobre los puntos de SSE, para la muestra S2, usando la teoría cuántica de transporte.

5.3.3. Resultados de SSE para muestra S7.

Por otro lado, en el caso de las figuras 5.13 y 5.14 se observa el comportamiento de la teoría MS en un amplio rango de valores y de la teoría cuántica de transporte en torno a los puntos de ajuste, respectivamente. En particular se observa que en este caso para MS existe una región de valores de ℓ_{imp} y R que entrega un nivel de error similar, mientras que para la teoría cuántica de transporte el ajuste es mucho más sensible a variaciones, siendo esta vez sensible a ℓ_{imp} , para el caso de S7, lo que muestra la influencia predominante que tiene las impurezas o defectos puntuales, por sobre la colisión electrón borde de grano.

Teoría MS $P = 0, Q = 1$			Teoría cuántica.		
ℓ_{imp} - nm	R	SSE	ℓ_{imp} - nm	R	SSE
3000	0.28	0.04243	136.94	0.0116	0.01361
3300	0.2800	0.04328	150.63	0.0116	0.05402
2700	0.2800	0.04152	123.25	0.0116	0.06529
3000	0.3100	0.05326	136.94	0.0128	0.01719
3000	0.2500	0.07597	136.94	0.0105	0.01481
136.94	1.00E-05	0.14877			
700	0.2220	0.04915			

Tabla 5.4: Evaluación de SSE para la muestra S7. En negrita los parámetros del ajuste seleccionado.

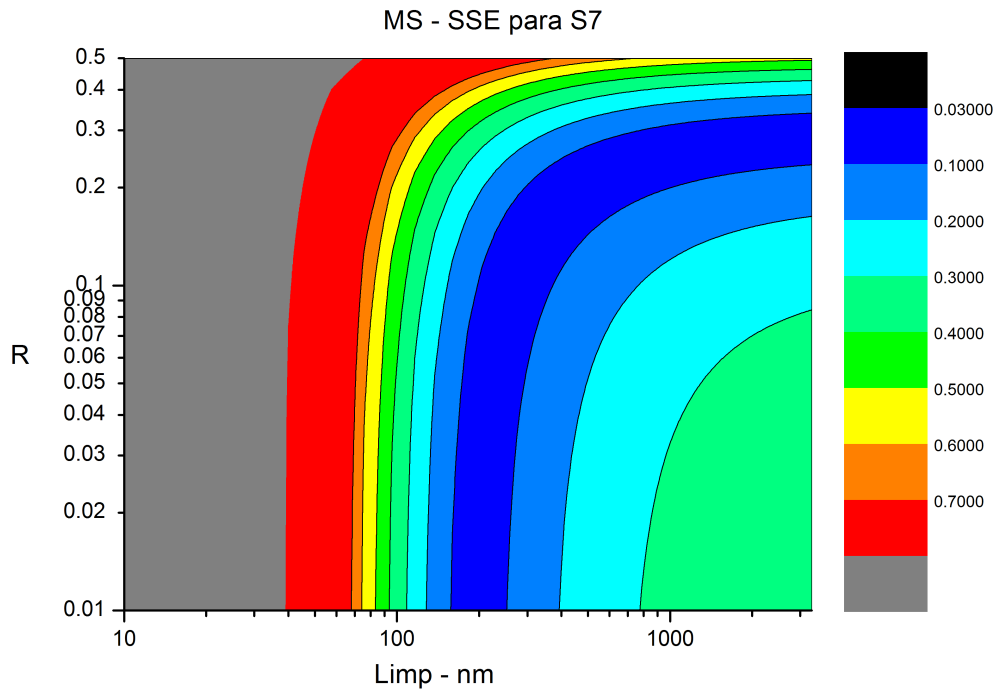


Figura 5.13: Evaluación de SSE para la muestra S7 usando MS.

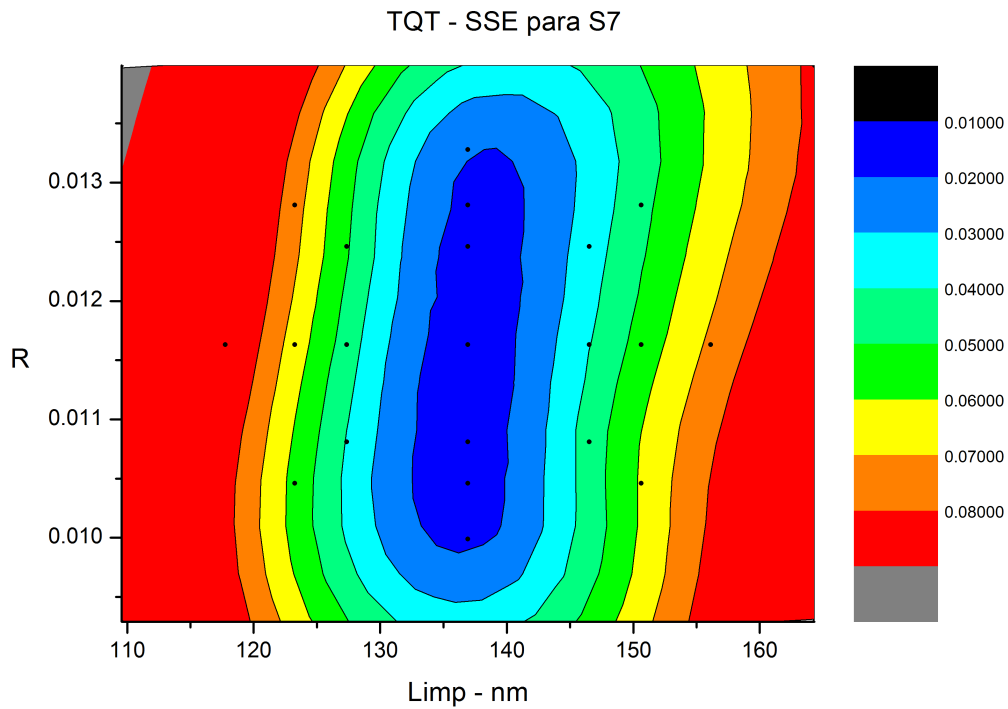


Figura 5.14: Curvas de nivel sobre los puntos de SSE, para la muestra S7, usando la teoría cuántica de transporte.

5.3.4. Resultados de SSE para muestra S8.

Finalmente, en el caso de las figuras 5.15 y 5.16 se observa el comportamiento de la teoría MS en un amplio rango de valores y de la teoría cuántica de transporte en torno a los puntos de ajuste, respectivamente. En particular se observa que en este caso también, para MS existe una región de valores de ℓ_{imp} y R que entrega un nivel de error similar, mientras que para la teoría cuántica de transporte el ajuste es mucho más sensible a variaciones, siendo también esta vez sensible a ℓ_{imp} , para el caso de S8, lo que muestra la influencia predominante que tienen las impurezas o defectos puntuales, por sobre la colisión electrón borde de grano.

Teoría MS $P = 0, Q = 1$			Teoría cuántica.		
ℓ_{imp} - nm	R	SSE	ℓ_{imp} - nm	R	SSE
3000	0.22	0.10274	295	0.0192	0.03652
3300	0.2200	0.10449	324.50	0.0192	0.07090
2700	0.2200	0.10074	265.50	0.0192	0.03621
3000	0.2420	0.09067	295.00	0.0211	0.02661
3000	0.1980	0.12296	295.00	0.0172	0.04939
293	1.00E-05	0.10813	279.98	0.0267	0.05871
1000	0.1590	0.10968			

Tabla 5.5: Evaluación de SSE para la muestra S8. En negrita los parámetros del ajuste seleccionado.

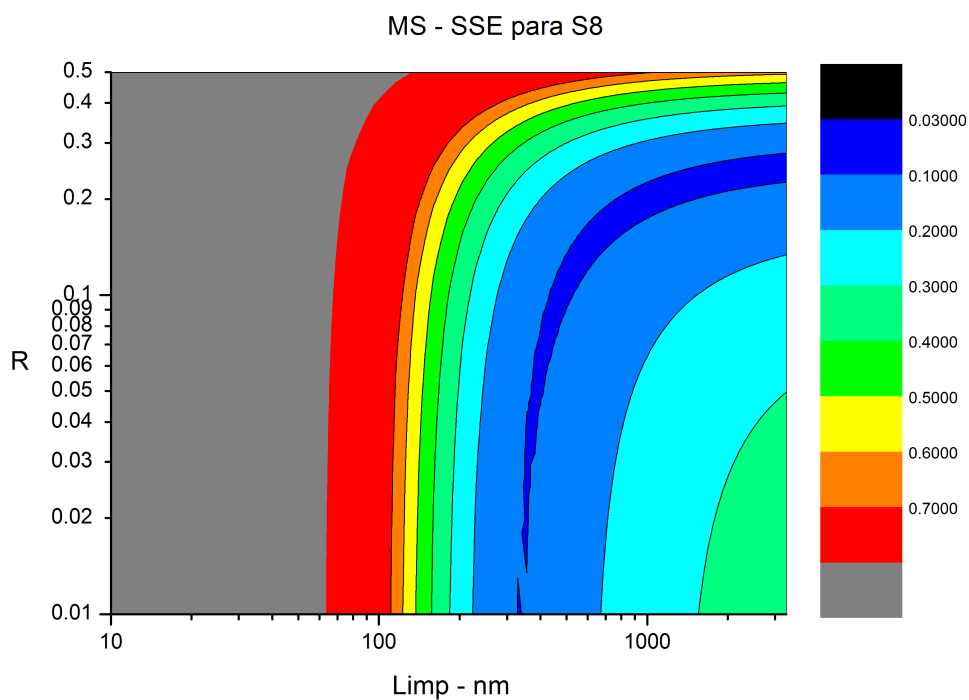


Figura 5.15: Evaluación de SSE para la muestra S8 usando MS.

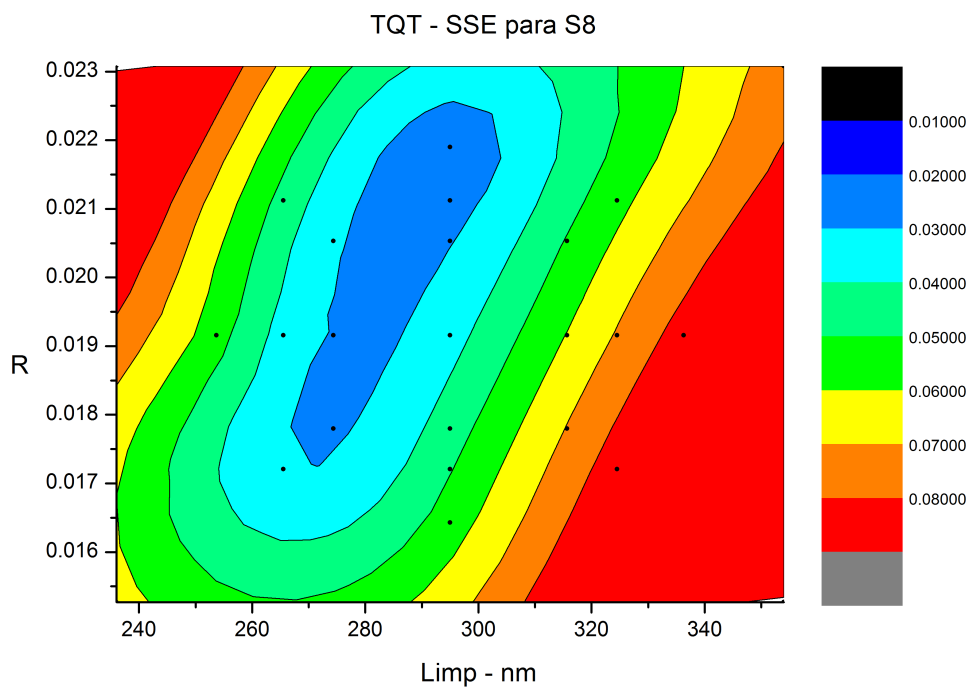


Figura 5.16: Curvas de nivel sobre los puntos de SSE, para la muestra S8, usando la teoría cuántica de transporte.

5.3.5. Conclusiones del análisis de SSE.

El análisis del error comparativo conduce a diversas conclusiones. En primer lugar se puede observar que ambas teorías predicen apropiadamente los resultados experimentales, por cuanto los ajustes dan un valor de SSE igual o inferior a unos pocos puntos porcentuales.

Si comparamos los datos de SSE para S1, resulta importante destacar que para la teoría MS si se varía en 2 órdenes de magnitud el camino libre medio de impurezas o defectos puntuales, aun es posible encontrar un ajuste aceptable variando la reflectividad del borde de grano. Esto resulta sorprendente considerando el amplio uso que se le da a la teoría de MS, por cuanto se ha supuesto que *esta teoría provee una descripción fiel y unívoca de los datos de resistividad de muestras de granos pequeños*, donde los experimentos indican que la resistividad está de hecho controlada por la colisión electrón borde de grano a 4 K, por cuanto la movilidad de Hall resulta ser proporcional al diámetro promedio de los granos, independientemente del espesor de la película [8]. Al revisar con cuidado las variaciones de las tablas de SSE y la figura 5.9 se puede notar que para MS es posible ajustar de manera equivalente los datos de resistividad intercambiando los efectos de la colisión electrón borde de grano con la colisión electrón impurezas o defectos puntuales, lo cual lleva a la conclusión de que *la teoría no provee un mecanismo para discriminar ambos efectos*. Algo similar se puede observar para la tabla SSE de la muestra S2 y la figura 5.11.

En contraste se observa que la teoría cuántica de transporte, ajusta de manera similar los datos experimentales, por ejemplo para S1 y S2, al variar alguno de los parámetros de ajuste en $\pm 10\%$ la influencia en la medida de SSE resulta importante, aumentando en varias veces el valor nominal de SSE respecto del mejor ajuste. Esto se puede considerar como evidencia de que la teoría cuántica de transporte es capaz de discriminar entre la resistividad proveniente de la colisión electrón borde de grano y la resistividad proveniente de la colisión electrón impurezas o defectos puntuales. Este resultado aparece más claro aún, en las curvas de nivel que ajustas SSE para la teoría cuántica en las figuras 5.10 y 5.12, , donde además se observa que el ajuste de la teoría cuántica, en el caso de S1 y S2, es más sensible a R que a ℓ_{imp} lo que es esperable por cuanto en ambas muestras el tamaño de grano promedio es muy inferior al camino libre medio de los portadores en ausencia de bordes de grano.

Una situación equivalente se puede observar para las muestras de tamaño promedio más grandes, S7 y S8, para las cuales la teoría de MS no es capaz de determinar unívocamente los efectos individuales de los mecanismos de colisión, mientras que la teoría cuántica de transporte sí. También en el caso de estas muestras el error de ajuste SSE de la teoría cuántica de transporte resulta ser 3 veces menor que el error asociado a la teoría clásica de MS. En este caso, como se ve en las figuras 5.13 y 5.14 (para S7) y 5.15 y 5.16 (para S8) las predicciones de la teoría cuántica son más ajustadas a los datos experimentales, además de mostrar una sensibilidad mayor a cambios en ℓ_{imp} lo que es esperable para un sistema en el que los tamaños de grano promedio son mucho mayores que el camino libre medio de los portadores de carga en ausencia de granos.

5.4. Resumen de resultados

El resumen del análisis de los datos sobre resistividad se puede observar en la tabla 5.6. Se puede observar que la longitud de localización asociada a las muestras de granos más pequeños es congruente con la influencia del desorden posicional de los granos.

Muestra	t	d	s	δ	ξ	ℓ_{imp}	R	L_{loc}	R_{MS}
S1	49	11.1	0.477	1.3	8.9	35.9	0.1127	105.8	0.41
S2	109	12.4	0.427	1.3	7.9	41.1	0.1013	109.5	0.43
S7	54	106	0.406	3.1	58.4	136.5	0.0116	19365	0.28
S8	96	159	0.258	4.1	68.2	292.7	0.0192	12676	0.22

Tabla 5.6: Parámetros usados para describir la resistividad de las muestras S1, S2, S7 y S8.

Un resumen de la descripción de los datos experimentales usando MS y la teoría cuántica, se puede observar en la figura 5.17.

Conclusiones importantes en este punto son:

- para muestra de granos columnares en que $d > t$ la disminución de estados disponibles en la esfera de Fermi debido a la influencia del potencial de KP, conduce a que la reflectividad de grano necesaria para describir los datos según la teoría cuántica, sea un orden de magnitud inferior a la observada en los análisis de la teoría clásica MS. La localización de Anderson en este caso no tiene influencia ninguna. En este caso la teoría cuántica de transporte presenta una sensibilidad mayor a cambios en ℓ_{imp} (ver figuras 5.9, 5.10, 5.11 y 5.12);
- en el caso de muestras de granos pequeños $d < t$, la longitud de localización de Anderson es del orden de 110 nm, por lo tanto la contribución a la resistividad provocada por el desorden posicional de los bordes de grano y la consecuente localización de Anderson resulta dominante;
- la reflectividad requerida por la teoría cuántica de transporte para el caso $d < t$, es aproximadamente 4 veces inferior a la reflectividad necesaria en la teoría clásica MS. En este caso la teoría cuántica de transporte presenta una sensibilidad mayor a cambios en R (ver figuras 5.13, 5.14, 5.15 y 5.16).

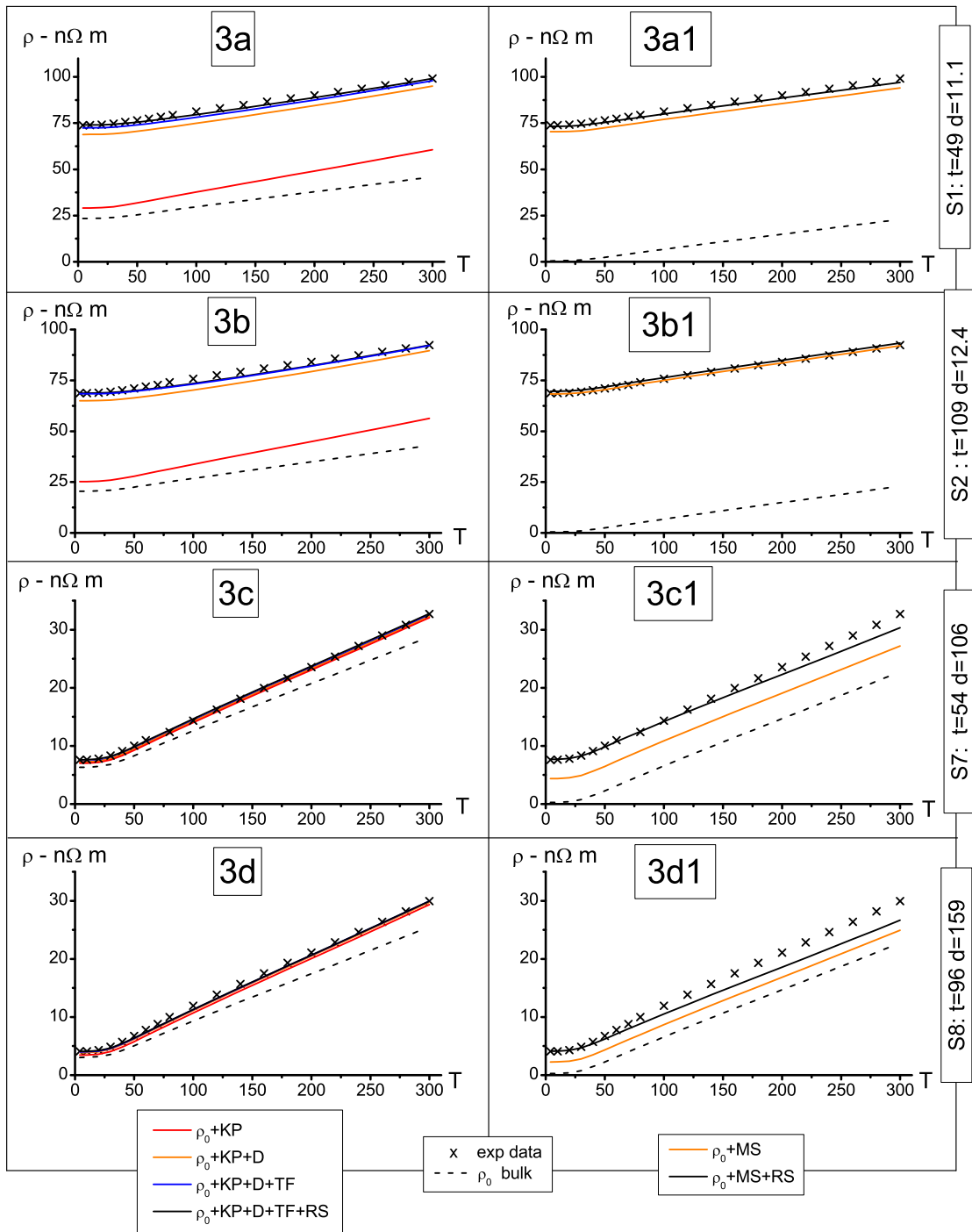


Figura 5.17: Resistividad en función de temperatura, para S1, S2, S7 y S8 usando la teoría cuántica de transporte y la teoría clásica de MS.

Capítulo 6

Discusión.

Parece notable que tanto la teoría semiclásica MS como la teoría cuántica de transporte proporcionen una descripción de los datos de resistividad con una bondad de ajuste igual o inferior a algunos puntos porcentuales y, sin embargo, los fenómenos implicados subyacentes al aumento de la resistividad de acuerdo a ambas teorías sean marcadamente diferentes.

Para muestras de granos grandes (columnares) – la base de la teoría MS – donde $d > \ell_{300}$ ($\ell_{300} = 38nm$ para el oro), la teoría clásica requiere una reflectividad de aproximadamente $R = 0,22 - 0,28$ para explicar los datos, bastante grande para una teoría de perturbación a primer orden. Esto en contraste con la descripción cuántica, donde la mayor parte del aumento de la resistividad se atribuye a una disminución en el número de estados en la esfera de Fermi dados por las bandas permitidas del potencial KP; en consecuencia, la reflectividad requerida por la teoría cuántica resulta ser un orden de magnitud más pequeño. La descripción de los datos de resistividad proporcionadas por la teoría cuántica parece consistentemente mejor que la descripción proporcionada por el modelo MS clásico.

En el caso contrario, de muestras de tamaño promedio de grano pequeños tal que $d < \ell_{300}$, una reflectividad enorme $R_{MS} > 0,4$ se requiere para la teoría MS, lo que significa que más del 40% de los electrones se reflejan al chocar con el primer borde de grano, calculado utilizando teoría de perturbación a primer orden. Esto en contraste con la teoría cuántica, donde la mayor parte del aumento de la resistividad no surge de la reflexión parcial de los electrones en los bordes de grano, si no que es debido en cambio a la localización de Anderson inducida por la dispersión de electrones por sucesivos bordes de grano desordenados caracterizados por una longitud de localización del orden de $110nm$; la reflectividad requerida por la teoría cuántica resulta ser aproximadamente la cuarta parte de la requerida por el modelo clásico MS.

Un elemento que distingue a la teoría cuántica de transporte de su par clásico MS, es que provee una descripción de la dependencia de la resistividad con temperatura, donde la contribución a la resistividad originada en la colisión electrón borde de grano puede ser atribuida a una reflectividad de borde de grano R única y donde además la contribución a la resistividad originada en la colisión electrón impurezas o defectos puntuales puede ser atribuida a un camino libre medio de impurezas ℓ_{imp} único. Esto en contraste con la teoría

clásica de MS donde una descripción aceptable de la dependencia de la resistividad como función de la temperatura, puede lograrse para distintos valores de los parámetros (R, ℓ_{imp}) .

La teoría cuántica de transporte que aquí se presenta, plantea otra nueva e interesante característica: una fuerte interferencia entre la dispersión de electrones en una muestra masiva y la dispersión de electrones por bordes de grano en una muestra cristalina que contiene granos.

En el límite de una muestra cristalina muy pura con una concentración muy pequeña de defectos puntuales, donde los fonones están congelados ($\lim \ell \rightarrow \infty$), la resistividad proveniente sólo de la colisión electrón borde de grano ρ_{GB} diverge, creciendo exponencialmente al aumentar el camino libre medio en el grueso ℓ , como consecuencia de la localización de Anderson; en consecuencia la resistividad observada de la muestra ρ_S es tal que $\rho_S \neq \rho_B + \rho_{GB}$ donde ρ_B es la resistividad de la muestra masiva en ausencia de bordes de grano, lo que representa una violación severa a la regla de Mathiessen.

Conclusión

En este trabajo se ha calculado, por primera vez, la conductividad de una muestra metálica basada en la mecánica cuántica del proceso de colisión electrón borde de grano. Los resultados de este cálculo permiten esclarecer la influencia de dicho mecanismo en la conductividad, a la luz del estado actual tanto de la teoría como de la industria de circuitos integrados. Este cálculo resulta laborioso, pero su importancia es considerable desde el punto de vista de su aplicación.

En efecto, en vez de partir desde la tradicional ecuación de transporte de Boltzmann, los resultados de esta teoría son directamente obtenibles de la ecuación de Schrödinger, usando el formalismo de Kubo. Esto posibilita que los efectos colectivos de la formulación ondulatoria base de la mecánica cuántica puedan ser reconocidos, y mas aún permite dilucidar el origen de algunos comportamientos anteriormente atribuidos a reflectividades de borde de grano grandes.

Al observar las figuras que describen los datos experimentales, y las curvas de σ/σ_0 , el hecho que la curva semiclásica de MS tienda a cero cuando el camino libre medio de los portadores ℓ crece por sobre $1 \mu m$ para un sistema desordenado, mientras que la misma curva desde la teoría cuántica de transporte para el mismo sistema ordenado, parte desde un valor y crezca hasta llegar a un valor cercano a 1, muestra un cambio importante en la concepción del fenómeno de la colisión electrón borde de grano. Es claro, entonces, que el cambio de enfoque desde la BTE hacia la formulación propuesta en la teoría cuántica de transporte, tiene consecuencias más profundas que sólo una mejora en las herramientas de cálculo.

Por una parte, desde el punto de vista semiclásico, cada borde de grano contribuye reflejando parcialmente los portadores de carga. En la concepción cuántica no existe esta reflexión parcial, por cuanto los bordes de grano crean bandas que restringen la esfera de Fermi.

Otro elemento en contra de la formulación de MS, es que si bien es cierto logra describir datos experimentales en ausencia de campo magnético, el aumento de resistividad de dos órdenes de magnitud predicho a 4 K, resulta ser por lo menos cuestionable para una formulación basada en una teoría de perturbación a primer orden.

Las figuras que comparan la descripción de los datos experimentales de las muestras S1 y S2 basados en MS y en la teoría cuántica de transporte, muestran que si se intenta abordar el problema desde la teoría de MS, se requiere una reflectividad del orden del 40 % asumiendo para ello que una fracción importante de portadores no atraviesa el primer borde de grano.

Por el contrario, si se acepta la teoría de transporte cuántica, se reconoce que la contribución a la resistividad acompañada de una caída en la conductividad relativa σ/σ_0 , son explicables admitiendo que los portadores de carga comienzan a verse afectados crecientemente por la localización de Anderson gatillada por el desorden posicional de los bordes de grano. Observando las mismas figuras pero para las muestras S7 y S8, queda claro que ninguno de los efectos cuánticos mencionados (localización de Anderson, estructura de bandas, confinamiento de la función de onda en la dirección del espesor) es relevante para esta región de parámetros.

Un aspecto importante de la teoría cuántica radica en que es capaz de predecir la dependencia de la resistividad de una muestra como función de la temperatura, *para un par único de parámetros* (R, ℓ_{imp}) . En el caso de MS esto no es así, por cuanto diferentes valores de (R, ℓ_{imp}) entregan predicciones de dicha dependencia (resistividad con temperatura) con un error estadístico comparable. Este elemento resulta crucial pues evidencia que la teoría cuántica atribuye los efectos combinados de la colisión electrón borde de grano y electrón impurezas/defectos puntuales a su “legítimo dueño”, encontrando una predicción con temperatura óptima para un par específico y único de (R, ℓ_{imp}) . Mas aún, como consecuencia del análisis de sensibilidad, se puede inferir que la teoría cuántica puede determinar qué mecanismo de colisión tiene mayor preponderancia (ver curvas de nivel 5.9, 5.11, 5.13, 5.15 para MS, y 5.10, 5.12, 5.14 y 5.16).

En consecuencia para las muestras consideradas se puede concluir que:

- existen indicios que hacen pensar que los mecanismos de colisión presentes en el grueso y la colisión electrón borde de grano, violan la regla de Mathiessen;
- el aumento en resistividad para muestras en que los granos forman estructuras columnares donde su *diámetro promedio es mayor que el camino libre medio de los portadores a temperatura ambiente* es resultado de la disminución de estados disponibles para la conductividad debido a la restricción de bandas aplicadas a la esfera de Fermi;
- en muestras en que los granos forman estructuras donde su *diámetro promedio es menor que el camino libre medio de los portadores*, el aumento de resistividad se origina en gran medida en la localización de Anderson que sufren los portadores debido al desorden posicional de los bordes de grano.

La aplicación práctica inmediata de la teoría cuántica presentada, es que se espera que la localización de Anderson sea cada vez más dominante para controlar la resistividad de las interconexiones metálicas involucradas en la manufactura de circuitos integrados planeada por la industria electrónica mundial (ITRS) para la próxima década. Por lo tanto, aumentar no sólo el tamaño medio de los granos, si no que también disminuir el grado de desorden estadístico de dicha estructura, puede tener un impacto significativo en la resistividad de estas interconexiones nanométricas.

Bibliografía

- [1] A. F. Mayadas and M. Shatzkes. Electrical-resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces. *Physical Review B*, 1(4):1382, february 1970.
- [2] E. H. Sondheimer. The mean free path of electrons in metals. *Advances in Physics*, 1(1):1, January 1952. A Quaterly Supplement of the Philosophical Magazine.
- [3] Ricardo Henríquez Correa. *Resistividad inducida por scattering electrón-superficie y scattering electrón-borde de grano en películas delgadas de oro depositadas sobre mica*. PhD thesis, Universidad de Chile, 2010.
- [4] Ricardo Henriquez, Simon Cancino, Andres Espinosa, Marcos Flores, Thomas Hoffmann, German Kremer, Judit Lisoni, Luis Moraga, Roberto Morales, Simon Oyarzun, Marco Antonio Suarez, Alejandro Zúñiga, and Raul Munoz. Electron grain boundary scattering and the resistivity of nanometric metallic structures. *Physical Review B*, 82:13409, 2010.
- [5] Raul Munoz, Claudio Gonzalez-Fuentes, Ricardo Henriquez, Andres Espinosa, German Kremer, Luis Moraga, Antonio Ibañez-Landeta, Sebastian Bahamondes, Sebastian Donoso, and Marcos Flores. Resistivity of thin gold films on mica induced by electron-surface scattering from a self-affine fractal surface. *Journal of Applied Physics*, 110:023710, 2011.
- [6] Claudio Arenas. Resistivity of thin metal films induced by electron surface scattering and electron grain boundary scattering: A comparison between the classical theory of Mayadas and Shatzkes, and quantum theory of Palasantzas. Master's thesis, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias, Departamento de Física, 2009.
- [7] Ricardo Henriquez, Marcos Flores, Luis Moraga, German Kremer, Claudio González-Fuentes, and Raul C. Munoz. Electron scattering at surfaces and grain boundaries in thin Au films. *Applied Surface Science*, 273:315–323, 2013.
- [8] Ricardo Henriquez, Luis Moraga, German Kremer, Marcos Flores, Andres Espinosa, and Raul C. Munoz. Size effects in thin gold films: Discrimination between electron-surface and electron-grain boundary scattering by measuring the Hall effect at 4 K. *Applied Physics Letters*, 102:–, 2013.

- [9] Ricardo Henriquez, Simon Oyarzun, Marcos Flores, Marco Antonio Suarez, Luis Moraga, German Kremer, Claudio A. Gonzalez-Fuentes, Marcelo Robles, and Raul C. Munoz. Size effects on the hall constant in thin gold films. *Journal of Applied Physics*, 108:–, 2010.
- [10] F. J. Blatt. Theory of mobility of electrons in solids. *Solid State Physics, Advances in Research and Applications*, 4, 1957.
- [11] Marcelo Robles, Claudio Gonzalez-Fuentes, Ricardo Henriquez, German Kremer, Luis Moraga, Simón Oyarzun, Marco Antonio Suarez, Marcos Flores, and Raul Munoz. Resistivity of thin gold films on mica induced by electron surface scattering: Application of quantitative scanning tunneling microscopy. *Applied Surface Science*, 258:3393–3404, 2012.
- [12] Werner Steinhögl, Günther Schindler, Gernot Steinlesberger, and Manfred Engelhardt. Size-dependent resistivity of metallic wires in the mesoscopic range. *Physical Review B*, (66):075414, August 2002.
- [13] Werner Steinhögl, Günther Schindler, M. Traving, and Manfred Engelhardt. Comprehensive study of the resistivity of copper wires with lateral dimensions of 100 nm and smaller. *Journal of Applied Physics*, (97):023706, December 2005.
- [14] W. Zhang, S. H. Brongersma, Z. Li, D. Li, O. Richard, and K. Maex. Analysis of the size effect in electroplated fine copper wires and a realistic assessment to model copper resistivity. *Journal of Applied Physics*, (101):063703, March 2007.
- [15] W. Wu, S. H. Brongersma, M. Van Hove, and K. Maex. Influence of surface and grain boundary scattering on the resistivity of copper in reduced dimensions. *Applied Physics Letters*, 84(15):2838, April 2004.
- [16] H. Marom and M Eizenberg. The effect of surface roughness on the resistivity increase in nanometric dimensions. *Journal of Applied Physics*, 99:123705, June 2006.
- [17] H. Marom, J. Mullin, and M Eizenberg. Size dependent resistivity of nanometric copper wires. *Physical Review B*, 74:045411, July 2006.
- [18] Doohoo Choi, Xuan Liu, Patrick Schelling, Kevin Coffey, and Katayun Barmak. Failure of semiclassical models to describe resistivity of nanometric polycrystalline tungsten films. *Journal of Applied Physics*, 115:104308, 2014.
- [19] J.M. Rickmann and K. Barmak. Simulation of electrical conduction in thin polycrystalline metallic films: Impact of microstructure. *Journal of Applied Physics*, 114:133703, 2013.
- [20] Ryogo Kubo. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *Journal of the Physical Society of Japan*, 12:570–586, 1957.
- [21] Neil Ashcroft and David Mermin. *Solid State Physics*. Saunders, New York, first edition, 1976. 316-328 pp.

- [22] M. S. P. Lucas. Electrical conductivity of thin metallic films with unlike surfaces. *Journal of Applied Physics*, 36(5):1632–1635, May 1965.
- [23] P. W. Anderson. Absence of diffusion in certain random lattices. *Physical Review*, 109:1492, 1958.
- [24] D. J. Thouless. Maximum metallic resistance in thin wires. *Physical Review Letters*, 39:1167, 1977.
- [25] D. Thouless. *50 Years of Anderson Localization*. World Scientific Press, 2010.
- [26] G.D. Mahan. *Many particle physics, 2nd edition*, chapter 7. Plenum, New York, 1990.
- [27] J. Rammer. *Quantum Field Theory of Non-Equilibrium States*, chapter 6. Cambridge University press, 2007.
- [28] G. A. Luna-Acosta, F. M. Izrailev, N. M. Makarov, U. Kuhl, and H.J. Stackmann. One dimensional Kronig-Penney model with positional disorder: Theory versus experiment. *Physical Review B*, 80:115112, 2009.
- [29] Raúl C Munoz, Guillermo Vidal, Germán Kremer, Luis Moraga, and Claudio Arenas. Surface-induced resistivity of gold films on mica: comparison between the classical and the quantum theory. *Journal of physics: condensed matter*, 11:L299, 1999.
- [30] R.A. Matula. Electrical resistivity of copper, gold, palladium and silver. *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, 8:1147, 1979.
- [31] L. Sheng, D. Y. Xing, and Z. D. Wang. Transport theory in metallic films: crossover from the classical to the quantum regime. *Physical review B*, 51(11):7325, march 1995.

Apéndice

Apéndice A

Ecuación de Schrödinger incluyendo el potencial KP.

Para describir la dispersión electrón borde de grano, como se vio anteriormente, se utiliza un potencial constituido por una serie de deltas de Dirac, con el fin de modelar los bordes de grano. Inicialmente la distancia entre bordes de grano es uniforme de valor d .

Como el problema que se quiere resolver es en régimen permanente, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo a resolver tiene la forma:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\vec{r}} + V(\vec{r})\right)\Psi(x, y, z) = \varepsilon_F \Psi(x, y, z) \quad (\text{A.1})$$

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{\hbar^2}{2m} S \delta(x - x_n) \quad x_n - x_{n-1} = d \quad (\text{A.2})$$

Utilizando separación de variables para la función de onda dependiente de x :

$$\Psi(x, y, z) = \phi(x)f(y, z) \quad (\text{A.3})$$

y como consecuencia de la periodicidad del potencial en x , se puede aplicar el teorema de Bloch. Con esto más las condiciones de borde apropiadas para el potencial descrito, la función de onda en la dirección \hat{x} se puede escribir de la forma:

$$\phi(x) = \sum_m \theta_m(x) e^{im\xi} u(x - md) \quad (\text{A.4})$$

$$u(x) = \sin(k_x(x - d)) + e^{i\xi} \sin(k_x x) \quad (\text{A.5})$$

$$\cos \xi = \cos(k_x d) + \frac{S}{2k_x} \sin(k_x d) \quad (\text{A.6})$$

donde $\theta_m(x)$ vale 1 si x está entre md y $(m + 1)d$, y 0 si no.

Apéndice B

Función de Green del problema de KP.

Desde la ecuación de Schrödinger podemos escribir además la ecuación para la función de Green $G(\vec{r}, \vec{r}') = G(\vec{r}, \vec{r}'; E = \varepsilon_F)$:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \varepsilon_F - V(\vec{r}) \right) G(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r}, \vec{r}') \quad (\text{B.1})$$

Ocupando la transformada de Fourier para descomponer la función de Green en la dirección de \hat{x} :

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{2m}{\hbar^2} \int \frac{d^2 \vec{k}_\perp}{(2\pi)^2} e^{i\vec{k}_\perp(\vec{r}_\perp - \vec{r}'_\perp)} g(k_x; x, x') \quad (\text{B.2})$$

donde $\vec{r}_\perp = y\hat{y} + z\hat{z}$ y $g(k_x; x, x')$ es la función de Green unidimensional solución de:

$$\frac{\partial^2 g(k_x; x, x')}{\partial x^2} + \left[k_x^2 - S \sum_n \delta(x - nd) \right] g(k_x; x, x') = \delta(x - x'), \quad (\text{B.3})$$

donde $k = \sqrt{k_F^2 - k_\perp^2}$. Por otro lado la función de Green g se puede calcular a través de la ecuación de Dyson:

$$g(k_x; x, x') = g_0(k_x; x, x') + \int_{-\infty}^{\infty} g_0(k_x; x, x_1) w(x_1) g(k_x; x_1, x') dx_1 \quad (\text{B.4})$$

$$w(x) = S \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - x_n) \quad (\text{B.5})$$

$$\Rightarrow g(k_x; x, x') = g_0(k_x; x, x') + S \sum_{m=-\infty}^{\infty} g_0(k_x; x, md) g(k_x; md, x') \quad (\text{B.6})$$

donde $g_0(k_x; x, x') = \exp(ik_x|x - x'|)/(2ik_x)$ es la función de Green de la partícula libre. Al colocar sucesivamente $x = nd$ en la ecuación anterior, se obtiene un sistema lineal de ecuaciones de la forma:

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{n-m} g(k_x; md, x') = g_0(k_x nd, x') \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (\text{B.7})$$

$$C_n = \delta_{n,0} - S \frac{e^{ik_x d|n|}}{2ik_x} \quad (\text{B.8})$$

Esta serie de ecuaciones se puede resolver usando la transformada discreta de Fourier:

$$\tilde{f}(\xi) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} f_n e^{in\xi} \quad ; \quad f_n = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \tilde{f}(\xi) e^{-in\xi} d\xi \quad (\text{B.9})$$

Se puede observar que $\tilde{f}(\xi + 2\pi) = \tilde{f}(\xi)$. Alternativamente las definiciones de la transformada de Fourier pueden ser consideradas como las relaciones de completitud y ortogonalidad,

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{in\xi} d\xi = \delta_{n,0}; \quad \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\xi} = 2\pi \delta(\xi) \quad (\text{B.10})$$

Por medio de la transformada de Fourier de C_n , $g_0(k; nd, x')$ y $g(k; nd, x')$, se encuentra que el conjunto de ecuaciones lineales para C_n es equivalente a la ecuación,

$$\tilde{C}_n(k_x; \xi) \tilde{g}(k_x; \xi, x') = \tilde{g}_0(k_x; \xi, x') \quad (\text{B.11})$$

donde

$$\tilde{C}(k; \xi) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n(k) e^{in\xi} \quad (\text{B.12})$$

$$= 1 - \frac{S}{2ik} - \frac{S}{2ik} \sum_{n=1}^{\infty} [e^{in(kd+\xi)} + e^{in(kd-\xi)}] \quad (\text{B.13})$$

$$\Rightarrow \tilde{C}_n(k_x; \xi) = \frac{\cos(k_x d) + S \sin(k_x d) - \cos(\xi)}{\cos(k_x d) - \cos(\xi)} \quad (\text{B.14})$$

para lo cual se requiere que $\text{Im } k > 0$ de tal forma que la serie de la transformada discreta de Fourier converja. De la misma forma, se puede encontrar la transformada para \tilde{g}_0 :

$$\begin{aligned} \tilde{g}_0(k_x; \xi, x') &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} g_0(k_x; nd, x') e^{in\xi} = \frac{1}{2ik_x} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{ik_x |nd-x'| + in\xi} \\ &= \frac{\phi(\xi; x')}{2k_x (\cos(k_x d) - \cos(\xi))} \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

donde ϕ corresponde por construcción a la función de onda del problema en la dirección \hat{x} A.4. Se puede notar aquí que esta función obedece el teorema de Bloch. Mas aún usando:

$$\frac{d\theta_m(x)}{dx} = -\delta(x - (m+1)d) + \delta(x - md). \quad (\text{B.16})$$

Se puede observar que

$$\frac{\partial^2 \phi(\xi; x)}{\partial x^2} + \left[k^2 - S \sum_n \delta(x - nd) \right] \phi(\xi; x) \quad (\text{B.17})$$

$$= 2k [\cos kd + (S/2k) \sin kd - \cos \xi] \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\xi} \delta(x - nd). \quad (\text{B.18})$$

Claramente, sólo para aquellos valores de ξ que satisfagan la relación de KP para las bandas permitidas se obtienen soluciones de la ecuación de Schrödinger homogénea. Si se asume que ξ es un ángulo real al interior del intervalo fundamental de valores $0 \leq \xi < 2\pi$, esta condición no se satisface siempre. Los estados prohibidos describen rangos de valores que separan las bandas de energías permitidas. Por otra parte, si se permite que k y ξ sean números complejos, se encuentra que los estados prohibidos corresponden a valores de ξ que tienen parte imaginaria positiva grande, lo que lleva a que la función de onda asociada sea fuertemente atenuada cuando se propaga a lo largo del eje x o simplemente diverja en la dirección $-x$ eliminando dichas soluciones.

Se puede notar también que para $\xi = \pm kd$, la función de onda describe una partícula libre:

$$\phi(\pm kd; x) = -e^{\pm ikx} \sin kd. \quad (\text{B.19})$$

Finalmente se puede observar que $\phi(-\xi, x)$ y $\phi(\xi, x)$ son funciones independientes (describen partículas desplazándose de derecha a izquierda y viceversa, respectivamente). Por lo tanto el Wronskiano para ambas funciones es:

$$W \{ \phi(-\xi; x), \phi(\xi; x) \} = 2ik \sin(kd) \sin \xi. \quad (\text{B.20})$$

Desde aquí, se puede determinar la función de Green unidimensional $g(k; nd, x')$ por medio del teorema de Fourier:

$$g(k; nd, x') = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\tilde{g}_0(k; \xi, x')}{\tilde{C}(k; \xi)} e^{-in\xi} d\xi \quad (\text{B.21})$$

$$= \frac{1}{4\pi k} \int_0^{2\pi} \frac{\phi(\xi; x') e^{-in\xi}}{\cos kd + (S/2k) \sin kd - \cos \xi} d\xi. \quad (\text{B.22})$$

Finalmente se encuentra la función buscada $g(x, x')$ reemplazando esta expresión en la ecuación de Dyson (o Lippman-Scwinger) B.4:

$$g(k; x, x') = g_0(k; x, x') + \frac{S}{4\pi k} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_0^{2\pi} \frac{g_0(k; x, nd) e^{-in\xi} \phi(\xi; x')}{\cos kd + (S/2k) \sin kd - \cos \xi} d\xi \quad (\text{B.23})$$

La suma sobre n puede ser realizada por medio de (B.15). El resultado es:

$$g(k; x, x') = g_0(k; x, x') + \frac{S}{8\pi k^2} \int_0^{2\pi} \frac{\phi(-\xi; x) \phi(\xi; x')}{(\cos kd - \cos \xi) [\cos kd + (S/2k) \sin kd - \cos \xi]} d\xi. \quad (\text{B.24})$$

Esta es una representación exacta aunque poco usual, de la función de Green para una partícula en un potencial KP. Se puede obtener una expresión alternativa para esta función

efectuando la integral sobre ξ . Notamos que el integrando tiene polos simples en los valores de ξ que satisfacen la condición de KP 3.16 para las bandas permitidas, además de los dos polos en $\xi = \pm kd$. Se puede encontrar como consecuencia de B.19 que los residuos en los polos extra resultan en $-g_0(k; x, x')$. El residuo sobre el polo dado por el valor de ξ que anula $\cos kd + (S/2k) \sin kd - \cos \xi$ (para valores fijos de k) es la expresión:

$$g(k; x, x') = \begin{cases} \frac{\phi(-\xi, x)\phi(\xi, x')}{2ik \sin(kd) \sin(\xi)} & : x < x' \\ \frac{\phi(-\xi, x')\phi(\xi, x)}{2ik \sin(kd) \sin(\xi)} & : x > x' \end{cases}$$

Apéndice C

Conductividad eléctrica de un cristal que contiene granos columnares uniformemente separados.

La formula de Kubo se simplifica considerablemente si se escribe en términos de la función de Green unidimensional g . El resultado es:

$$\sigma = -\frac{4e^2}{\pi^2 \hbar L} \int_{-L/2}^{L/2} dx \int_{-L/2}^{L/2} dx' \int_0^\infty k_\perp \left[\text{Im} \frac{\partial g(k; x, x')}{\partial x} \right] \left[\text{Im} \frac{\partial g(k; x', x)}{\partial x'} \right] dk_\perp, \quad (\text{C.1})$$

donde en un principio $L = Nd$.

Usando la identidad $\text{Im} A \text{Im} B = \frac{1}{2} \text{Re}(AB^* - AB)$, se puede ver que la expresión anterior puede ser escrita como:

$$\sigma = -\frac{2e^2}{\pi^2 \hbar} \text{Re} \int_0^\infty k_\perp [I_1 - I_2] dk_\perp, \quad (\text{C.2})$$

donde

$$I_1 = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} dx \int_{-L/2}^{L/2} dx' \left[\frac{\partial g(k; x, x')}{\partial x} \right] \left[\frac{\partial g^*(k; x', x)}{\partial x'} \right], \quad (\text{C.3})$$

$$I_2 = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} dx \int_{-L/2}^{L/2} dx' \left[\frac{\partial g(k; x, x')}{\partial x} \right] \left[\frac{\partial g(k; x', x)}{\partial x'} \right]. \quad (\text{C.4})$$

Usando la estructura particular de la función de Green, se puede ver que:

$$I_2 = \frac{1}{D^2 L} \int_{-L/2}^{L/2} dx \left[f(\xi; x) \int_{-L/2}^x f(-\xi; x') dx' + f(-\xi; x) \int_x^{L/2} f(\xi; x') dx' \right], \quad (\text{C.5})$$

donde $D = 2ik \sin(kd) \sin \xi$ y:

$$f(\xi; x) = \phi(\xi; x) \frac{\partial \phi(\xi; x)}{\partial x} = \frac{1}{2} \frac{\partial [\phi(\xi; x)]^2}{\partial x} = \frac{1}{2} F'(\xi; x). \quad (\text{C.6})$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned}
I_2 &= \frac{1}{4D^2L} \int_{-L/2}^{L/2} [F'(\xi; x)F(-\xi; x) - F'(-\xi; x)F(\xi; x)] dx \\
&\quad - \frac{1}{4D^2L} \left\{ \left[F(\xi; \frac{1}{2}L) - F(\xi; -\frac{1}{2}L) \right] F(-\xi; -\frac{1}{2}L) \right. \\
&\quad \left. - \left[F(-\xi; \frac{1}{2}L) - F(-\xi; -\frac{1}{2}L) \right] F(\xi; \frac{1}{2}L) \right\}. \tag{C.7}
\end{aligned}$$

Los términos fuera de la integral son del orden de N^{-1} y pueden ser despreciados para el sistema infinito. Por lo tanto la integral se simplifica a:

$$I_2 = \frac{1}{2DL} \int_{-L/2}^{L/2} \phi(\xi; x)\phi(-\xi; x)dx. \tag{C.8}$$

Un análisis similar puede ser aplicado a la integral I_1 . Si se usa la identidad:

$$\phi(\xi; x) \frac{\partial \phi^*(\xi; x)}{\partial x} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} |\phi(\xi; x)|^2 + \frac{1}{2} W \{ \phi(\xi; x), \phi^*(\xi; x) \}, \tag{C.9}$$

donde $W \{ f(x), g(x) \} = f(x)dg(x)/dx - g(x)df(x)/dx$ es el Wronskiano de f y g , se puede notar que debido a que:

$$W \{ \phi(\xi; x), \phi^*(\xi; x) \} = 2i \operatorname{Im} \left[\phi(\xi; x) \frac{\partial \phi^*(\xi; x)}{\partial x} \right], \tag{C.10}$$

el término conteniendo el Wronskiano es puramente imaginario. Insertando esta descomposición en la expresión para I_1 se encuentra que, luego de descartar los términos que son imaginarios y por lo tanto no contribuyen a la conductividad,

$$\operatorname{Re} I_2 = I_1 + \frac{1}{4|D|^2} I(k) \tag{C.11}$$

donde la integral $I(k)$ está dada por:

$$I(k) = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} dx \left[X(\xi; x) \int_{-L/2}^x X(-\xi; x') dx' + X(-\xi; x) \int_x^{L/2} X(\xi; x') dx' \right], \tag{C.12}$$

en donde

$$X(\xi; x) = W \{ \phi(\xi; x), \phi^*(\xi; x) \}. \tag{C.13}$$

Esta es la demostración de la ecuación 3.26. Notar que en este caso el Wronskiano depende de x debido a que, dada la disipación, $\phi(\xi; x)$ y $\phi^*(\xi; x)$ no satisfacen la misma ecuación de Scrödinger.

Es útil en este punto introducir explícitamente la primitiva $Z(\xi; x)$ de $X(\xi; x)$

$$X(\xi; x) = \frac{\partial Z(\xi; x)}{\partial x}, \quad (\text{C.14})$$

debido a que si se desprecian de nuevo los términos de orden N^{-1} , la integral puede ser escrita simplemente como:

$$I(k) = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} W \{Z(-\xi; x), Z(\xi; x)\} dx. \quad (\text{C.15})$$

Se sigue de la forma que tiene la función de onda del problema KP, $\phi(x)$, que $W \{Z(-\xi; x), Z(\xi; x)\}$ es una función periódica de x con período d . Entonces,

$$I(k) = \frac{1}{d} \int_0^d W \{z(-\xi; x), z(\xi; x)\} dx, \quad (\text{C.16})$$

donde $z(\xi; x)$ está dado por:

$$\begin{aligned} z(\xi; x) = & \frac{i}{2} \left\{ \frac{k_R}{k_I} \cosh[2k_I(x - d)] + \frac{k_I}{k_R} \cos[2k_R(x - d)] \right\} \\ & + \frac{i}{2} e^{-2\xi_I} \left[\frac{k_R}{k_I} \cosh(2k_I x) + \frac{k_I}{k_R} \cos(2k_R x) \right] \\ & - i \operatorname{Re} \left\{ e^{i\xi} \left[\frac{k_R}{k_I} \cos(2ik_I x + k^* d) + \frac{k_I}{k_R} \cos(2k_R x - k^* d) \right] \right\}; \end{aligned} \quad (\text{C.17})$$

y donde k_R y k_I son las partes real e imaginarias del vector de onda k . Los Wronskianos $W \{z(-\xi; x), z(\xi; x)\}$ pueden ser calculados y la integral sobre x puede ser resuelta a mano. El resultado es la fórmula 3.27.

Apéndice D

Contribución a la resistividad originada en la colisión electrón superficie rugosa.

Para incluir la influencia de la colisión electrón-superficie rugosa, se renormalizó la componente z del vector de onda de los portadores, desde su valor inicial para el caso de caras lisas $k_z = n\pi/t$ a valores complejos que dependen de la rugosidad superficial de cada superficie.

Se comienza planteando el problema desde las funciones de onda corregidas para incluir una amplitud compleja en el coeficiente de reflexión del electrón con cada superficie:

$$\gamma_+(z) = e^{-ik_z z} - A_0 e^{ik_z z} \quad (\text{D.1})$$

$$\gamma_-(z) = e^{ik_z z} - A_t e^{2ik_z t - ik_z z} \quad (\text{D.2})$$

donde $\gamma_+(z)$ y $\gamma_-(z)$ corresponden a las funciones de onda linealmente independientes del electrón confinado que se propagan en la dirección $\pm\hat{z}$ respectivamente.

Luego se imponen condiciones de frontera para cada superficie, las cuales definen las amplitudes A_0 y A_t . En particular A_t dependerá de la autocorrelación superficial característica de la rugosidad superficial. Cada amplitud se puede expresar como un número complejo con una fase que dependerá de la rugosidad superficial [29]. En particular el coeficiente de reflexión A_t de acuerdo al formalismo cuántico (ver [29], [31]) está dado por (ver figura D.1):

$$A_0 = 1; \quad (\text{D.3})$$

$$A_t = \frac{1 - k_z Q(k_{||})}{1 + k_z Q(k_{||})}, \quad (\text{D.4})$$

donde $Q(k_{||})$ representa la autoenergía del gas de electrones, confinado en una película delgada limitada por superficies rugosas. A la amplitud A_t , se le puede asignar una fase compleja de la forma:

$$A_t = e^{2i\delta t} \quad (\text{D.5})$$

Además, desde la función de onda se puede obtener la función de Green correspondiente

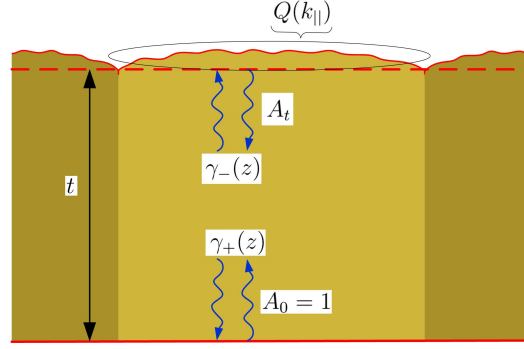


Figura D.1: Representación de la rugosidad superficial como una modificación de las funciones de onda que describe el gas electrónico confinado.

a $\gamma_{\pm}(z)$:

$$g_z(k_z; z, z') = \frac{\sin(k_z z_{<}) \sin(k_z(z_{>} - t) + \delta_t)}{k_z \sin(k_z t + \delta_t)}; \quad (\text{D.6})$$

cuyos polos corresponden a los nuevos valores para k_z considerando la rugosidad superficial. En esta expresión $z_{<}$ y $z_{>}$ corresponde a el menor valor y mayor valor entre z y z' respectivamente.

Con esto los valores de k_z deben satisfacer una ecuación trascendental, cuya solución aporta una parte disipativa contenida en una parte imaginaria de la componente en \hat{z} del vector de onda:

$$k_{z,n}t = n\pi - \frac{1}{2i} \log \left(\frac{1 - k_z Q(k_{||,n})}{1 + k_z Q(k_{||,n})} \right) \quad (\text{D.7})$$

Por su parte para encontrar los valores de $Q(k_{||})$, se usó la ecuación de Dyson para calcular la función de Green que describe el gas de electrones confinado por las superficies originalmente lisas, y el formalismo de Kubo para calcular la conductividad, resultando en una expresión para las autoenergías del gas de electrones confinado por una superficie rugosa, de la forma propuesta por el trabajo de mSXW [29]:

$$Q(k_{||}) = \frac{\xi^2 \delta^2}{2t} \pi e^{-\frac{\xi^2}{4}(k_{||}^2 + k_F^2)} \sum_n \left(\frac{n\pi}{t} \right)^2 e^{\left(\frac{n\pi}{t} \right)^2 \frac{\xi^2}{4}} I_0 \left(\frac{\xi^2}{2} k_{||} \sqrt{\tilde{k}_F^2 - \left(\frac{n\pi}{t} \right)^2} \right) \quad (\text{D.8})$$

donde I_0 es la función modificada de Bessel de orden cero, y la suma se efectúa hasta el límite de la esfera de Fermi.

Entonces para calcular los valores corregidos de la componente z del vector de onda de los portadores, se resuelve la ecuación trascendental D.7 usando el algoritmo de Newton-Rapson con un máximo de 100 iteraciones (que nunca se alcanzaron) y precisión entre pasos de 10^{-8} . La función $Q(k_{||})$ de D.8 se evaluó como aproximación en $k_{||,n} = \sqrt{k_F^2 - \left(\frac{n\pi}{t} \right)^2}$

El resultado de este proceso es que la esfera de Fermi usada para renormalizar en el caso de una muestra cristalina, una película delgada y un alambre delgado, se modifica en la

dirección \hat{z} :

$$k = \sqrt{\tilde{k}_F^2 - k_y^2 - k_{z,n}^2} \quad (\text{D.9})$$

consiguiendo que la colisión electrón - rugosidad superficial actúe como colisión de tipo disipativa.

Apéndice E

Matriz de transferencia Q_n y coeficiente de transmisión T_n .

En este apéndice se calcula en detalle la matriz de transferencia Q_n y el correspondiente coeficiente de transmisión T_n . Para esto partimos desde las condiciones de borde estándar en un borde de grano ubicado en $x_n = nd$ y potencial dado por $\frac{\hbar^2 S}{2m} \delta(x - nd)$ del Hamiltoniano 3.7. Se representan los estados de Bloch de la forma:

$$\phi_{n-1}(x) = A_{n-1}e^{+ikx} + B_{n-1}e^{-ikx} \quad (\text{E.1})$$

$$\phi_n(x) = A_n e^{+ikx} + B_n e^{-ikx} \quad (\text{E.2})$$

donde $\phi_{n-1}(x)$ es válida para $(n-1)d \leq x \leq nd$ y $\phi_n(x)$ es válida para $nd \leq x \leq (n+1)d$, y donde A_{n-1} , A_n , B_{n-1} y B_n son coeficientes complejos. Luego se imponen las condiciones de borde típicas para una interfaz tipo delta de Dirac:

$$\phi_{n-1}(x = x_n) = \phi_n(x = x_n) \quad (\text{E.3})$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d\phi_n}{dx}(x = x_n) - \frac{d\phi_{n-1}}{dx}(x = x_n) \right) = \frac{\hbar^2 S}{2m} \phi_n(x = x_n) \quad (\text{E.4})$$

Estas condiciones de borde llevan a las relaciones necesarias para los coeficientes de los estados de Bloch, A (onda que se desplaza hacia $x > 0$) y B (onda que se desplaza hacia $x < 0$):

$$A_{n-1}e^{+ikx_n} + B_{n-1}e^{-ikx_n} = A_n e^{+ikx_n} + B_n e^{-ikx_n} \quad (\text{E.5})$$

$$A_{n-1} \left(1 + i\frac{S}{k}\right) e^{+ikx_n} + B_{n-1} \left(i\frac{S}{k} - 1\right) e^{-ikx_n} = A_n e^{+ikx_n} + B_n e^{-ikx_n} \quad (\text{E.6})$$

resolviendo estas relaciones para A_n y B_n en términos de A_{n-1} y B_{n-1} se obtiene:

$$\begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + i\frac{S}{2k} & i\frac{S}{2k}e^{-2ikx_n} \\ -i\frac{S}{2k}e^{-2ikx_n} & 1 - i\frac{S}{2k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{n-1} \\ B_{n-1} \end{pmatrix} \quad (\text{E.7})$$

lo que corresponde a la la matriz de transferencia 3.19:

$$\begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = Q_n \begin{pmatrix} A_{n-1} \\ B_{n-1} \end{pmatrix} \quad (\text{E.8})$$

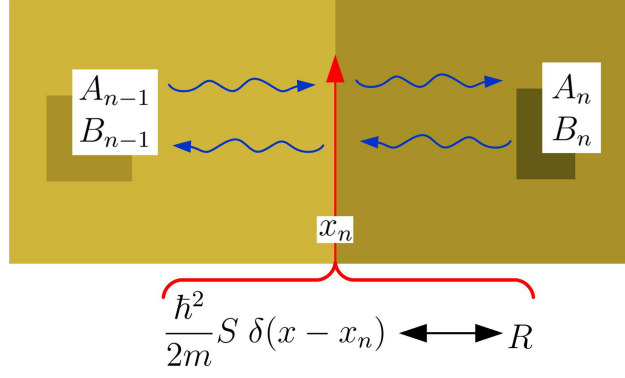


Figura E.1: Representación pictórica de la interfaz del borde de grano, y los correspondientes factores de los estados de Bloch A_{n-1} , A_n , B_{n-1} y B_n .

Cabe notar que $\det(Q_n) = 1$. En la figura E.1 se puede observar una representación de la interfaz de borde de grano.

Con el fin de incorporar el desorden, se manipula la matriz de transferencia, reemplazando $x_n = nd + \Delta_n$ para señalar la posición del enésimo borde de grano, donde d es el tamaño promedio de un grano y Δ_n es una variable aleatoria tal que $\langle \Delta_n \rangle = 0$, $\langle \Delta_n^2 \rangle = (sd)^2$, $\langle \Delta_n \Delta_m \rangle = \delta_{n,m} \langle \Delta_n^2 \rangle = (sd)^2 \delta_{n,m}$ para $1 \leq n, m \leq N$. Se asumió aquí que Δ_n es una variable aleatoria descrita por una distribución de probabilidad Gaussiana $f(\Delta_n)$ de media cero y desviación estándar $(sd)^2$:

$$f(\Delta_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(sd)^2}} e^{-\frac{\Delta_n^2}{2(sd)^2}} \quad (\text{E.9})$$

es decir que las variaciones en la posición de los bordes de grano situados en ubicaciones distintas $n \neq m$, *no están correlacionadas*, y están caracterizadas por la misma media cero, y la misma desviación estándar. Bajo estos supuestos podemos escribir la matriz de transferencia del sistema de N bordes de grano como:

$$M = Q_N \cdot Q_{N-1} \dots Q_2 \cdot Q_1 \quad (\text{E.10})$$

y por lo tanto la matriz de transferencia promedio será

$$\langle M \rangle = \langle \Pi Q_n \rangle = \Pi \langle Q_n \rangle \quad (\text{E.11})$$

donde se usó la suposición que las variaciones de las posiciones de los bordes de grano, no están correlacionadas. Como los elementos de matriz de Q_n que dependen de las variaciones tienen una forma específica, se puede calcular exactamente su promedio:

$$\begin{aligned} \left\langle i \frac{S}{2k_x} e^{-2ik_x x_n} \right\rangle &= \int i \frac{S}{2k_x} e^{-2ik_x (nd + \Delta_n)} f(\Delta_n) d\Delta_n \\ &= i \frac{S}{2k_x} e^{-2ik_x nd} e^{-2ik_x (sd)^2} \end{aligned} \quad (\text{E.12})$$

que aplicado a todos los coeficientes de la matriz Q_n da como resultado el promedio $\langle Q_n \rangle$ de 3.20.

Por otro lado, para calcular el coeficiente de transmisión T_N , se escribió:

$$\begin{pmatrix} A_N \\ B_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} \quad (\text{E.13})$$

que representan los coeficientes de las funciones de onda en la base de Bloch de ondas libres, entre el inicio y el final del sistema de N bordes de grano. En estas condiciones se resuelve el sistema para $B_N = 0$ (onda saliente no se devuelve) y por lo tanto $A_N = (M_{11}M_{22} - M_{12}M_{21})/M_{22} = 1/M_{22}$.

Finalmente el coeficiente de transmisión promedio, desde un punto de vista riguroso será:

$$\langle T_N(k_x) \rangle = \left\langle \frac{1}{|M_{22}(N, k_x)|^2} \right\rangle \quad (\text{E.14})$$

que como aproximación simple se estimó por $\langle T_N(k_x) \rangle \approx \frac{1}{|\langle M_{2,2} \rangle|^2}$.

Dentro de esta línea de razonamiento la localización de Anderson no jugó rol alguno. Durante el transcurso de este trabajo tropezamos con la localización de los electrones al evaluar sucesivamente el coeficiente de transmisión promedio para diversos valores de N . Estos resultados nos forzaron a aceptar que los portadores de carga que atraviesan los bordes de grano, sometidos a este desorden, estaban localizados, y al buscar fenómenos similares se encontró la localización de Anderson.

Finalmente, al evaluar $\text{Log} \langle T_N \rangle$ se constató que en un rango amplio, era efectivamente proporcional a $-\ell$ donde para que hubiese coherencia se relacionó $N = \text{int}(\ell/d)$. Esto de acuerdo a la literatura es indicio de la localización de Anderson y la constante de proporcionalidad es tal que $\text{Log} \langle T_N \rangle = -\ell/L_{loc}$ donde L_{loc} es la denominada *longitud de localización de Anderson*, característica del desorden del sistema.