



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

EFEECTO DEL TAMAÑO DE GRANO EN COEFICIENTES DE TRANSPORTE BAJO  
CAMPO MAGNÉTICO: EFECTO HALL Y MAGNETORRESISTENCIA EN  
PELÍCULAS DELGADAS DE COBRE

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

EVA LUISA DÍAZ GONZÁLEZ

PROFESOR GUÍA:  
RAÚL MUÑOZ ALVARADO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
RICARDO HENRÍQUEZ CORREA  
ENRIQUE MUÑOZ TAVERA  
ÁLVARO NÚÑEZ VÁSQUEZ  
SIMÓN OYARZÚN MEDINA

SANTIAGO DE CHILE  
2021

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR  
AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS, MENCIÓN FÍSICA  
POR: EVA LUISA DÍAZ GONZÁLEZ  
FECHA: 2021  
PROF. GUÍA: RAÚL MUÑOZ ALVARADO

EFFECTO DEL TAMAÑO DE GRANO EN COEFICIENTES DE TRANSPORTE BAJO  
CAMPO MAGNÉTICO: EFECTO HALL Y MAGNETORRESISTENCIA EN  
PELÍCULAS DELGADAS DE COBRE

Al reducir las dimensiones de un metal a una escala comparable al camino libre medio electrónico intrínseco, es decir, al camino libre medio de los electrones en un metal monocristalino determinado solamente por la interacción electrón-fonón (38.2 nm en el cobre a 300 K), se observa un aumento en la resistividad, lo cual se conoce como efectos de tamaño. En este trabajo se estudia la influencia del tamaño de grano sobre varios coeficientes de transporte y sus implicancias para los diferentes procesos que originan un aumento en la resistividad.

Con este objetivo, se fabricaron cinco películas delgadas de cobre similares entre sí excepto por el tamaño de grano. Se procuró que el tamaño de grano fuera la longitud característica más pequeña del sistema, de forma tal de aislar e identificar fácilmente sus efectos sobre los coeficientes de transporte. Se midió la distribución de tamaños de grano, obteniéndose los siguientes resultados:  $8.9 \pm 2.6$  nm,  $9.8 \pm 2.5$  nm,  $20.2 \pm 5.7$  nm,  $31.5 \pm 6.6$  nm y  $34.7 \pm 8.5$  nm. Se midió el espesor de cada muestra, dando como resultado un espesor aproximado de 65 nm para todas las muestras.

Para cada muestra se midió la resistencia en función de la temperatura desde 5 K hasta 290 K. En concordancia con numerosos estudios anteriores, se encontró un aumento considerable en la resistividad con la disminución del tamaño de grano.

Para cada muestra se realizó una medición de efecto Hall. Se calculó la movilidad de Hall de cada muestra con el objetivo de determinar el mecanismo de colisión predominante del sistema. Se encontró que la movilidad de Hall crece linealmente con el tamaño de grano, fenómeno que indica que el mecanismo de colisión predominante en el sistema es el *scattering* electrón-borde de grano. Se midió además la constante de Hall, para la cual no se encontraron efectos de tamaño significativos.

Para cada muestra se midió la magnetorresistencia con el objetivo de identificar la existencia de contribuciones al aumento de la resistividad atribuibles al desorden del sistema. Las muestras con tamaño de grano 8.9 nm y 9.8 nm presentan el *peak* característico de magnetorresistencia negativa que indica la presencia de localización débil de Anderson. La muestra con tamaño de grano 20.2 nm presenta un régimen mixto entre magnetorresistencia positiva y negativa, por lo cual se considera dicho tamaño de grano como el límite en que los efectos de localización adquieren relevancia. Las muestras con tamaños de grano 31.5 nm y 34.7 nm presentan magnetorresistencia positiva, lo cual indica que el efecto del desorden no es significativo a dicha escala de tamaño. Se realizó un ajuste de los datos de magnetorresistencia de las muestras de tamaño de grano 8.9 nm, 9.8 nm y 20.2 nm a la teoría de Hikami, la cual ajusta de buena manera y arroja longitudes de coherencia de fase consistentes con el fenómeno observado.



*Dedico este trabajo a Manuel Neuer, Thomas Müller y Robert Lewandowski,  
tridente sagrado de la confianza, la solidez y el triunfo.*



# Agradecimientos

A mis padres, Magdalena y Ramiro, mi hermano Martín y los gatos Mei y Cenguiz. Gracias por su apoyo, contención y por consentir todas mis mañas. Gracias, pues sin su amor nada de lo que hago tendría sentido.

A Alhena, maravillosa gatita reina que vino y se fue.

A Victoria Caro, quien escuchó pacientemente mis soliloquios acerca de todo y nada.

A Edith Aravena, prima y querida amiga, quien siempre respondió al llamado.

A Jocelyn Urrea, Anita Sánchez y Ani Sagrav, mis amigas de toda la vida y tribunal supremo de todos los asuntos.

A Leonardo Leiva, Franco Miranda, Camilo Carrasco, Paula Ríos, Eduardo Riveros y Andrés Ferrada, con quienes inicié en este camino. Gracias por su amistad incondicional, pese a todos los espacios en blanco.

A Camila Muñoz, Gabriel Chaperón, Juan Fernández y José Rodríguez, mis compañeros en la ardua labor del evaporador.

Al excelente laboratorio de superficies: Andrés Espinosa, Ricardo Silva, Valentina Aravena, Hugo Henríquez, Francisca Luco, Pablo Cabello, Juan Fernández, Guillermo Herrera, Raúl Muñoz, Víctor Fuenzalida, Marcos Flores y Boris Chornik. Gracias a todos por su grata compañía, interesante conversación y por ayudarme siempre que lo necesité.

A Guillermo Herrera, evaporador, mentor, torero y gran amigo. Gracias por tu ayuda invaluable, en todo ámbito de cosas.

A Fernanda Pérez y Daniela Mancilla, secas y regias chiquillas que me inspiran a ser mejor.

A Mikael Åkerfeldt, el hombre definitivo.

A mi profesor guía, Raúl Muñoz, por su paciencia y por atreverse contra toda sensatez a confiarme este trabajo.

A Simón Oyarzún, sin cuya amable disposición nada de este trabajo habría sido posible.



# Tabla de Contenido

<b>Índice de Tablas</b>	<b>ix</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>x</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Muestras estudiadas en este trabajo . . . . .	2
1.2. Objetivos . . . . .	3
<b>2. Marco Teórico</b>	<b>4</b>
2.1. Resistividad y mecanismos de colisión electrónica . . . . .	4
2.1.1. Teoría de Mayadas y Shatzkes . . . . .	6
2.1.2. Teoría cuántica de la resistividad . . . . .	7
2.2. Magnetorresistencia . . . . .	9
2.2.1. Localización de Anderson . . . . .	9
2.2.2. Correcciones a la conductividad por efecto de un campo magnético .	11
2.3. Efecto Hall . . . . .	11
2.3.1. Movilidad de Hall y mecanismo de colisión predominante . . . . .	12
2.3.2. Constante de Hall . . . . .	14
<b>3. Montaje Experimental</b>	<b>15</b>
3.1. Conceptos fundamentales . . . . .	15
3.1.1. Deposición desde el vapor por cañón de electrones . . . . .	15
3.1.2. Método de los cuatro contactos . . . . .	16
3.1.3. Microscopía de fuerza atómica . . . . .	17
3.2. Cámara de evaporación . . . . .	18
3.3. Criostato de ciclo cerrado . . . . .	20
<b>4. Metodología Experimental</b>	<b>23</b>
4.1. Preparación de muestras . . . . .	23
4.2. Medición del tamaño de grano . . . . .	26
4.3. Medición de espesor . . . . .	27
4.4. Coeficientes de transporte eléctrico . . . . .	28
<b>5. Resultados y Análisis</b>	<b>31</b>
5.1. Muestras preparadas . . . . .	31
5.2. Tamaño de grano . . . . .	32



5.2.1. Distribución estadística . . . . .	32
5.2.2. Relación con la temperatura de sustrato . . . . .	36
5.3. Espesor y tiempo de oxidación . . . . .	38
5.4. Resistencia y resistividad . . . . .	38
5.5. Efecto Hall . . . . .	41
5.5.1. Tangente de Hall . . . . .	41
5.5.2. Movilidad de Hall . . . . .	45
5.5.3. Constante y factor de Hall . . . . .	49
5.6. Magnetorresistencia y localización de Anderson . . . . .	51
5.6.1. Ajuste a la teoría de Hikami . . . . .	57
<b>6. Conclusiones</b>	<b>65</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>67</b>
<b>A. Determinación de voltaje longitudinal</b>	<b>73</b>
<b>B. Códigos</b>	<b>75</b>
B.1. Distribución de tamaños de grano . . . . .	75
B.2. Tamaño de grano en función del número de granos . . . . .	77
B.3. Resistividad en función de la temperatura . . . . .	78
B.4. Movilidad y constante de Hall . . . . .	81
B.5. Efecto Hall en función de la temperatura . . . . .	85
B.6. Efecto Hall en función del tamaño de grano . . . . .	87
B.7. Efecto Hall a una temperatura específica . . . . .	88
B.8. Magnetorresistencia para una muestra y una temperatura . . . . .	91
B.9. Magnetorresistencia en función de la temperatura . . . . .	94
B.10. Magnetorresistencia en función del tamaño de grano . . . . .	96
B.11. Ajuste a la teoría de Hikami y obtención de longitud de coherencia de fase . . . . .	98
<b>C. Presentaciones relacionadas a esta tesis</b>	<b>101</b>
<b>D. Publicaciones relacionadas con esta tesis</b>	<b>102</b>

# Índice de Tablas

5.1.	Parámetros de evaporación de todas las muestras. . . . .	32
5.2.	Datos de tamaño de grano para todas las muestras. . . . .	36
5.3.	Datos de espesor de todas las muestras, junto con el tiempo transcurrido desde la fabricación de la muestra hasta la medición de espesor. . . . .	38
5.4.	Datos de resistencia ( $R$ ) y resistividad ( $\rho$ ) para todas las muestras. . . . .	40
5.5.	Incremento porcentual de la resistividad respecto de la resistividad del cobre volumétrico a 290 K. . . . .	41
5.6.	Incremento porcentual de la movilidad de Hall a 10 K respecto de su valor a 5 K. . . . .	46
5.7.	Disminución porcentual de la movilidad de Hall a 50 K respecto de su valor a 10 K. . . . .	48
5.8.	Parámetros de ajuste de la teoría de Hikami para los datos de magnetconductividad a 5 K de las muestras S1, S2 y S3. . . . .	60
5.9.	Parámetros de ajuste de la teoría de Hikami a distintas temperaturas de la muestra S1, $D=8.9$ nm. . . . .	64
A.1.	Variación de voltaje en función del número de vueltas del potenciómetro para la muestra S2 a 5 K. . . . .	74

# Índice de Figuras

1.1. Tamaño del nodo tecnológico, o <i>half-pitch</i> , en el año 2020 y su proyección para los años venideros según la IRDS. . . . .	2
2.1. Diagrama de las dimensiones de un material. . . . .	5
2.2. Diagrama de las distintas configuraciones del campo eléctrico y magnético respecto de la película delgada. . . . .	10
2.3. Efecto Hall en una película delgada, con el campo magnético perpendicular a su plano. . . . .	12
3.1. Esquema de funcionamiento de un cañón de electrones. . . . .	16
3.2. Esquemas de métodos de medición de resistencia. . . . .	17
3.3. Principio de funcionamiento de un AFM. . . . .	17
3.4. Cámara de evaporación utilizada para la fabricación de las muestras. . . . .	20
3.5. Esquema del criostato de ciclo cerrado utilizado para las mediciones de transporte eléctrico. . . . .	21
4.1. Portamuestras de cobre libre de oxígeno. . . . .	24
4.2. Patrón de la máscara para mediciones de transporte eléctrico. . . . .	24
4.3. Procesamiento de imágenes AFM para obtener el tamaño de grano. . . . .	27
4.4. Configuración para la medición de resistencia. . . . .	28
4.5. Configuración para la medición del voltaje de Hall. . . . .	30
5.1. Muestras resultantes. . . . .	31
5.2. Imágenes AFM de altura de las cinco muestras. . . . .	33
5.3. Imágenes AFM procesadas del laplaciano inverso de las cinco muestras. . . . .	34
5.4. Histogramas de tamaño de grano de las cinco muestras. . . . .	35
5.5. Tamaño de grano y desviación estándar asociada en función del número de granos contados. . . . .	37
5.6. Distribución de alturas de las cinco muestras. . . . .	39
5.7. Resistencia en función de la temperatura para todas las muestras. . . . .	40
5.8. Resistividad en función de la temperatura para todas las muestras. . . . .	41
5.9. Resistencia en función del tamaño de grano a distintas temperaturas. . . . .	42
5.10. Resistividad en función del tamaño de grano a distintas temperaturas. . . . .	42
5.11. Tangente de Hall en función del campo magnético a distintas temperaturas para la muestra S1, D=8.9 nm. . . . .	43
5.12. Tangente de Hall en función del campo magnético a distintas temperaturas para la muestra S2, D=9.8 nm. . . . .	43

5.13. Tangente de Hall en función del campo magnético a distintas temperaturas para la muestra S3, D=20.2 nm. . . . .	44
5.14. Tangente de Hall en función del campo magnético a distintas temperaturas para la muestra S4, D=31.5 nm. . . . .	44
5.15. Tangente de Hall en función del campo magnético a distintas temperaturas para la muestra S5, D=34.7 nm. . . . .	45
5.16. Tangente de Hall en función del campo magnético a 5 K, para todas las muestras.	46
5.17. Movilidad de Hall en función de la temperatura de cada muestra. . . . .	47
5.18. Movilidad de Hall en función de la temperatura para todas las muestras. . .	48
5.19. Movilidad de Hall en función del tamaño de grano a 5 K. . . . .	49
5.20. Constante de Hall en función de la temperatura de cada muestra. . . . .	50
5.21. Factor de Hall en función de la temperatura de cada muestra. . . . .	52
5.22. Constante de Hall para todas las muestras a 5 K. . . . .	53
5.23. Factor de Hall para todas las muestras a 5 K. . . . .	53
5.24. Magnetorresistencia a varias temperaturas para la muestra S1, D=8.9 nm. . .	54
5.25. Magnetorresistencia a varias temperaturas para la muestra S2, D=9.8 nm. . .	55
5.26. Magnetorresistencia a varias temperaturas para la muestra S3, D=20.2 nm. . .	55
5.27. Magnetorresistencia a varias temperaturas para la muestra S4, D=31.5 nm. . .	56
5.28. Magnetorresistencia a varias temperaturas para la muestra S5, D=34.7 nm. . .	56
5.29. Magnetorresistencia en función del tamaño de grano a 5 K. . . . .	57
5.30. Magnetorresistencia en función del tamaño de grano a 10 K. . . . .	58
5.31. Magnetorresistencia en función del tamaño de grano a 20 K. . . . .	58
5.32. Magnetorresistencia en función del tamaño de grano a 30 K. . . . .	59
5.33. Magnetorresistencia en función del tamaño de grano a 40 K. . . . .	59
5.34. Magnetorresistencia en función del tamaño de grano a 50 K. . . . .	60
5.35. Ajuste de los datos de magnetoconductividad a 5 K a la teoría de Hikami para la muestra S1, D=8.9 nm. . . . .	61
5.36. Ajuste de los datos de magnetoconductividad a 5 K a la teoría de Hikami para la muestra S2, D=9.8 nm. . . . .	61
5.37. Ajuste de los datos de magnetoconductividad a 5 K a la teoría de Hikami para la muestra S3, D=20.2 nm. . . . .	62
5.38. Ajuste de los datos de magnetoconductividad a distintas temperaturas para la muestra S1, D=8.9 nm. . . . .	63
A.1. Datos y ajuste lineal para el voltaje en función del número de vueltas del potenciómetro. . . . .	74



# Capítulo 1

## Introducción

Los efectos de tamaño en el transporte electrónico se definen como aquellos que aparecen cuando una o más dimensiones de una muestra metálica se vuelven comparables al camino libre medio de los electrones. Estos efectos de tamaño se manifiestan en los diferentes coeficientes que describen el transporte de carga, entre ellos la resistividad, la magnetorresistencia, los coeficientes asociados al efecto Hall, etc. Entre los anteriores, el efecto más importante se manifiesta como un aumento en la resistividad del material. A esta escala, las interacciones de los electrones con las estructuras y defectos del material comienzan a adquirir relevancia y, en consecuencia, juegan un rol fundamental en el transporte electrónico. Determinar exactamente cómo y en qué medida estos efectos de tamaño producen un aumento en la resistividad es un problema que ha interesado a la comunidad científica desde hace más de un siglo [1, 2].

En este contexto, a través de los años han surgido diversas teorías y modelos para explicar la física subyacente a este fenómeno. En general, toda teoría reconoce cuatro principales mecanismos de colisión electrónica que inducen un aumento en la resistividad: colisión electrón-fonón, colisión electrón-impureza sustitucional o defecto puntual, colisión electrón-superficie rugosa y colisión electrón-borde de grano. La cuantificación de la contribución de cada uno de estos mecanismos depende de las consideraciones particulares de cada modelo, vale decir, del formalismo en el que se basa, y de su régimen de aplicación. En este trabajo se realiza un repaso breve de las teorías más relevantes y sus consideraciones particulares. El hecho de que exista un gran número de estas teorías habla del interés continuado que existe por resolver el problema y encontrar una teoría definitiva de amplio espectro de aplicación y, por sobre todo, con capacidad predictiva.

En la actualidad, los datos de propiedades de transporte eléctrico en nanoestructuras son de fundamental importancia para la industria de los semiconductores, que cada año avanza progresivamente hacia circuitos más pequeños y compactos. En concreto, en su reporte del año 2020, la IRDS (siglas de *International Roadmap for Devices and Systems*, Hoja de Ruta Internacional para Dispositivos y Sistemas) informa que la tecnología a la fecha ya alcanza el nodo de los 18 nm [3]. Actualmente, la definición de nodo tecnológico guarda poca relación con las dimensiones físicas de las interconexiones metálicas y obedece más bien a estándares comerciales, por lo cual resulta difícil establecer la escala de tamaño a la cual realmente se está trabajando. En este aspecto, en la tesis de magíster de P. Shah se reporta un estudio de

## Reconnecting with NTRS/ITRS Technology Nodes (1/2 of metal pitch)

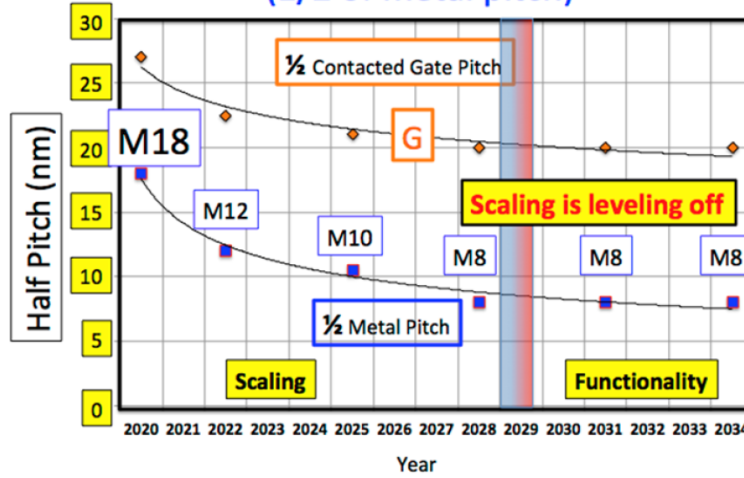


Figura 1.1: Tamaño del nodo tecnológico, o *half-pitch*, en el año 2020 y su proyección para los años venideros según la IRDS. Obtenido de la Referencia [3].

las dimensiones óptimas de la interconexión metálica asociada a cada nodo para así obtener el mayor rendimiento posible con el mínimo consumo de energía [4]. Utilizando los valores recomendados en este trabajo, el nodo de 14 nm corresponde a líneas de sección rectangular cuya relación de aspecto entre los lados arroja valores de 37.8 nm de ancho y 69.9 nm de alto, según lo reportado por Arenas *et al* [5]. Considerando que el tamaño de la sección rectangular constituye un límite superior al tamaño de grano del nanoalambre, es evidente que éste último parámetro ya ostentaría una magnitud similar a la del camino libre medio intrínseco del electrón a temperatura ambiente que en cobre, material por excelencia de las interconexiones metálicas, corresponde a  $38.2 \text{ nm}^\dagger$ . Más aún, como se puede observar en la proyección de la Figura 1.1, se espera que al final de la presente década la tecnología alcance el nodo de los 8 nm. El nodo de 7 nm, según las recomendaciones de P. Shah en cuanto a la relación de aspecto y el cálculo realizado por Arenas *et al.*, implica líneas de transmisión de sección rectangular de 18 nm de ancho y 28.8 nm de alto, por lo cual es claro que más pronto que tarde se alcanzará de lleno la escala en que los efectos de tamaño producen un aumento significativo en la resistividad de los nanoalambres.

### 1.1. Muestras estudiadas en este trabajo

Los mecanismos de colisión explicados en la sección anterior se encuentran asociados a una longitud característica del material. La colisión electrón-fonón se halla asociada al camino libre medio intrínseco del monocristal, el cual sólo depende de la temperatura. La colisión electrón-impureza se relaciona con la longitud que alcanza a recorrer el electrón antes de chocar con una impureza sustitucional y, por lo tanto, depende de la concentración de im-

<sup>†</sup>Este valor se obtiene mediante la fórmula  $\ell = m_e v_F / \rho n e^2$ . La masa del electrón  $m_e$  tiene un valor de  $9.10938356(11) \times 10^{-31} \text{ kg}$ , mientras que su carga es  $1.6021766208(98) \times 10^{-19} \text{ C}$  [6]. La velocidad de Fermi  $v_F$  en el cobre tiene un valor de  $1.57 \times 10^6 \text{ m/s}$  [7]. La densidad de electrones en el cobre es  $8.45 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$  [8]. La resistividad  $\rho$  a temperatura ambiente tiene un valor de  $17.23 \times 10^{-9} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$  [9].

purezas del material. La colisión electrón-superficie rugosa se encuentra asociada al espesor, si la nanoestructura en cuestión corresponde a una película delgada, o al ancho y alto, si se trata de un alambre delgado. Finalmente, la colisión electrón-borde de grano se encuentra asociada al tamaño de grano de la muestra.

Las muestras estudiadas en este trabajo corresponden a películas delgadas de cobre, fabricadas con el objetivo de que su longitud característica más pequeña sea el tamaño de grano. En razón de esto, las mediciones de transporte son realizadas a bajas temperaturas, puesto que esto incrementa el camino libre medio determinado por la colisión electrón-fonón (38.2 nm, como se determinó anteriormente) en al menos dos órdenes de magnitud [10,11]. Además, se utiliza cobre de alta pureza para la fabricación de las muestras, de modo tal de minimizar las colisiones electrón-impureza. Esto se realiza también con el objetivo de no contaminar el cobre (notablemente no magnético) con alguna impureza magnética que pueda alterar sus propiedades. El tamaño de grano de la película se puede variar independientemente del espesor mediante la variación de la temperatura del sustrato en el momento de la deposición de las películas, pues se ha observado que a mayor temperatura de sustrato, mayor es el tamaño de grano obtenido. En este sentido, las películas son fabricadas procurando que el espesor de las películas sea siempre mayor al tamaño de grano. Siguiendo los lineamientos anteriores, se logra obtener muestras muy similares en todo aspecto excepto por el tamaño de grano, lo cual permite realizar un estudio de sus propiedades enfocado solamente en este parámetro.

## 1.2. Objetivos

El objetivo general de este trabajo de tesis es estudiar el efecto del tamaño de grano en los distintos coeficientes de transporte eléctrico en películas delgadas de cobre. En particular, se busca verificar que el aumento en la resistividad que se observa en comparación al material volumétrico está determinado por su longitud característica más pequeña, en este caso, el tamaño de grano. Además, se espera observar una contribución al aumento de la resistividad por efecto de la localización de la función de onda del electrón producto del desorden en el tamaño de grano, fenómeno que se conoce como localización de Anderson, y ha sido predicho recientemente por la teoría.

Para alcanzar este objetivo general se han establecido los siguientes objetivos específicos:

- Fabricar una serie de películas delgadas de cobre cuyas propiedades sean comparables y cuya única diferencia fundamental sea el tamaño de grano.
- Caracterizar morfológicamente cada muestra y verificar que la magnitud de sus longitudes características se ubican en el rango deseado.
- Determinar la resistividad de cada muestra en función de la temperatura y verificar que existe un aumento consistente con la disminución del tamaño de grano.
- Medir el efecto Hall en cada muestra y, mediante la determinación y estudio de la movilidad de Hall, verificar que la colisión electrón-borde de grano es el mecanismo predominante en el aumento de la resistividad.
- Determinar la magnetorresistencia de cada muestra y con ello explorar si existen efectos de localización.



# Capítulo 2

## Marco Teórico

En este capítulo se revisan algunos conceptos de uso frecuente en este trabajo. También, se realiza un repaso breve de los principales avances teóricos asociados a cada concepto, cuyo conocimiento, pese a no ser el objeto de estudio de esta tesis, proporciona un contexto histórico y perspectiva hacia sus objetivos e importancia.

### 2.1. Resistividad y mecanismos de colisión electrónica

Se define la resistividad como la propiedad de un material de oponerse al paso de la corriente. Es una propiedad intensiva, lo cual quiere decir que no depende de las dimensiones del material, sólo de su composición elemental. En el laboratorio la cantidad que se mide directamente es la caída de tensión  $\Delta V$  entre dos electrodos separados por una distancia  $\ell$ , la cual es producida por el paso de una corriente  $I$ . Se define entonces la resistencia  $R$  como la constante de proporcionalidad entre  $\Delta V$  y  $I$ :

$$\Delta V = RI$$

En una muestra homogénea, como la que muestra en la Figura 2.1, se observa que  $R$  es proporcional a la distancia  $\ell$  e inversamente proporcional al área transversal  $A$ . La constante de proporcionalidad entre estas cantidades es la resistividad del material, por lo cual es posible determinar la resistividad mediante la ecuación:

$$\rho = R \frac{A}{\ell} = \frac{\Delta V}{I} \frac{A}{\ell}$$

El cobre volumétrico monocristalino tiene una resistividad de  $17.23 \text{ n}\Omega\cdot\text{m}$  a  $300 \text{ K}$  [9] que se origina en la colisión electrón-fonón. La acción de la colisión electrón-impureza sustitucional aporta una pequeña resistividad residual aditiva que no depende de la temperatura. El aumento de la resistividad respecto de este valor, a medida que se reducen las dimensiones del material, proviene de la influencia cada vez mayor de la colisión electrón-superficie rugosa y electrón-borde de grano. Las superficies limitantes del material y los bordes de grano corresponden a estructuras que en el volumen no contribuyen significativamente al aumento de resistividad, pero que adquieren relevancia a baja dimensionalidad. A continuación se repasan los mecanismos de colisión electrónica más importantes y los modelos teóricos asociados a cada uno.

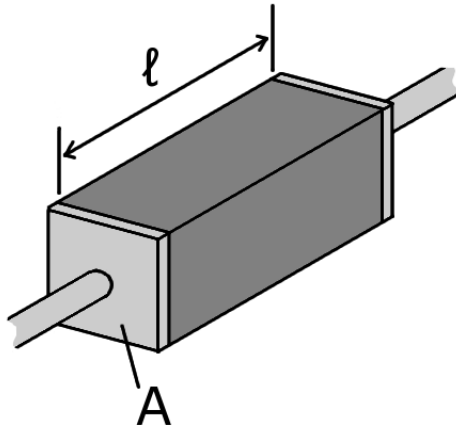


Figura 2.1: Diagrama de las dimensiones de un material. Obtenido de la Referencia [12].

La dependencia de la temperatura surge a partir de la colisión electrón-fonón, interacción que puede ser descrita mediante el bien conocido formalismo de Bloch-Grüneisen [13]. La ecuación que describe el aumento de la resistividad por efecto de la temperatura se origina hace aproximadamente 90 años, pero describe notablemente los datos experimentales incluso en nanoestructuras metálicas donde los efectos de tamaño dominan el transporte [14]. Aún así, es posible observar efectos de tamaño en la interacción electrón-fonón: se ha reportado un aumento en el valor de la constante de acoplamiento electrón-fonón en películas ultradelgadas de cobre a medida que disminuye el espesor [15, 16].

Para describir la interacción del electrón con las superficies limitantes del material, uno de los modelos pioneros fue el de Sondheimer [17], quien generaliza las condiciones de borde propuestas por Fuchs [18] para modelar la colisión del electrón con alguna de las paredes del material, en el caso de películas delgadas. El modelo de Fuchs-Sondheimer, como se le conoce, supone idénticas ambas superficies limitantes, sin embargo por lo general las películas delgadas tienen interfaces distintas. El trabajo de Lucas [19] propone un formalismo análogo para este último caso. Ambos trabajos suponen una muestra cristalina, sin bordes de grano. Existen numerosos reportes en que se compara la predicción del modelo con mediciones de resistividad [20–23], pero parece no haber coincidencia para ninguno de los parámetros ajustables de la teoría. Por otro lado, existen reportes en que el aumento de la resistividad sí se encuentra bien descrito [24]. La razón de esta incongruencia puede encontrarse en el hecho de que el modelo de Fuchs-Sondheimer es de origen clásico, por lo cual hace falta una reforma de éste que incluya el uso de la mecánica cuántica. En este aspecto, existen varios modelos [25–28] que dan cuenta del confinamiento cuántico que existe en la dirección perpendicular al plano de la película e, incluso, una teoría en que además de ello considera una superficie limitante de tipo fractal [29].

Una de las dificultades de someter a prueba las predicciones de los modelos para la colisión electrón-superficie rugosa, es la dificultad que presenta la fabricación de películas delgadas cuyo espesor sea la única longitud característica que origine efectos de tamaño importantes. Una teoría completa debiera entonces dar cuenta del aumento de la resistividad tanto por colisión electrón-superficie rugosa como por la colisión electrón-borde de grano [30]. En este aspecto, existen dos teorías que abordan este problema, a saber, la teoría de Mayadas y

Shatzkes y la más reciente teoría cuántica de la resistividad. A continuación, se describe brevemente cada uno de estos formalismos haciendo énfasis en su capacidad para explicar y reproducir los datos experimentales.

### 2.1.1. Teoría de Mayadas y Shatzkes

La teoría de Mayadas y Shatzkes [31], nacida en los años 70, fue pionera en reconocer la contribución de la colisión electrón-borde de grano al aumento de la resistividad. Las teorías previas, siendo la más notable entre ellas la de Fuchs-Sondheimer, consideran que el transporte electrónico ocurre en un monocristal metálico, lo cual rara vez se corresponde con la realidad. La teoría de Mayadas y Shatzkes es un formalismo semiclásico basado en la ecuación de transporte de Boltzmann, en el cual se aplica teoría de perturbaciones de primer orden para dar cuenta de la presencia de los bordes de grano. El potencial perturbativo es modelado como una serie de funciones delta equiespaciadas a lo largo de la trayectoria del electrón, con lo cual se asume que el efecto de la colisión electrón-borde de grano genera un aumento en la resistividad pequeño comparado a la resistividad observada en el monocristal, es decir, un material ficticio sin superficies rugosas ni bordes de grano. El modelo también incorpora el efecto de la colisión electrón-fonón mediante una aproximación de tiempo de relajación, y el efecto de la colisión electrón-superficie rugosa al utilizar las condiciones de borde planteadas en el modelo de Fuchs-Sondheimer.

Este modelo se mantiene aún vigente debido a que es capaz de describir con precisión los datos experimentales, tanto en películas como en alambres delgados [22, 32–34], aunque también existen reportes en que no se logra encontrar parámetros que ajusten bien los datos experimentales [21]. El buen ajuste de la teoría al experimento, sin embargo, se sustenta en un considerable número de parámetros ajustables, entre los cuales se incluye las especularidades de las superficies limitantes que provienen de la teoría de Fuchs-Sondheimer y los coeficientes de reflexión con el borde de grano.

Existe una serie de objeciones que realizar a este modelo, partiendo por destacar el hecho de que no posee capacidad predictiva, por cuanto muchos conjuntos de parámetros diferentes son capaces de describir los mismos datos experimentales. Por otro lado, también existen problemas respecto de la formulación conceptual de la teoría. En primer lugar, la teoría de Mayadas y Shatzkes describe la función de onda electrónica como una onda plana. Este supuesto es incorrecto, pues dado que se introducen los bordes de grano como potenciales delta equiespaciados, lo correcto es asumir que se está en presencia de un potencial periódico. En base a esto, el teorema de Bloch indica que la función de onda electrónica debe corresponder al producto de una onda plana con una función que posea la misma periodicidad que el potencial. Esta periodicidad se traduce, mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger, en la existencia de bandas prohibidas a través de las cuales no puede existir conducción eléctrica y bandas permitidas, a través de las cuales sí hay conducción. Por lo tanto, se concluye que cualquier electrón que caiga en una banda permitida es capaz de atravesar todos los bordes de grano. La noción de que exista un electrón en un estado permitido y que además sufra colisiones con los bordes de grano es incongruente.

Otra de las objeciones conceptuales a la teoría tiene que ver con el desorden, el cual se manifiesta en la dispersión en la posición de los bordes de grano a lo largo de la muestra, y

cuyo rol en la teoría no tiene la relevancia suficiente. En la teoría de Mayadas y Shatzkes, el desorden se manifiesta de la siguiente forma: se define un tiempo característico  $\tau^*$  que da cuenta tanto de las colisiones del electrón en el material volumétrico como de las colisiones con bordes de grano (asumiendo implícitamente la validez de la regla de Matthiessen). Este tiempo característico de colisión está definido de forma tal que contiene factores exponenciales de la forma  $\exp(-(k_F s)^2)$ , donde  $k_F$  es el vector de onda de Fermi y  $s$  es la desviación estándar en el tamaño de grano, que representa una medida del desorden en el sistema. Para valores típicos de  $k_F$  y  $s$  en metales nobles se obtiene que este factor exponencial es del orden de  $\exp(-100) \approx 10^{-44}$ , por lo cual es claro que el efecto del desorden en el sistema es de una magnitud absolutamente despreciable.

El último punto a destacar tiene relación con la forma de la función de onda electrónica y con lo explicado en el párrafo anterior. A partir del descubrimiento del fenómeno conocido como localización de Anderson, se ha predicho exitosamente que el desorden en un potencial unidimensional en un sistema trae como consecuencia una localización de la función de onda que describe el portador de carga que se desplaza a través de este potencial [35, 36]. Esta localización, a su vez, genera una disminución de los estados extendidos que contribuyen a la conducción eléctrica, por lo cual es esperable observar un aumento de la resistividad cuya causa directa sea el desorden. Más aún, el incremento en la resistividad por este mecanismo es de tal magnitud que a escalas de tamaño suficientemente pequeñas es posible incluso observar una transición metal-aislante [37, 38]. En la Sección 2.2 se profundiza en el origen de este fenómeno y su relación con los datos obtenidos en este trabajo de tesis. Por ahora, basta con mencionar el hecho de que es necesario que la teoría prediga estados localizados, es decir, que decaigan exponencialmente con la distancia, para así ser consistente con el fenómeno físico subyacente. La teoría de Mayadas y Shatzkes, con su función de onda electrónica de tipo onda plana, no cumple con este requisito.

### 2.1.2. Teoría cuántica de la resistividad

Como indica su nombre, esta teoría está basada enteramente en un formalismo cuántico, lo cual parece apropiado para describir un fenómeno de naturaleza cuántica como lo es el aumento de resistividad por efectos de tamaño. El formalismo matemático de esta teoría ha sido publicado en detalle [39, 40], por lo que aquí sólo se realizará un breve repaso de sus aspectos más importantes.

En primer lugar, al igual que la teoría de Mayadas y Shatzkes, los bordes de grano son representados como una serie de potenciales delta de la misma magnitud. Con este potencial es posible calcular la conductividad a partir de la función de Green asociada, mediante el formalismo de respuesta lineal de Kubo. El problema entonces se reduce a calcular la función de Green apropiada, para lo cual es necesario conocer la función de onda electrónica *ad-hoc* al sistema estudiado. Como solución de la ecuación de Schrödinger, se propone una función de onda  $\phi_n$  para el grano  $n$  tal que cumpla dos condiciones: continuidad entre los granos  $n$  y  $n + 1$ , y discontinuidad de la derivada debido a la presencia del potencial discontinuo que representa el borde de grano. Con esto, se dice que la función de onda dentro del grano  $n$  se compone de dos ondas planas moviéndose en direcciones opuestas:

$$\phi_n = A_n \exp(ikx) + B_n \exp(-ikx) \quad nd \leq x \leq (n+1)d$$

donde  $d$  es el tamaño promedio de grano. Al aplicar las condiciones de borde mencionadas, es posible encontrar valores para los coeficientes  $A_n$  y  $B_n$  y con ello llegar a una expresión para la matriz de transferencia  $P_n$  definida por:

$$\begin{bmatrix} A_n \\ B_n \end{bmatrix} = P_n \begin{bmatrix} A_{n-1} \\ B_{n-1} \end{bmatrix}$$

La densidad de corriente observada dependerá del coeficiente de transmisión a través de un total de  $N$  granos,  $T_N$ , el cual se puede calcular mediante la aplicación de un promedio estadístico al producto de matrices de transferencia  $P_n$ . Para introducir el efecto del desorden, se define la posición del  $n$ -ésimo borde de grano como  $x_n = nd + \Delta_n$ , donde  $\Delta_n$  es una variable aleatoria que sigue una distribución de probabilidad gaussiana de promedio cero y desviación estándar  $s$ . Notar que los parámetros  $d$  y  $s$  se pueden medir directamente sobre una muestra mediante la técnica apropiada de microscopía, por lo cual no corresponden a parámetros ajustables. Con esto, el coeficiente de transmisión depende naturalmente de los parámetros que describen la distribución de bordes de grano. El coeficiente de transmisión a través de  $N$  granos queda entonces representado por la siguiente expresión:

$$T(\ell/d, k_x, d, s) = C(\ell/d, k_x, d, s) \exp\left(-\frac{\ell}{L(k_x, d, s)}\right)$$

donde  $\ell$  representa el camino libre medio determinado solamente por la interacción electrón-fonón y  $k_x$  es el vector de onda en la dirección del campo eléctrico. En esta expresión se hace patente que la probabilidad de transmisión, y por lo tanto la densidad de corriente, decae exponencialmente con una longitud característica dada por el factor  $L(k_x, d, s)$ , que representa la longitud de localización de Anderson y depende directamente de la desviación estándar  $s$  o, en otras palabras, del desorden.

En el límite de ausencia de desorden, es decir, cuando  $s = 0$ , este resultado es consistente con lo que se observaría en un sistema bajo la acción de un potencial periódico, pues se obtiene que  $L(k_x, d, s) \rightarrow \infty$  y  $T(\ell/d, k_x, d, s) \rightarrow 1$ . En este mismo aspecto, también es importante destacar una diferencia fundamental entre esta teoría y el modelo descrito en la sección anterior. Tomando valores típicos para metales nobles, y considerando que la experiencia indica que la desviación estándar tiene un valor entre el 20% y el 30% del tamaño promedio de grano, se puede aproximar el coeficiente de transmisión a través de  $N$  bordes de grano como  $T \sim (1 - R)^N$ . Esto representa un cambio sustancial respecto de la teoría de Mayadas y Shatzkes, en donde  $T = 1$  para cualquier número de bordes de grano, por lo que se omite por completo el rol del desorden en el transporte electrónico.

Finalmente, es posible concluir que el fenómeno conocido como localización de Anderson aparece como una predicción natural de la teoría cuántica de la resistividad, susceptible de verificación experimental. Esta característica le otorga un piso conceptual bastante firme. Respecto de su capacidad predictiva, se ha reportado una gran precisión al momento de describir los datos experimentales, tanto de películas como de alambres delgados [5], junto con la ventaja sustancial de que el conjunto de los parámetros ajustables que describen dichos datos experimentales (a saber, la reflectividad de un solo borde de grano  $R$  y el camino libre medio de impurezas  $\ell_{\text{IMP}}$ ) es único y acotado.

## 2.2. Magnetorresistencia

La magnetorresistencia se define como el cambio en la resistencia de un material por la acción de un campo magnético respecto de su valor a campo nulo. En particular, en este trabajo se utiliza la definición en base a la variación porcentual:

$$\text{M.R.} = \frac{R(B) - R(B = 0)}{R(B = 0)} \times 100$$

donde el campo magnético  $B$  puede ser en cualquier dirección relativa al material. En el caso de una película delgada, si el campo magnético se halla en la dirección perpendicular al plano de la película, entonces se habla de magnetorresistencia transversal I. Se habla de magnetorresistencia longitudinal si el campo magnético es paralelo a la dirección del campo eléctrico. Si el campo magnético es perpendicular al campo eléctrico pero ambos se encuentran contenidos en el plano de la película, entonces se denomina magnetorresistencia transversal II. Las diferentes configuraciones se pueden observar en la Figura 2.2. Las mediciones realizadas en este trabajo corresponden a las de magnetorresistencia transversal I.

La aplicación de un campo magnético, adicional al campo eléctrico asociado a la corriente, resulta en una fuerza de Lorentz que produce una desviación en la trayectoria de los portadores de carga. A su vez, este aumento del camino a recorrer genera un aumento en el número de colisiones e interacciones que sufre el portador. Por esta razón, en general se espera que la aplicación de un campo magnético sobre una muestra resulte en un aumento de su resistencia, lo cual se observa por ejemplo en muestras volumétricas de cobre de alta pureza [42], fenómeno conocido como magnetorresistencia positiva. Dicho esto, la observación de magnetorresistencia negativa indica la ocurrencia de un fenómeno de mayor complejidad que la fuerza de Lorentz. Este fenómeno es uno de los objetos de estudio de esta tesis y se discute a continuación.

### 2.2.1. Localización de Anderson

La medición de magnetorresistencia es de interés para este trabajo puesto que se encuentra estrechamente relacionada con el fenómeno de localización débil de Anderson. Este fenómeno, teorizado por Philip W. Anderson en 1958 [43], habla de la localización que sufre una función de onda cuando está sometida a un potencial aleatorio o desordenado, el cual genera una disminución de los estados extendidos a lo largo del metal que son responsables de la conducción eléctrica, dando como resultado un aumento de la resistividad.

Cuando existe localización débil, la aplicación de un campo magnético sobre un sistema bidimensional o cuasibidimensional tiene el efecto de reducir la resistencia del material, lo cual se conoce como magnetorresistencia negativa. Una explicación sencilla para este fenómeno es la siguiente. Existe una interferencia destructiva entre la función de onda del electrón y su reverso temporal al estar sometido a un potencial desordenado, lo cual genera la localización. Al aplicar un campo magnético al sistema, se rompe la simetría de inversión temporal y se induce una fase adicional, la cual reduce la interferencia destructiva y deslocaliza la función de onda. Como resultado, el aumento en el número de estados extendidos se traduce en una disminución de la resistencia, fenómeno que experimentalmente genera un *peak* característico de magnetorresistencia negativa [44, 45]. Por esta razón es que se dice que la detección de

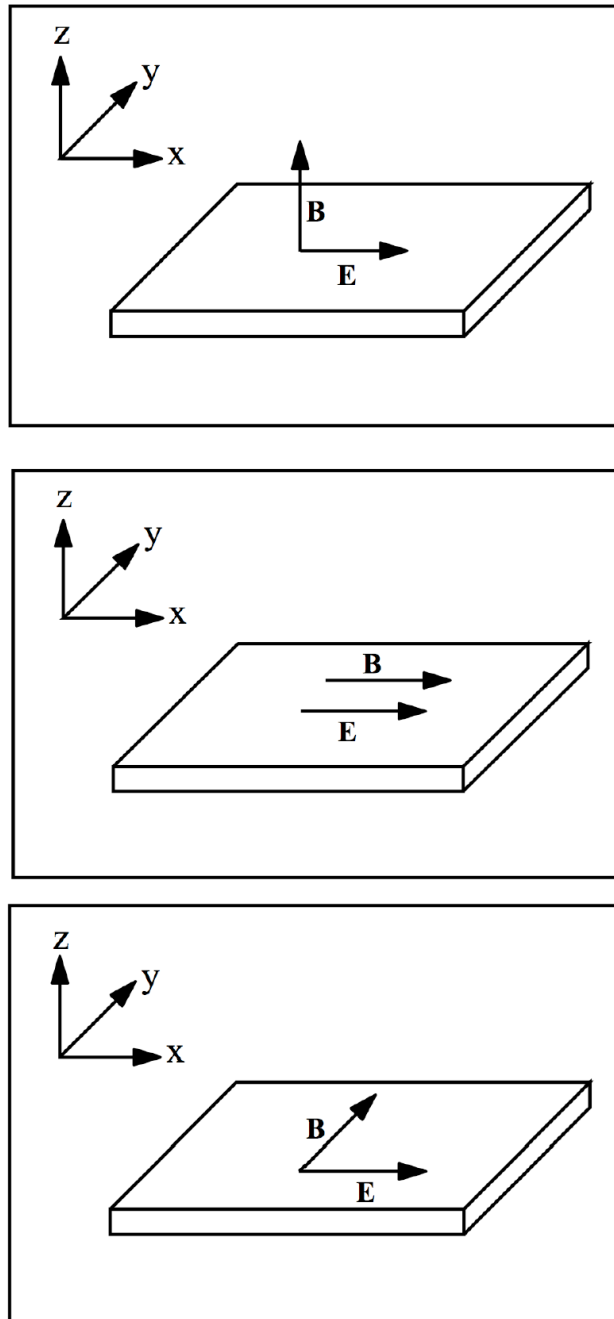


Figura 2.2: Diagrama de las distintas configuraciones del campo eléctrico y magnético respecto de la película delgada. **Arriba:** magnetorresistencia transversal I. **Centro:** magnetorresistencia longitudinal. **Abajo:** magnetorresistencia transversal II. Obtenido de la Referencia [41].

magnetorresistencia negativa representa la huella digital de la presencia de localización débil de Anderson en el sistema [46]. Se habla de localización *débil* porque los mecanismos de colisión que actúan en el material volumétrico destruyen la coherencia de la función de onda.

### 2.2.2. Correcciones a la conductividad por efecto de un campo magnético

La descripción teórica de las correcciones cuánticas a la conductividad inducidas por un campo magnético transversal  $B$  fue realizada por primera vez por Altshuler *et al.* [47]. Este primer resultado, sin embargo, no considera procesos en que el electrón no conserva el *spin*, como la interacción con un acoplamiento *spin*-órbita o la colisión con alguna impureza magnética. Hikami *et al.* realizó el cálculo para incluir dichos efectos [48], obteniendo así una expresión más completa. La teoría de Hikami puede expandirse aún más si consideramos la acción del efecto Zeeman de separación de niveles de energía por acción del campo magnético, trabajo teórico que fue realizado por Maekawa *et al.* [49].

Para el caso particular estudiado en este trabajo, que corresponde a cobre de alta pureza, se puede suponer ausencia de impurezas magnéticas y un acoplamiento *spin*-órbita débil, por lo cual la magnetoconductividad DC puede aproximarse a:

$$\Delta\sigma_{\perp}(\omega = 0, B) = -\frac{\alpha e^2}{2\pi^2\hbar} \left[ \ln\left(\frac{B_{\phi}}{B}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{B_{\phi}}{B}\right) \right]$$

En esta expresión  $\Psi$  representa a la función digamma y el campo característico  $B_{\phi}$  se define como  $B_{\phi} = \hbar/4e\ell_{\phi}^2$ , donde  $\ell_{\phi}$  representa la longitud de coherencia de fase, y el parámetro  $\alpha$  corresponde a una constante de normalización.

El efecto de la localización de Anderson ya ha sido estudiado en películas delgadas de cobre [50–54], en donde el *peak* de magnetorresistencia negativa se observa claramente, e incluso persiste en películas ultradelgadas de tipo islas en que no hay recubrimiento total del sustrato [55]. Por el contrario, en oro no se observa localización [24,56], pese a ser un metal de propiedades similares al cobre. En todos los estudios mencionados el parámetro de variación corresponde al espesor de la muestra. No existen reportes de medición de magnetorresistencia en función del tamaño de grano.

En este trabajo, mediante la medición de magnetorresistencia, se busca comprobar la presencia de localización de Anderson predicha por la teoría cuántica de la resistividad señalada en la Sección 2.1, lo cual demostraría la contribución del desorden en la distribución de los bordes de grano al aumento de la resistividad.

## 2.3. Efecto Hall

El efecto Hall corresponde a la aparición de una diferencia de potencial transversal a la corriente eléctrica en un conductor, producto de la acción de un campo magnético perpendicular al campo eléctrico. Como se observa en la Figura 2.3, la explicación de este fenómeno radica en la fuerza de Lorentz asociada al campo magnético, el cual desvía la trayectoria de



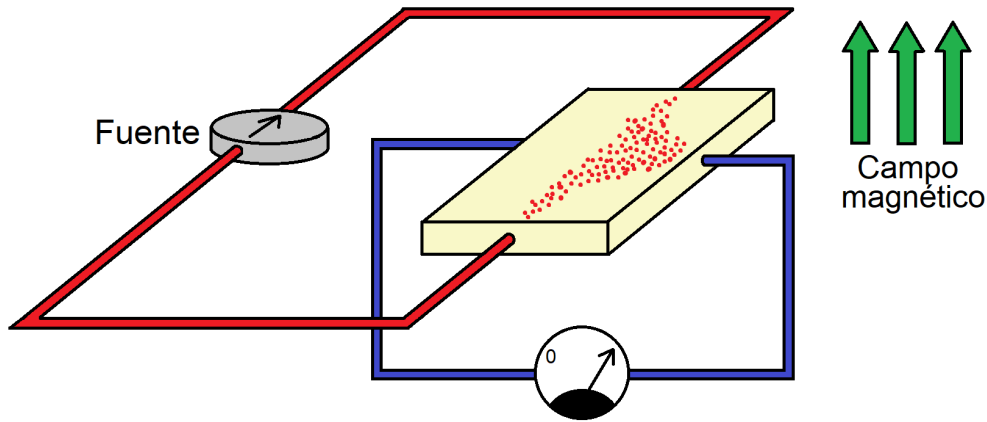


Figura 2.3: Efecto Hall en una película delgada, con el campo magnético perpendicular a su plano. Los portadores de carga corresponden a electrones, el sentido de su flujo indicado correctamente por la flecha en la fuente.

los portadores y genera una acumulación de carga que, a su vez, genera una diferencia de potencial transversal a la corriente.

Directamente asociado al voltaje de Hall se encuentra la tangente de Hall, que corresponde también a una medida de la deflexión sufrida por los portadores a causa del campo magnético y se define como:

$$\tan \theta_H = \frac{E_H}{E_L} = \frac{V_H}{w} \cdot \frac{L}{V_L}$$

donde  $E_H$  y  $V_H$  corresponden al campo eléctrico y voltaje transversal, respectivamente;  $E_L$  y  $V_L$  corresponden al campo eléctrico y voltaje longitudinal, respectivamente;  $w$  corresponde a la distancia entre los terminales del voltímetro que mide el voltaje transversal y  $L$  a la distancia entre los terminales del voltímetro que mide el voltaje longitudinal.

### 2.3.1. Movilidad de Hall y mecanismo de colisión predominante

Existe otra cantidad de interés asociada al efecto Hall denominada movilidad de Hall, que es de gran interés para este trabajo de tesis por la relación que es posible establecer entre ella y el mecanismo de colisión predominante en el transporte electrónico.

Si la tangente de Hall varía en forma lineal con la intensidad de campo magnético, entonces la constante de proporcionalidad entre ambos corresponde a la movilidad de Hall, simbolizada como  $\mu_H$ . Con esto, se define la movilidad de Hall como la derivada de la tangente de Hall respecto del campo magnético:

$$\mu_H = \frac{\partial}{\partial B}(\tan \theta_H)$$

Físicamente, la movilidad de Hall corresponde a una constante de proporcionalidad que mide la deflexión de la velocidad promedio que adquieren los electrones debido al campo magnético. En base a esto, a continuación se muestra cómo se puede obtener la expresión para la movilidad de Hall mediante un argumento intuitivo. Bajo la acción de un campo

eléctrico únicamente, la velocidad promedio que adquieren los portadores será:

$$\langle \vec{v} \rangle = \mu_D \vec{E}$$

donde la constante de proporcionalidad  $\mu_D$  corresponde a la movilidad de deriva. Si adicionalmente existe un campo magnético perpendicular al campo eléctrico, entonces, debido a la fuerza de Lorentz, la velocidad promedio de los portadores adquirirá una componente perpendicular a ambos campos, por lo cual en total estará dada por:

$$\langle \vec{v} \rangle = \mu_D \vec{E} + \mu_D \mu_H \vec{E} \times \vec{B}$$

donde se ha denominado como  $\mu_H$  a la constante de proporcionalidad adicional. Si se supone una película delgada como la de la Figura 2.3, con un campo magnético  $B$  en la dirección perpendicular al plano de la película tal que  $\vec{B} = (0, 0, B)$ , y con un campo eléctrico con componentes en el plano de la película tal que  $\vec{E} = (E_x, E_y, 0)$ , entonces la velocidad promedio de los portadores se puede escribir como:

$$(\langle v_x \rangle, \langle v_y \rangle, \langle v_z \rangle) = \mu_D (E_x + \mu_H E_y B, E_y - \mu_H E_x B, 0)$$

Con esto, se define el campo eléctrico de Hall  $E_H$  como el campo necesario para anular la componente de Hall de la velocidad promedio, por lo cual se tendrá:

$$E_H = \mu_H E_x B$$

Identificando  $E_H/E_x$  como la tangente de Hall, es directo obtener la definición inicial para la movilidad de Hall:

$$\tan \theta_H = \mu_H B \Rightarrow \mu_H = \frac{\partial}{\partial B} (\tan \theta_H)$$

La movilidad de deriva y la movilidad de Hall se relacionan mediante el cociente de movilidades, o factor de Hall, denotado por  $r$ , a través de la ecuación:

$$r = \frac{\mu_H}{\mu_D}$$

El valor del factor de Hall depende de los mecanismos de colisión presentes [57]. Para metales con superficie de Fermi esférica,  $r$  tiene un valor de 1 [58]. El cobre tiene una superficie de Fermi aproximadamente esférica [59], por lo cual estudiar el valor del factor de Hall puede dar cuenta de las pequeñas desviaciones de la superficie respecto de la esfera.

Usando una ecuación de Boltzmann para describir el movimiento de los electrones, bajo una aproximación de tiempo de relajación, la movilidad de deriva y la movilidad de Hall se pueden expresar como:

$$\mu_D = \frac{q}{m_{\text{eff}}} \langle \tau \rangle$$

$$\mu_H = \frac{q}{m_{\text{eff}}} \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle}$$

donde  $q$  es la carga del portador,  $m_{\text{eff}}$  es su masa efectiva y  $\tau$  es el tiempo promedio entre colisiones del electrón. Esta relación entre las movilidades y  $\tau$  es muy importante, pues permite establecer un criterio para determinar el mecanismo de colisión dominante del sistema.

En concreto, se ha reportado que en películas delgadas de oro la movilidad de Hall crece linealmente con la longitud característica más pequeña del sistema, a saber, el espesor o el tamaño de grano según corresponda [60–62]. Esta dependencia lineal de la movilidad en alguna de las escalas de tamaño del sistema indica, en conformidad a las relaciones anteriores, que existe una relación entre el tiempo de colisión promedio del electrón y dicha escala de tamaño. En base a esto, se puede establecer un criterio experimental para la determinación del mecanismo de *scattering* dominante en el sistema, responsable principal del aumento de resistividad. El hecho de que el mecanismo de colisión asociado a la longitud característica más pequeña sea el responsable principal del aumento de resistividad parece lógico y es algo que ha sido propuesto de acuerdo a consideraciones teóricas de algunos modelos, sin mediar mediciones de efecto Hall [11].

En razón a este hecho, en este trabajo se utiliza la medición de movilidad de Hall y su dependencia en la longitud característica más pequeña, a saber en este caso, el tamaño de grano, como la huella experimental que permite determinar el mecanismo de colisión dominante. En particular, se espera confirmar si la colisión electrón-borde de grano es la responsable principal del aumento de resistividad.

### 2.3.2. Constante de Hall

Otra cantidad de interés relacionada al efecto Hall es la constante de Hall, denotada como  $R_H$ , la cual se define como la razón entre el campo eléctrico transversal y la corriente original y el campo magnético:

$$R_H = \frac{E_H}{j_x B} = \frac{E_H}{\sigma_0 E_x B} = \rho_0 \frac{\tan \theta_H}{B} = \rho_0 \mu_H$$

donde  $\sigma_0$  y  $\rho_0$  son la conductividad y resistividad, respectivamente, a campo magnético nulo. En este trabajo se utiliza la última definición para calcular la constante de Hall para cada muestra y cada temperatura, sin embargo, también es posible expresar esta cantidad de forma más sugerente:

$$R_H = \frac{1}{nq} \frac{\mu_H}{\mu_D} = R_0 r$$

donde  $n$  es la densidad de portadores y  $R_0$  corresponde a la constante de Hall para el gas de electrones, que en cobre tiene un valor de  $0.54 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$  a temperatura ambiente [8, 63]. Con esto, se puede utilizar la medición de la constante de Hall para determinar el factor  $r$ .

Teóricamente, el efecto de la reducción de las dimensiones del material en la constante de Hall fue considerado por primera vez bajo el formalismo de Fuchs-Sondheimer [64], sin embargo se ha reportado que esta teoría falla en describir los resultados experimentales en películas delgadas de oro [61]. A falta de una teoría que describa bien el comportamiento de la constante de Hall bajo efectos de tamaño, este trabajo se enfoca en el estudio de los resultados experimentales y conclusiones de tipo cualitativas que se pueda extraer de ellos.

# Capítulo 3

## Montaje Experimental

En este capítulo se describen los distintos montajes experimentales usados en las etapas de este trabajo. En la primera sección se repasa brevemente el funcionamiento de algunos métodos experimentales cuyo conocimiento es esencial para el desarrollo de esta tesis y para su comprensión. En la siguiente sección se describe el montaje de la cámara de evaporación utilizada para la fabricación de las muestras. En la última sección se describe el montaje del criostato de ciclo cerrado utilizado para realizar las mediciones de transporte eléctrico a bajas temperaturas, tanto en presencia como en ausencia de campo magnético.

### 3.1. Conceptos fundamentales

En esta sección se repasan algunos de los métodos experimentales utilizados para completar esta tesis. La deposición desde el vapor mediante cañón de electrones se utilizó como método de fabricación de las películas delgadas de cobre y también para realizar el recubrimiento de éstas con óxido de titanio. El método de los cuatro contactos se utilizó para realizar las mediciones de transporte eléctrico sobre las películas, por lo cual éstas son fabricadas con una forma específica para este propósito. La técnica de microscopía de fuerza atómica fue utilizada para realizar la caracterización topográfica de las películas, razón por la cual es fundamental comprender su mecanismo de operación.

#### 3.1.1. Deposición desde el vapor por cañón de electrones

El método de fabricación de las muestras de este trabajo es la deposición desde el vapor por cañón de electrones. Los electrones son generados desde un filamento de tungsteno al rojo vivo, el cual se calienta al hacer circular una corriente a través de él. La cantidad de electrones emitidos puede ser regulada, por lo tanto, de acuerdo a la intensidad de corriente del filamento, lo cual a su vez puede ser utilizado para controlar la tasa de evaporación. A continuación, los electrones emitidos son acelerados a través de una diferencia de potencial (que en el caso del equipo utilizado para este trabajo corresponde a 8.27 kV) y su trayectoria es deflectada por la acción de un campo magnético, como se aprecia en la Figura 3.1. De esta manera, el haz de electrones puede incidir directamente sobre el centro del crisol, calentando el material para finalmente evaporarlo y que éste se deposite sobre el sustrato posicionado

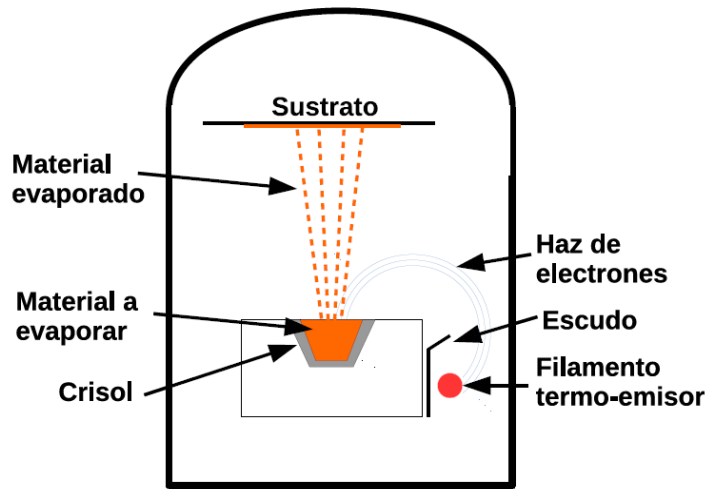


Figura 3.1: Esquema de funcionamiento de un cañón de electrones. Obtenido de la Referencia [65].

directamente sobre él.

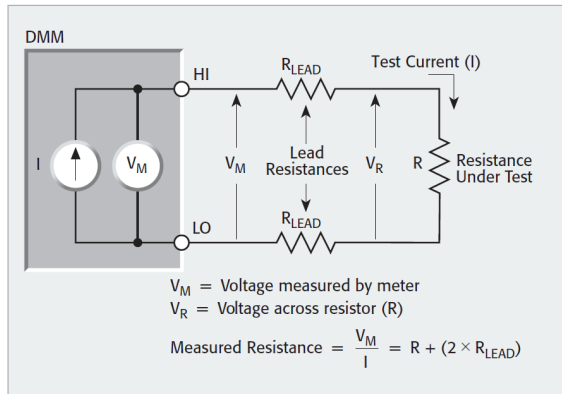
Este método tiene la ventaja que permite la nucleación del material directamente en el sustrato, lo cual permite obtener muestras de baja rugosidad que son deseables para este trabajo.

### 3.1.2. Método de los cuatro contactos

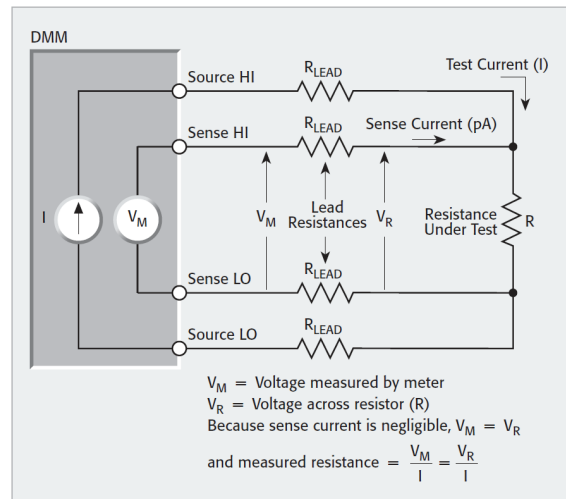
Debido a la naturaleza de las muestras en estudio, el método utilizado para realizar las mediciones de transporte eléctrico de esta tesis es el método de los cuatro contactos.

El método de los dos contactos, de uso más tradicional y simple, consiste en hacer circular una corriente de prueba a través de la resistencia que se desea medir, para luego medir la caída de voltaje entre los terminales de medición. Como se muestra en la Figura 3.2a, la lectura que arroja el multímetro incluye la caída de voltaje en serie de la resistencia de la muestra, de los cables y también de las resistencias de contacto generadas entre los bornes y la muestra. Usualmente estas resistencias parásitas son despreciables, pues son del orden de 1 a 10 m $\Omega$  [66], sin embargo, en mediciones de resistencias pequeñas, como es el caso de las muestras estudiadas en este trabajo, estas resistencias adicionales limitan bastante la precisión de las mediciones.

Es por esta razón que en lugar del método de dos contactos, se utiliza el de los cuatro contactos, ilustrado en la Figura 3.2b. En este caso, se utiliza un equipo para suministrar la corriente de prueba y otro distinto para medir la caída de voltaje en la muestra, de forma tal que las resistencias parásitas quedan en un circuito en paralelo respecto de la muestra. Dado que por lo general las resistencias internas de los voltímetros son del orden de los 10 M $\Omega$ , la corriente que fluye por el circuito interior es tan pequeña que la caída de voltaje en las resistencias parásitas se vuelve despreciable y la medida que arroja el voltímetro corresponde esencialmente a la muestra.



(a) Método de los 2 contactos.



(b) Método de los 4 contactos.

Figura 3.2: Esquemas de métodos de medición de resistencia. Obtenido de la Referencia [66].

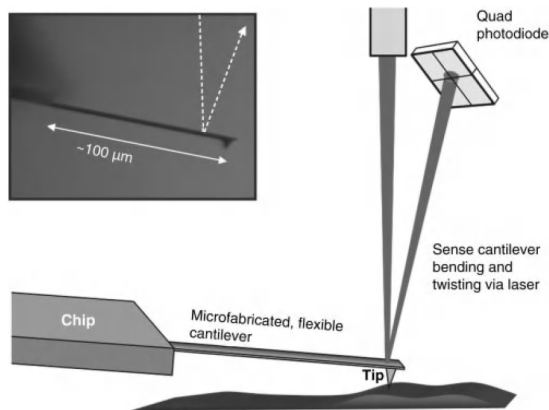


Figura 3.3: Principio de funcionamiento de un AFM. Obtenido de la Referencia [67].

### 3.1.3. Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM, por las siglas en inglés de *Atomic Force Microscopy*) es un tipo de microscopía de alta resolución que basa su funcionamiento en la fuerza de interacción entre una punta de prueba y la superficie a caracterizar.

El principio de funcionamiento del equipo se ilustra en la Figura 3.3. Consiste en una punta de prueba adosada a una viga flexible que recorre la superficie a estudiar. Un láser apunta a la parte posterior de la viga y es reflejado hacia un fotodetector, con lo cual la deflexión de la viga producida por efecto de las estructuras de la superficie se traduce en una desviación del haz respecto del centro del fotodetector. Con esto, es posible dar cuenta de la morfología de la superficie. A partir de esta medición, se genera un arreglo bidimensional de los datos de altura de la superficie, con los cuales es posible construir una imagen tridimensional de ella.

La fuerza de interacción entre la punta de prueba y la superficie se puede modelar mediante un potencial de Lennard-Jones [67], que es repulsivo para distancias cortas y atractivo para distancias mayores a la distancia de equilibrio. Existen dos modos principales de operación

del AFM, los cuales operan en estos dos rangos del potencial, descritos a continuación:

- **Modo contacto:** funciona en el rango repulsivo del potencial de Lennard-Jones. Consiste en acercar la punta a la muestra y medir directamente la deflexión que ésta sufre debido a las estructuras de la superficie. El usuario puede fijar una fuerza de retroalimentación entre la punta y la superficie, con lo cual lo que se mide es cuánto debe moverse el piezoeléctrico en la dirección perpendicular para poder mantener esta fuerza constante. Su uso se da principalmente en superficies relativamente lisas, tal que la punta no corre riesgo de dañarse a medida que recorre la muestra.
- **Modo no contacto:** funciona en el rango atractivo cercano del potencial de Lennard-Jones. En este modo de operación, a diferencia del anterior, la punta de prueba se ubica a una distancia de la superficie tal que no corre riesgo de tocarla, pero donde le es posible percibir la fuerza atractiva de ésta. Se hace vibrar la punta de prueba en la dirección perpendicular a la muestra a una frecuencia constante tal que, debido a la fuerza de interacción, ésta experimenta desviaciones de su frecuencia natural. Si se conoce la constante elástica natural de la punta de prueba y se registra la retroalimentación del equipo respecto a las desviaciones de dicha constante, es posible obtener la fuerza a la que es sometida la punta y, con ello, la topografía de la superficie. El uso de este modo de operación se da principalmente en superficies de alta rugosidad, por lo cual la medición de su topografía se realiza de manera indirecta.

El equipo de microscopía de fuerza atómica utilizado en este trabajo para la medición del tamaño de grano de las muestras funciona de la forma siguiente. La superficie a examinar se monta sobre una base que permite rotar y mover la muestra sobre su mismo plano y en la dirección perpendicular. Este sistema de movimiento grueso permite posicionar la muestra frente a la punta de prueba y acercarla a ella de manera preliminar. La punta de prueba, por otro lado, se encuentra sobre una viga flexible, la cual a su vez se halla montada sobre un elemento piezoeléctrico que permite moverla en el plano de la superficie y perpendicular a ella. El elemento piezoeléctrico permite acercarse con precisión nanométrica a la superficie, de manera tal de posicionarse a la altura requerida. Con ello, lo único que resta es que el usuario ingrese manualmente los parámetros de observación, tales como velocidad de la punta, fuerza de retroalimentación, resolución de la imagen, y otros tantos.

## 3.2. Cámara de evaporación

La cámara de evaporación utilizada en el desarrollo de esta tesis se muestra en la Figura 3.4. Este montaje consiste en el ensamblaje de varios sistemas, los cuales se describen a continuación en referencia a la simbología que se muestra en la Figura 3.4.

- **Sistema de vacío:** el vacío dentro de la cámara de evaporación es generado por tres bombas: una bomba mecánica de vacío preliminar (A), una bomba turbomolecular de alto vacío (B) y una bomba iónica (C) que permite alcanzar presiones tan bajas como  $10^{-9}$  mbar. Adicionalmente, una trampa fría (D) situada a la altura de los portamuestras cumple la función dual de mejorar aún más el vacío y de atrapar posibles contaminantes para que estos no se adsorban sobre los portamuestras y los sustratos.
- **Sistema de posicionamiento:** este sistema engloba todo el aparato mecánico que

permite posicionar la muestra en el lugar deseado para la evaporación. Consiste en el brazo de inserción de muestras (E) y el disco (F) en el cual se depositan los portamuestras. Este disco puede moverse en su propio plano mediante los posicionadores X e Y (G), puede moverse en la dirección vertical mediante el manipulador de altura (H) y puede rotar sobre su eje mediante el manipulador angular (I).

- **Sistema de temperatura:** consiste en aquellos elementos que permiten controlar la temperatura del sustrato durante la evaporación. Para evaporaciones frías, se dispone de un contenedor de nitrógeno líquido (J) en contacto térmico con los portamuestras a través de un bloque de cobre libre de oxígeno (K) que funciona como intercambiador de calor. Este bloque tiene en su interior un filamento de molibdeno, el cual se calienta cuando se hace circular una corriente por él, por lo cual puede funcionar a su vez como un horno calefactor para evaporaciones con el sustrato por sobre la temperatura ambiente. Para la medición de temperatura se utilizan dos termopares: uno de ellos monitorea la temperatura del intercambiador de calor, mientras que el otro se encuentra conectado a uno de los portamuestras, de manera tal de entregar una lectura fiable de la temperatura del sustrato.
- **Sistema de evaporación:** comprende el cañón de electrones (L), cinco crisoles (M) contenedores del material a evaporar y cuatro portamuestras (N) disponibles para la deposición. Lógicamente, la cara del portamuestras que contiene el sustrato se posiciona hacia abajo, de manera tal que quede frente a frente al crisol. De los cuatro portamuestras disponibles, tres de ellos permiten generar en cada evaporación una familia de películas de propiedades similares, mientras que el restante se utiliza sólo para medir la temperatura del sustrato, como se indica en el párrafo anterior. El cañón de electrones, de acuerdo a lo descrito anteriormente, se encuentra posicionado de manera tal que apunta al centro del crisol seleccionado, dando lugar así a la evaporación progresiva y uniforme del material.
- **Sistema de control de espesor:** consiste en una microbalanza de cuarzo (O) y una pantalla móvil (P) que bloquea el paso del material desde el crisol a los sustratos. La microbalanza de cuarzo permite obtener una medición en tiempo real del espesor depositado, pues se ubica a aproximadamente la misma altura que los portamuestras. Antes de cada evaporación, es necesario calibrar la microbalanza con los parámetros del material a evaporar, a saber, la densidad de masa y la impedancia acústica. En este mismo aspecto, es necesario considerar el hecho de que la microbalanza y los portamuestras no se encuentran a la misma distancia radial del crisol, por lo cual existirá un factor de escalamiento que se debe aplicar sobre la lectura del aparato posterior a la evaporación. Finalmente, la pantalla es el elemento que permite iniciar y finalizar la evaporación a discreción del usuario y obtener así el espesor nominal deseado. La pantalla puede posicionarse de tres formas distintas según lo que se requiera: primero, puede bloquear tanto los portamuestras como la microbalanza de cuarzo; segundo, puede bloquear los portamuestras y liberar el paso del material hacia la microbalanza de cuarzo, de manera tal de poder controlar la tasa de evaporación antes de depositar sobre los sustratos; y tercero, puede encontrarse completamente abierta, permitiendo el paso hacia los portamuestras y la microbalanza de cuarzo y dando así inicio a la deposición de la película.



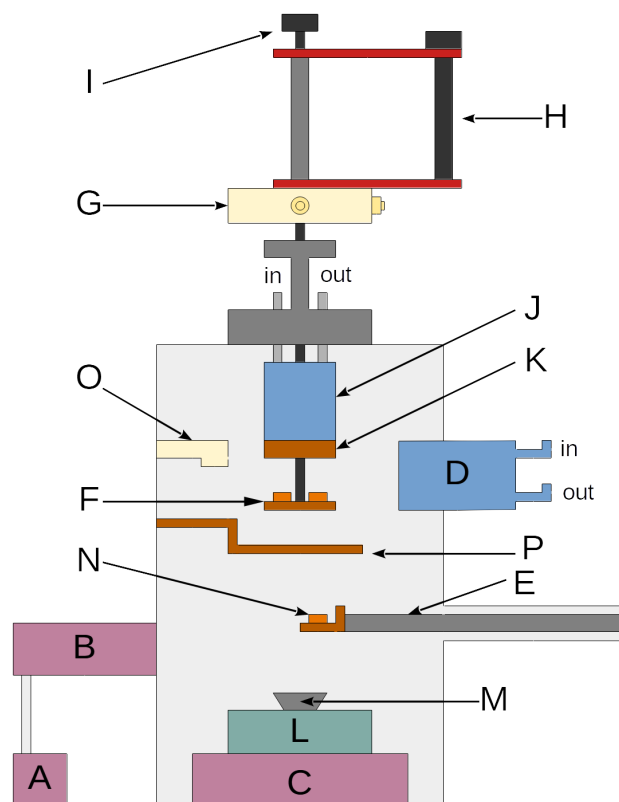


Figura 3.4: Cámara de evaporación utilizada para la fabricación de las muestras.

### 3.3. Criostato de ciclo cerrado

Para realizar las mediciones de transporte eléctrico se utilizó un criostato de ciclo cerrado como el que se muestra en la Figura 3.5. Este equipo permite realizar mediciones de transporte con gran precisión en un rango amplio de temperatura, que puede ir desde 1.6 K hasta 325 K [68].

Este criostato consiste en varias cámaras aisladas térmicamente del exterior mediante una camisa de vacío, la cual también se encarga de aislar y proteger la bobina superconductora que genera el campo magnético. La cámara donde se ubica la muestra, que se halla en una atmósfera de helio, se encuentra anexa al sistema de control de temperatura, cuyo funcionamiento a grandes rasgos se describe a continuación en relación a la Figura 3.5. Un contenedor de helio gas a temperatura ambiente, distinto del que llena la cámara principal y señalado en la figura, se encarga de alimentar al sistema de enfriamiento. Este gas se hace circular por el sistema mediante una bomba libre de aceite, la cual debe funcionar de manera continua para asegurar que la presión en el sistema se mantiene en niveles aceptables (5 a 10 mbar [68]). A continuación, el gas ingresa al equipo y pasa por un filtro de carbón que se encarga de eliminar cualquier impureza que éste pueda contener. El gas limpio se hace pasar por dos etapas de enfriamiento; la primera lo enfría hasta los 40 K, mientras que la segunda lo lleva por debajo de los 4.2 K hasta que se condensa y es depositado en un contenedor de helio líquido. Luego, el helio líquido fluye a través de una válvula aguja, proceso en el cual es sometido a una expansión súbita, volviendo al estado gaseoso y alcanzando así temperaturas de hasta 1.6 K. Tras esto, el gas ultra frío pasa por un tubo anular concéntrico a la cámara donde se

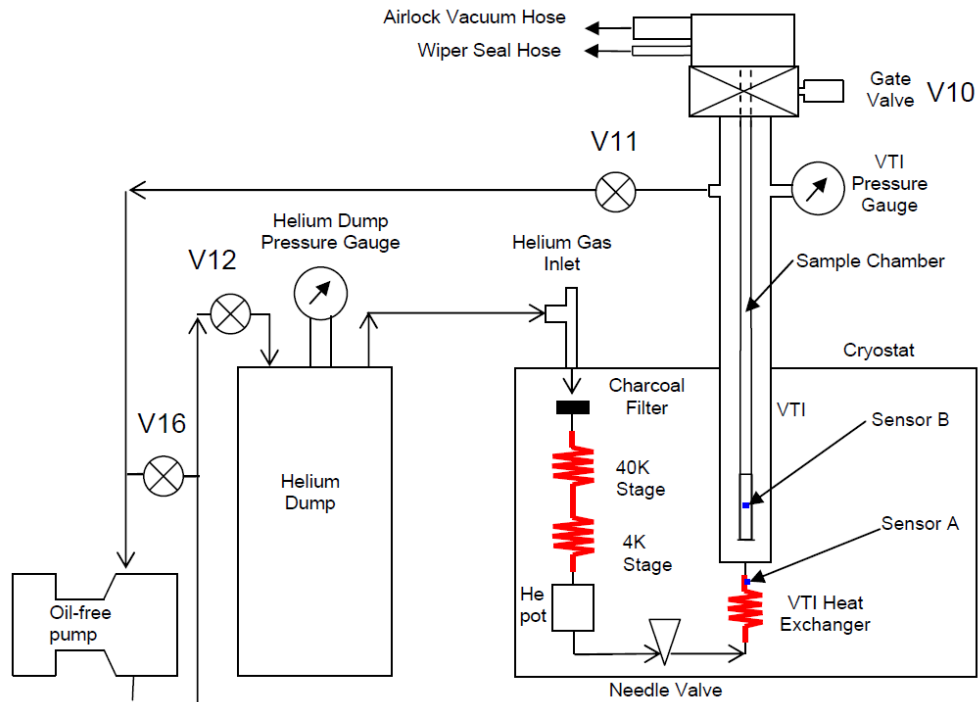


Figura 3.5: Esquema del criostato de ciclo cerrado utilizado para las mediciones de transporte eléctrico. Obtenido de la Referencia [68].

ubica la muestra y es en esta etapa donde se produce el intercambio de calor con la muestra. Es preciso notar que la cámara que contiene la muestra se encuentra aislada del circuito de helio y que el intercambio de calor se produce a través del gas helio que inunda la cámara principal y que se halla en contacto térmico con el intercambiador de calor. Finalmente, una vez que se ha producido el intercambio de calor, el gas abandona el sistema y es devuelto al depósito de helio gas, donde comienza el ciclo nuevamente.

Adicionalmente a este circuito de helio, un circuito externo de helio gaseoso a alta presión (no ilustrado en la figura) se encarga de llevarse el exceso de calor del sistema. El compresor de helio de este circuito requiere un enfriamiento por agua y es indispensable para mantener la estabilidad de la temperatura del sistema. El compresor funciona de manera independiente al circuito interno de helio y al sistema de medición de propiedades de transporte, lo cual facilita el diagnóstico de problemas del equipo.

La regulación de la temperatura de la muestra se encuentra a cargo de dos termostatos ubicados según se muestra en la figura. Uno de ellos, indicado como *Sensor A*, representa de manera precisa la temperatura del gas ultra frío al ingresar al contacto térmico con la muestra. El otro, indicado como *Sensor B*, se ubica junto al intercambiador de calor a la altura aproximada de la muestra. Ambos sensores poseen un calefactor que, en conjunto con el circuito de helio, permite ajustar con alta precisión la temperatura. De manera adicional a estos dos sensores, un termómetro que no dispone de calefactor, llamado *Sensor C* y que no aparece ilustrado en la figura, se ubica en la sonda de inserción junto a la muestra. Este último sensor es el que se utiliza para determinar la temperatura real de la muestra, puesto que es el más cercano a ésta.

Este criostato de ciclo cerrado tiene la ventaja de que no requiere de un suministro constante de líquidos criogénicos para realizar mediciones a bajas temperaturas, por lo cual es de muy bajo mantenimiento.

# Capítulo 4

## Metodología Experimental

En este capítulo se detallan los procedimientos seguidos para la fabricación de muestras, las mediciones de carácter topográfico y para las mediciones de transporte eléctrico.

### 4.1. Preparación de muestras

Las muestras fueron fabricadas usando el método de deposición física desde el vapor mediante cañón de electrones utilizando el sistema de evaporación descrito en el capítulo anterior. Todas las muestras se fabricaron siguiendo un procedimiento idéntico con excepción de aquellos parámetros que influyen en el tamaño de grano a obtener, esto con el fin de obtener muestras comparables y, además, porque permite identificar fácilmente las causas de eventuales fallas en el proceso.

El sustrato sobre el cual se fabrican las películas es una mica moscovita recién clivada. La elección de este sustrato se debe a dos razones principales. La primera razón es que la mica tiene un clivaje perfecto en la dirección  $\{001\}$  [69], lo cual genera un sustrato atómicamente plano para la deposición del cobre. Además, debido a esta propiedad, al clivar es posible detectar fácilmente si la superficie resultante es efectivamente plana, pues la presencia de líneas (que indican un escalón atómico) sobre la superficie transparente es visible al ojo desnudo. La otra razón para escoger el sustrato de mica es que se ha observado que, dada una misma temperatura del sustrato al momento de la evaporación, la mica ofrece la posibilidad de obtener granos de menor diámetro en comparación a otros sustratos. En la tesis de magíster de N. Alarcón se reporta que el tamaño de grano obtenido al evaporar cobre sobre óxido de silicio térmico a  $-190^{\circ}\text{C}$  es de  $23\pm 9$  nm [70], mientras que en la tesis de magíster de G. Herrera, donde se evapora cobre sobre mica en condiciones similares de temperatura, los granos obtenidos son de tamaño  $10\pm 3$  nm [65]. Este comportamiento puede deberse a que el cobre en la dirección  $\{111\}$  presenta un desalineamiento mínimo, en concreto del 1.3%, respecto de la mica en dirección  $\{001\}$  [71].

El sustrato de mica se coloca sobre un portamuestras de cobre libre de oxígeno, ilustrado en la Figura 4.1 y, dependiendo del uso que se le dará a cada película, se le agrega un elemento adicional encima. En el caso de las películas destinadas a mediciones de transporte

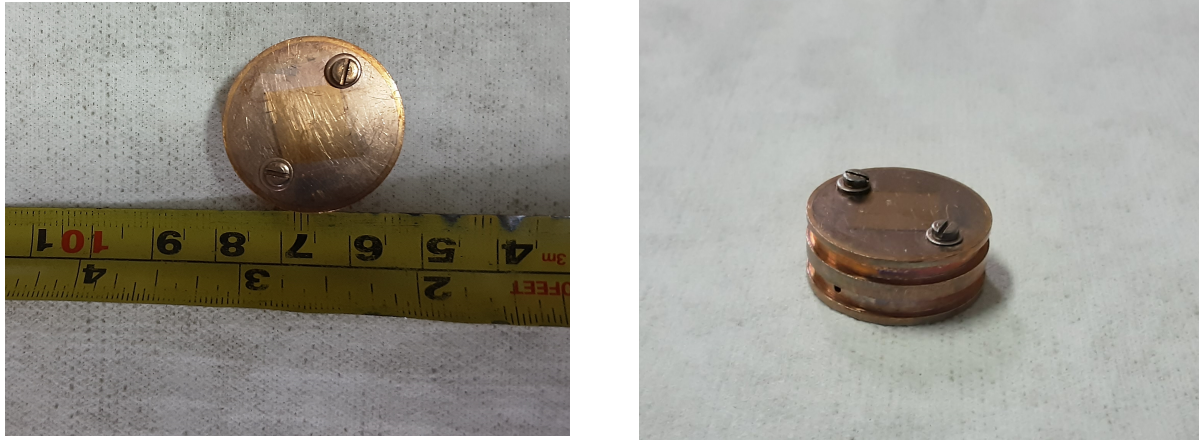


Figura 4.1: Portamuestras de cobre libre de oxígeno.

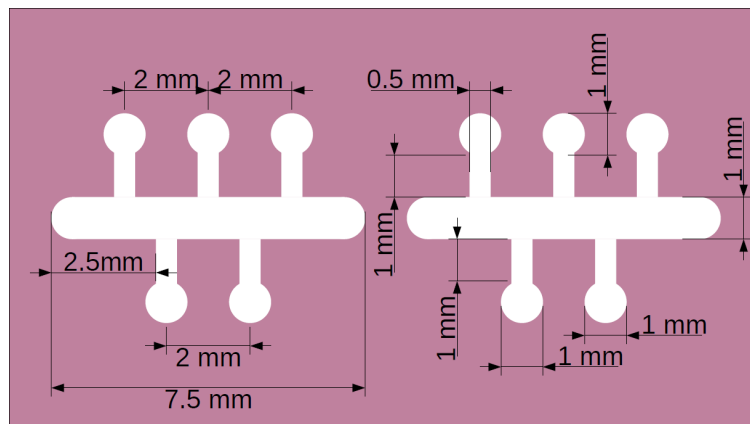


Figura 4.2: Patrón de la máscara para mediciones de transporte eléctrico.

eléctrico, la Figura 4.2 muestra la forma de la máscara de acero inoxidable que se superpone al sustrato de mica para dar forma a la película. El patrón de la máscara está diseñado exclusivamente para mediciones de transporte eléctrico, pues posee cinco contactos pequeños que permiten varias configuraciones a la hora de medir. Por otro lado, para el caso de las películas destinadas a caracterización topográfica, sobre la mica se superpone un trozo de cuchilla de acero inoxidable que en la película final genera una zona amplia del sustrato sobre la cual no hay deposición. Con esto, se obtiene una muestra que puede ser usada para medir el tamaño de grano y la altura del escalón de cobre, que representa el espesor de la muestra. En el tercer portamuestras se deja el sustrato libre, de forma tal de generar una muestra de reserva para la medición de tamaño de grano, en caso de que la primera presente algún problema.

Una vez que los portamuestras son ingresados a la cámara de evaporación, se comienza el proceso para fijar la temperatura del sustrato. Esto consiste en dos procedimientos que se llevan a cabo simultáneamente. Por un lado, se llena la trampa fría con nitrógeno líquido y se mantiene así durante un tiempo de al menos una hora previo a la evaporación, lo cual implica reponer constantemente el nitrógeno líquido que ebulle. Esto se realiza, como ya se mencionó, con el objetivo de que la trampa adsorba cualquier contaminante que pueda haber dentro de la cámara, de modo tal de mantener el sustrato lo más limpio posible. Adicionalmente, este

proceso tiene la ventaja de que ayuda a mejorar el vacío dentro de la cámara.

El segundo proceso que se realiza a la par con el llenado de la trampa fría corresponde al llenado del contenedor de nitrógeno líquido de la cámara de evaporación. Al igual que con la trampa fría, este procedimiento requiere reponer el nitrógeno líquido a medida que éste se evapora, sin embargo, en este caso no es necesario hacerlo tan a menudo. Una vez que el intercambiador de calor se mantiene estable en la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (aproximadamente  $-195^{\circ}\text{C}$ ), se procede a llevar los portamuestras a la temperatura particular a la que se desee fabricar la película. Esto último se logra mediante la variación de altura del plato portamuestras respecto del intercambiador de calor. Inicialmente, estos dos elementos se hallan en contacto térmico, así que es necesario separar el plato del intercambiador de calor en la medida que se requiera, de manera que la temperatura del portamuestras suba y encontrar luego el punto en que dicha temperatura es estable. La temperatura del sustrato es bastante sensible a cambios en la altura del plato portamuestras, como se registra en la tesis de N. Alarcón [70], por lo cual la cuidadosa realización de este procedimiento es esencial para obtener una temperatura de sustrato estable a lo largo de toda la evaporación. En este sentido, como parámetro de estabilidad, se ha establecido que la temperatura es estable si ésta no varía en más de  $1^{\circ}\text{C}$  durante un margen de tiempo de cinco minutos. En general, se observa que la temperatura se mantiene bien dentro de este margen.

A la par del procedimiento anterior, se selecciona el crisol correspondiente y se prepara el haz de electrones para comenzar la evaporación del material. Los crisoles utilizados para almacenar tanto el cobre como el óxido de titanio están hechos de molibdeno, debido a sus excelentes propiedades para el trabajo a alta temperatura. Se monitorea la tasa de evaporación hasta que ésta alcanza un valor estable de aproximadamente  $2\text{ nm}/\text{min}$ , para la evaporación tanto de cobre como de óxido de titanio, para de esta forma asegurar que la nucleación del material en el sustrato no sea apresurada.

Las películas se fabrican utilizando cobre de  $99.9999\%$  de pureza. Una vez finalizada la evaporación del cobre, se deja que el sistema vuelva a temperatura ambiente, lo cual toma usualmente un día completo, y se procede a la evaporación del recubrimiento de óxido de titanio. El protocolo de evaporación del recubrimiento es idéntico al del cobre, con la diferencia de que la evaporación del recubrimiento se realiza a temperatura ambiente para todas las muestras, sin importar a qué temperatura de sustrato se evaporó el cobre. Con ello, se espera obtener recubrimientos comparables, de modo tal que la única diferencia entre las distintas muestras sea su tamaño de grano. Este recubrimiento se realiza pues está reportado que una capa de al menos  $2\text{ nm}$  de espesor de óxido de titanio sobre cobre de  $100\text{ nm}$  de espesor reduce la oxidación del cobre al ser retirado del vacío y expuesto al ambiente [72]. Es importante señalar, sin embargo, que el recubrimiento no inhibe por completo la oxidación.

Respecto del efecto del recubrimiento sobre las propiedades eléctricas de la muestra, se ha reportado que un recubrimiento de  $3\text{ nm}$  de óxido de titanio sobre una película de cobre de  $50\text{ nm}$  tiene distintos efectos dependiendo del tamaño de grano de la muestra. Para el rango de tamaños de grano que se espera obtener en este trabajo, es decir, muestras cuyo tamaño de grano es siempre inferior al espesor, se observa que el recubrimiento tiene el efecto de disminuir la resistividad de una muestra respecto de otra sin recubrimiento [70]. El cambio porcentual en el valor de la resistividad inducido por el recubrimiento en ningún caso es

superior al cambio porcentual inducido por el tamaño de grano, por lo cual se considera que el recubrimiento no afecta significativamente las propiedades eléctricas de las muestras.

Todas las películas fabricadas tienen un espesor nominal de cobre de 50 nm y un recubrimiento de 3 nm de óxido de titanio, ambos medidos utilizando la microbalanza de cuarzo. Durante todas las evaporaciones se procuró mantener un nivel de vacío de por lo menos  $10^{-7}$  mbar. Respecto de la temperatura del sustrato, se apuntó a obtener tamaños de grano menores a 39 nm, por lo cual dada la experiencia acumulada anterior, todas las evaporaciones se realizaron con el sustrato a una temperatura por debajo de la temperatura ambiente.

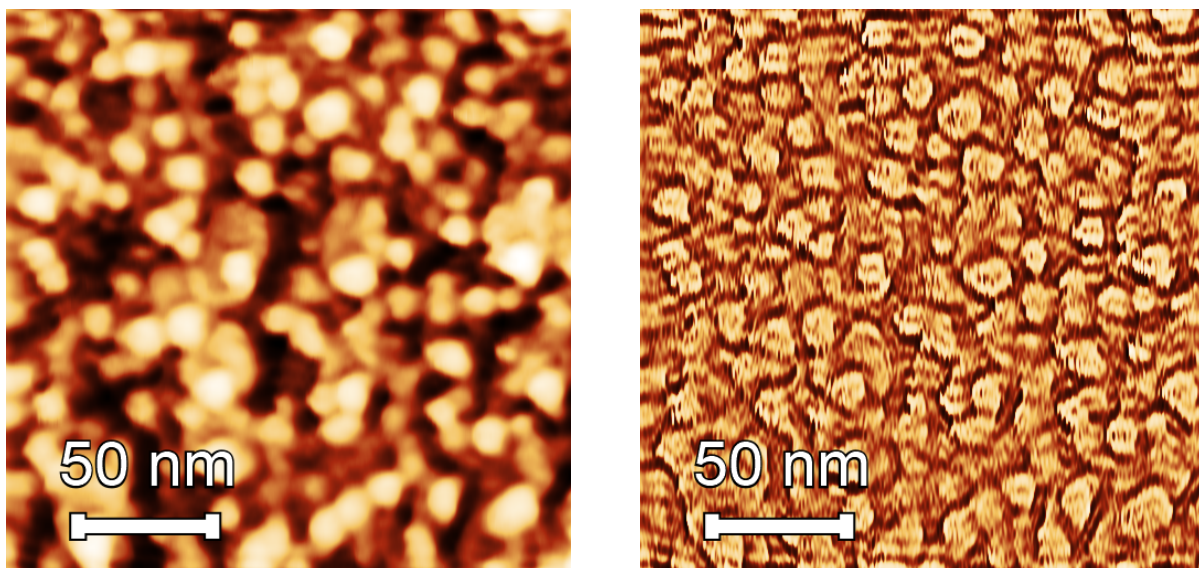
## 4.2. Medición del tamaño de grano

Para obtener imágenes de la topografía de las muestras obtenidas se utilizó la técnica de microscopía de fuerza atómica en modo contacto, lo cual es posible gracias a la baja rugosidad de la muestra. En cada muestra, los parámetros de medición se ajustan para obtener la mejor imagen posible, e incluso pueden ser variados a través de las distintas imágenes asociadas a una misma muestra. No obstante, todos los parámetros se encuentran en un rango acotado de valores; la fuerza de retroalimentación de la punta varió entre 0.25 nN y 0.5 nN, mientras que la ganancia varió entre 2% y 10%. Las imágenes tomadas corresponden a distintas zonas de la muestra, para que así su caracterización morfológica sea lo más homogénea posible.

Las imágenes obtenidas son procesadas con el *software* Gwyddion con un procedimiento estándar reportado en la tesis de G. Herrera [65], en el cual se establece un criterio independiente del usuario para determinar dónde se encuentra el borde del grano. Este método consiste en tomar el laplaciano de la imagen y establecer así el borde de grano como el lugar en la superficie en que ésta cambia su concavidad. De esta forma, se estandariza la definición de borde de grano para cualquier imagen. La Figura 4.3 muestra una imagen de altura de AFM y el resultado de este tratamiento, donde los bordes de grano aparecen con claridad.

Una vez realizado el tratamiento de cada imagen, se procede a determinar el tamaño de grano. Para ello, se lleva la imagen procesada al *software* ImageJ, en donde luego de ingresar los datos de la escala de cada imagen, vale decir, su tamaño en píxeles y escala lateral, se procede a trazar el borde cada grano y con ello a calcular el área subtendida por éste. Pese a que se ha reportado que basta con contar 500 granos para que los datos se ajusten de buena manera a una distribución estadística, sea ésta gaussiana o log-normal [73], en este trabajo se apunta a contar por sobre 1000 granos por cada muestra. Esto se realiza con el objetivo evidente de aumentar la confiabilidad estadística de cada medida, pero además con el objetivo de observar si existe una disminución de la desviación estándar al contar un mayor número de granos. Esto último contribuiría a disminuir el traslapeo entre las distribuciones de las distintas muestras, lo cual permite establecer un criterio para determinar si corresponden a muestras distintas o no.

Dado que se observa que los granos tienen una forma bastante regular, en este trabajo el tamaño de grano se define como el diámetro de la circunferencia que subtiende la misma área que el grano. Con esto, en primer lugar, se procede a obtener el promedio aritmético y la desviación estándar asociada sobre el total de granos contados, y a continuación, se realiza un ajuste de los datos a una distribución gaussiana. El ajuste utiliza el promedio y desviación



(a) Imagen real de alturas.

(b) Imagen del laplaciano inverso.

Figura 4.3: Procesamiento de imágenes AFM para obtener el tamaño de grano.

estándar aritméticos como parámetros de sugerencia para encontrar la curva gaussiana que mejor ajuste los datos. Más detalles de este cálculo pueden encontrarse en el Anexo B.1.

### 4.3. Medición de espesor

Las películas son fabricadas con un espesor nominal de 50 nm de cobre más un recubrimiento de 3 nm de óxido de titanio que, como se explicó en la Sección 4.1, ayuda a reducir la oxidación del cobre al ser expuesto al ambiente. Esto, no obstante, no inhibe por completo la oxidación, por lo cual se espera observar un aumento del espesor depositado debido al crecimiento de una capa de óxido de cobre. Además, es necesario tener en cuenta el factor de escalamiento explicado en la Sección 3.2, el cual arroja que el espesor de cobre nominal es realmente 54 nm, mientras que el espesor nominal de óxido de titanio corresponde a 3.24 nm. Tomando en cuenta estos dos factores, se hace necesario medir el espesor real de las muestras mediante un método independiente.

Las imágenes del escalón de la muestra se obtienen mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica en modo no contacto. En este caso, la zona objetivo corresponde al borde de la película, por lo cual las imágenes obtenidas muestran la película y el sustrato de mica en similar proporción. Se utiliza el modo no contacto en razón de que la altura del escalón de cobre es muy grande para ser soportada por el modo contacto.

Una vez obtenidas las imágenes se realiza un tratamiento mediante el programa Gwyddion, el cual consiste en realizar una sustracción polinomial de fondo sólo en la parte de la imagen que corresponde al sustrato de mica y luego calcular la distribución estadística de alturas de toda la imagen. En esta distribución debieran observarse dos *peaks*, correspondientes al sustrato y a la película. La posición de estos *peaks* en el eje horizontal corresponde a una altura relativa en la imagen, por lo cual su diferencia representa el tamaño del escalón y, por



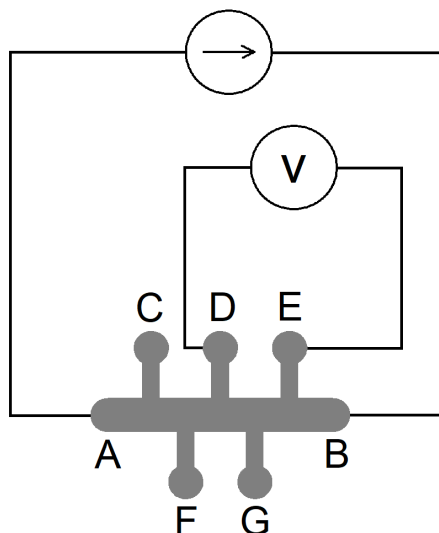


Figura 4.4: Configuración para la medición de resistencia.

lo tanto, el espesor real de la muestra.

## 4.4. Coeficientes de transporte eléctrico

La medición de todos los coeficientes de transporte eléctrico se realiza sobre la misma película, la cual se adhiere mediante cinta doble faz a un *chip* con contactos de oro especialmente diseñado para mediciones en el criostato. La conexión entre los contactos de la película de cobre con los contactos del *chip* de oro se realizó mediante soldadura fina con hilo de aluminio y fue posteriormente retocada con pintura de plata sobre el contacto de cobre. Una vez realizada la conexión, el *chip* es posicionado e ingresado al criostato. A continuación, se describe la configuración de los elementos del circuito de acuerdo al parámetro en particular que se desee medir.

Una de las configuraciones posibles para la medición de resistencia se muestra en la Figura 4.4. Se conecta la fuente a los contactos A y B de los extremos y se suministra una corriente de 1 mA. En caso de observarse mucho ruido, para suavizar la curva se aumenta la corriente a 5 mA y se reinicia la medición. La caída de voltaje se mide mediante un nanovoltímetro que se conecta a cualquier par de contactos adyacentes, por lo cual existen tres opciones para elegir: C-D, D-E y F-G. La elección se basa principalmente en cuáles contactos luzcan más limpios en términos de soldadura. A continuación, la muestra se introduce al criostato, por lo general a temperatura ambiente, y se realiza la medición de resistencia en función de la temperatura desde 300 K hasta 5 K. No obstante, si es conveniente debido al estado previo del criostato, también es posible realizar la medición en el sentido inverso.

Como se indicó en la Sección 2.1, la resistividad de la muestra se calcula a partir de la medición de resistencia usando la fórmula:

$$\rho(T) = \frac{R(T)Wt}{L}$$

donde  $R(T)$  es el valor de la resistencia dependiente de la temperatura,  $W = 1$  mm es el ancho de la película,  $t$  es el espesor medido de acuerdo a lo indicado en la Sección 4.3, y  $L = 2$  mm es la distancia entre los contactos del nanovoltímetro. Los valores numéricos de  $W$  y  $L$  corresponden a las medidas de la máscara usada para la fabricación de las películas (ver Figura 4.2).

Para la medición de magnetorresistencia, se utiliza la misma configuración anterior. Se fija la temperatura en un valor dado y se mide la resistencia en función del campo magnético en barrido entre 5 T y -5 T. Se observa que la variación de la resistencia con el campo magnético es muy pequeña, del orden de 0.001 %, por lo cual es necesario que la tasa de barrido del campo magnético sea lo suficientemente pequeña para poder captar adecuadamente las variaciones más sutiles, sobre todo a campo magnético bajo. Esto también se hace con el objetivo de evitar que ocurra un *quench*. En razón de esto, la tasa de barrido del campo magnético se fija en 0.5 T/min para todas las muestras. La magnetorresistencia también es muy sensible a la variación de la temperatura, por lo cual es de crucial importancia mantener la estabilidad de este parámetro durante el barrido del campo magnético. Más aún, el barrido del campo magnético *per se* genera fluctuaciones en la temperatura. Con el objetivo de obtener una medición válida de la magnetorresistencia de la muestra, es necesario realizar múltiples barridos del campo, de forma tal de poder escoger el par de ramas más simétricas o, en otras palabras, el recorrido con la temperatura más estable. Este procedimiento se repite a diferentes temperaturas entre 5 K y 50 K, para todas las muestras.

Para la medición de efecto Hall es necesario introducir un potenciómetro al circuito. A diferencia de las mediciones anteriores, en que la lectura del nanovoltímetro indica una caída de potencial a lo largo del paso de la corriente, para este experimento se busca medir el voltaje transversal o voltaje de Hall en función de un campo magnético perpendicular al plano de la película. De acuerdo a lo explicado en la Sección 2.3, es necesario que los terminales del nanovoltímetro se encuentren en la misma posición a lo largo de la muestra, de forma tal que la lectura del equipo sea una medida exclusiva del voltaje transversal. Para lograr esto con la mayor precisión posible, se introduce un potenciómetro al circuito. Como se observa en la Figura 4.5, se conectan los terminales de entrada del potenciómetro a dos contactos adyacentes, por ejemplo D y E, y el terminal de salida a uno de los contactos del nanovoltímetro. El otro contacto del nanovoltímetro va al contacto de la muestra ubicado en el lado opuesto entre los dos contactos anteriores, que en el ejemplo dado corresponde al contacto G. Cualquier trío de contactos con esta misma configuración cumple el mismo propósito, con lo cual las opciones de contactos son C-D-F, F-G-D y D-E-G.

Una vez realizada la conexión de todos los elementos, y con la temperatura fija en un valor dado, se gira el potenciómetro hasta que la caída de voltaje transversal a campo magnético nulo sea lo más próxima posible a cero. El potenciómetro utilizado es de alambre de 10 vueltas y tiene una resistencia total de 500  $\Omega$ , con precisión de 0.25  $\Omega$ . Una vez fijado el número de vueltas necesario para anular el voltaje transversal, se inicia el barrido del campo magnético entre 5 T y -5 T y se registra la lectura del nanovoltímetro, que mide directamente el voltaje transversal o de Hall en función del campo magnético. Este procedimiento se realiza a diferentes temperaturas entre 5 K y 50 K, para todas las muestras.

Es importante señalar que para el cálculo de la tangente de Hall, como se detalla en la

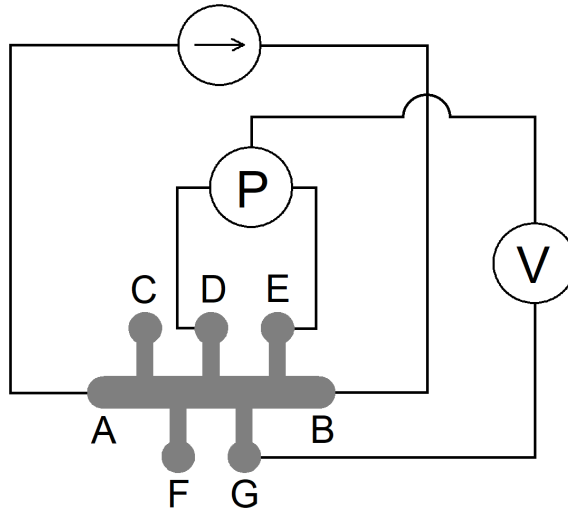


Figura 4.5: Configuración para la medición del voltaje de Hall.

Sección 2.3, se requiere conocer tanto la caída de voltaje transversal como la caída de voltaje longitudinal de la muestra. La configuración descrita en los párrafos anteriores permite medir sólo el voltaje transversal en función del campo magnético, por lo cual es necesaria una medición independiente del voltaje longitudinal. En este trabajo se obtiene el valor del voltaje longitudinal en función del campo magnético desde la medición de magnetorresistencia, puesto que toma en cuenta las variaciones inducidas por efecto del campo magnético a medida que se realiza el barrido, por mínimas que sean. En trabajos anteriores de este mismo grupo, la metodología seguida para obtener el voltaje longitudinal es diferente, pero se ha comprobado que ambos métodos son esencialmente equivalentes. El detalle del método antiguo, y la comparación entre éste y el utilizado en este trabajo, puede encontrarse en el Anexo A.

Finalmente, una vez calculada la tangente de Hall, es posible obtener la movilidad y la constante de Hall mediante el procesamiento de los datos, de acuerdo a las fórmulas vistas en la Sección 2.3.

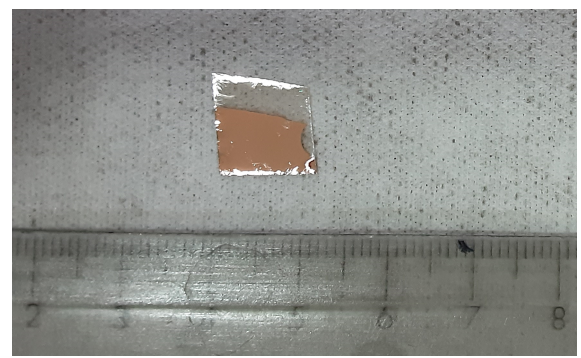
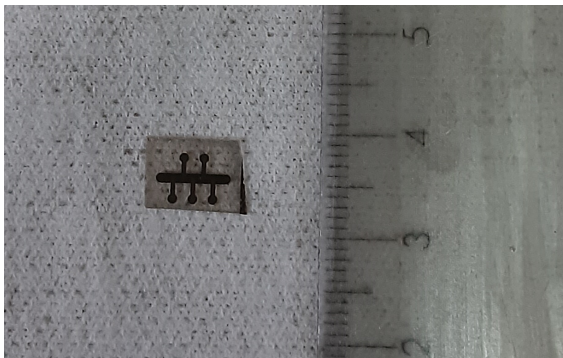
# Capítulo 5

## Resultados y Análisis

En este capítulo se encuentra un detalle de los resultados de todas las mediciones realizadas, tanto de caracterización topográfica como de caracterización eléctrica, además de los datos que es posible obtener a partir de ellos. También, se discute la interpretación física de los datos y su significado en relación a los objetivos de este trabajo.

### 5.1. Muestras preparadas

La Tabla 5.1 muestra los parámetros de fabricación de las cinco muestras consideradas para este trabajo. La presión corresponde a la observada durante la evaporación, que por lo general baja un orden de magnitud al finalizar. Las muestras S1, S2 y S3 fueron fabricadas a su respectiva temperatura de sustrato con el objetivo de obtener granos de diámetro menor a 25 nm, mientras que las muestras S4 y S5 se fabricaron con el sustrato a temperatura mayor, con el objetivo de obtener granos de diámetro superior a los 25 nm. Con esto se espera cubrir un amplio espectro de tamaños de grano. La Figura 5.1 muestra las películas resultantes de la evaporación, tanto para mediciones de transporte eléctrico como para caracterización morfológica.



(a) Película para medición de transporte eléctrico. (b) Película para caracterización morfológica.

Figura 5.1: Muestras resultantes. La película para medición de transporte eléctrico se ve oscura por un artefacto de la foto, que no logra capturar bien su color metálico.

Evaporación de Cu			
Muestra	Temperatura de sustrato (°C)	Presión (mbar)	Tasa (nm/min)
S1	-90	$1.2 \times 10^{-7}$	2.0
S2	-186	$3.4 \times 10^{-7}$	1.9
S3	-189	$4.5 \times 10^{-8}$	1.9
S4	0	$1.3 \times 10^{-7}$	1.9
S5	15	$1.1 \times 10^{-7}$	1.9
Evaporación de TiO			
Muestra	Temperatura de sustrato (°C)	Presión (mbar)	Tasa (nm/min)
S1	Ambiente	$2.6 \times 10^{-8}$	1.9
S2	Ambiente	$1.2 \times 10^{-7}$	1.9
S3	Ambiente	$3.0 \times 10^{-8}$	1.9
S4	Ambiente	$2.8 \times 10^{-8}$	1.9
S5	Ambiente	$1.5 \times 10^{-8}$	2.0

Tabla 5.1: Parámetros de evaporación de todas las muestras. El margen de error en la temperatura corresponde a 1°C, determinado de acuerdo al criterio de estabilidad de temperatura explicado en la Sección 4.1.

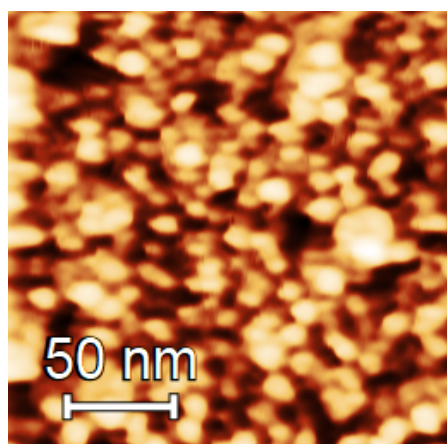
## 5.2. Tamaño de grano

La Figura 5.2 muestra las imágenes de altura tomadas mediante microscopía de fuerza atómica para cada muestra. Se tomaron entre 10 y 25 imágenes de cada muestra, para lograr así el conteo de 1000 granos por cada una. La Figura 5.3 muestra el resultado del procesamiento descrito en la Sección 4.2 aplicado a las imágenes de la Figura 5.2 para obtener el laplaciano inverso. En ellas se logra apreciar claramente dónde se encuentra el borde de grano, de acuerdo a la definición adoptada en este trabajo.

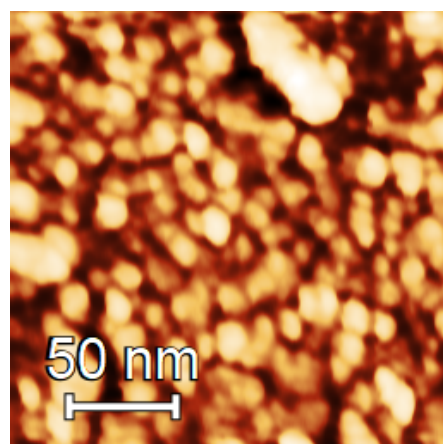
### 5.2.1. Distribución estadística

La Tabla 5.2 muestra el resultado del conteo de granos. Se indica el promedio y desviación estándar, tanto aritméticos como gaussianos, y el número total de granos sobre los cuales se calculan estas cantidades. La Figura 5.4 muestra los histogramas asociados a la estadística de tamaño de grano de cada muestra, junto con la curva de ajuste gaussiano. Se observa que la estadística de tamaño de grano se ajusta de excelente manera a una distribución gaussiana en todos los casos, exceptuando quizá la muestra S2 y S3, donde una distribución de tipo log-normal podría dar cuenta de la leve asimetría entre las colas de la distribución. En este trabajo se favorece el uso de la distribución gaussiana por sobre la log-normal porque en el contexto teórico es más sencillo tratar con la distribución gaussiana y porque el ajuste es bueno de todas formas.

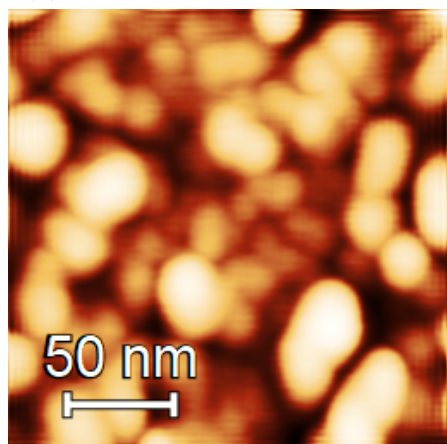
Respecto de la confiabilidad estadística, la muestra S3 fue la única donde no fue posible contar por sobre los 1000 granos, alcanzándose sólo 655. La Figura 5.5 muestra cómo evoluciona el tamaño de grano y la desviación estándar en función del número de granos. En todas las muestras se observa una convergencia a partir de aproximadamente 200 granos, por lo cual es posible afirmar el tamaño de grano obtenido es un parámetro confiable en todas las muestras, incluyendo S3. Este resultado va en concordancia con lo expuesto en la



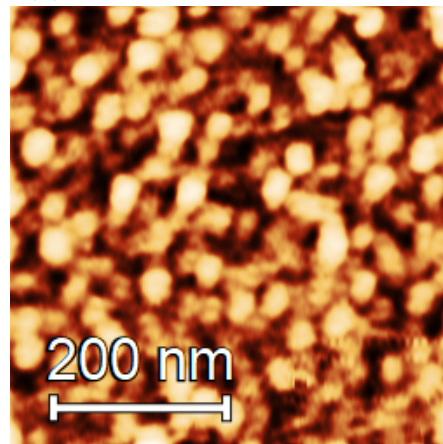
(a) Muestra S1.  $D=8.9\pm 2.6$  nm.



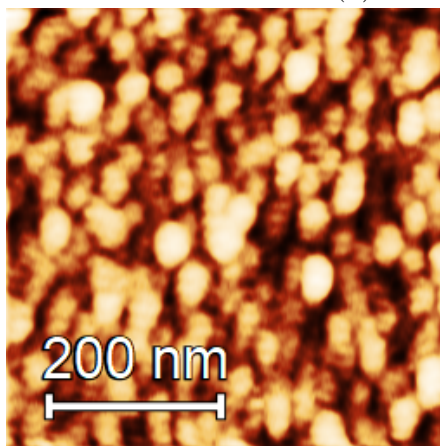
(b) Muestra S2.  $D=9.8\pm 2.5$  nm.



(c) Muestra S3.  $D=20.2\pm 5.7$  nm.

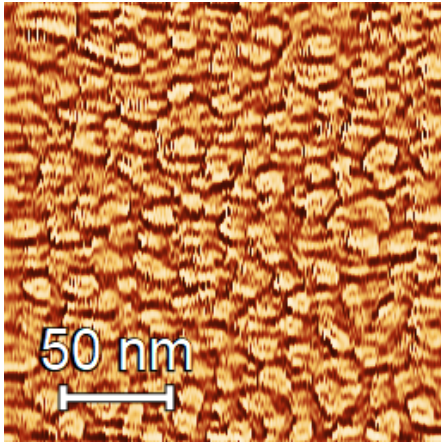


(d) Muestra S4.  $D=31.5\pm 6.6$  nm.

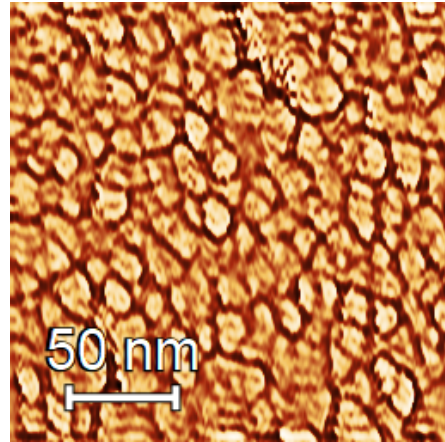


(e) Muestra S5.  $D=34.7\pm 8.5$  nm.

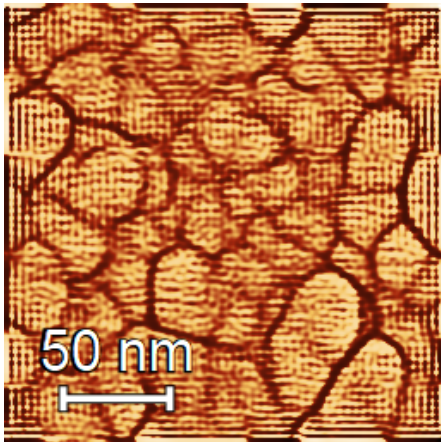
Figura 5.2: Imágenes AFM de altura de las cinco muestras. Notar que la escala de las imágenes no es igual en todas las imágenes.



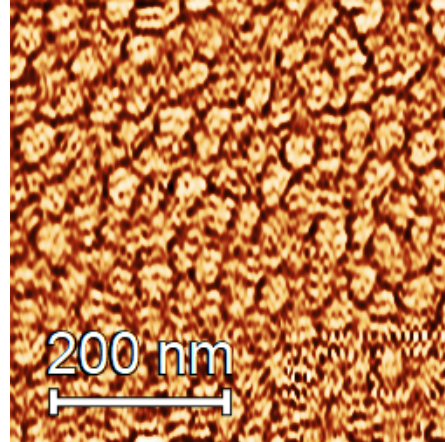
(a) Muestra S1.  $D=8.9\pm 2.6$  nm.



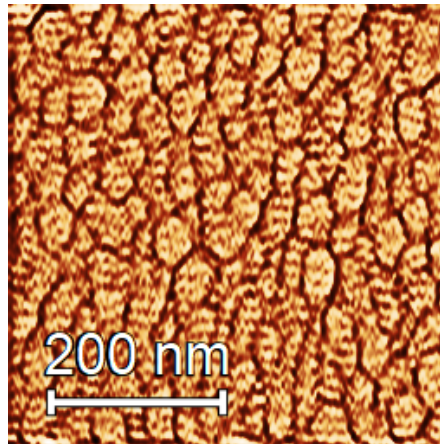
(b) Muestra S2.  $D=9.8\pm 2.5$  nm.



(c) Muestra S3.  $D=20.2\pm 5.7$  nm.

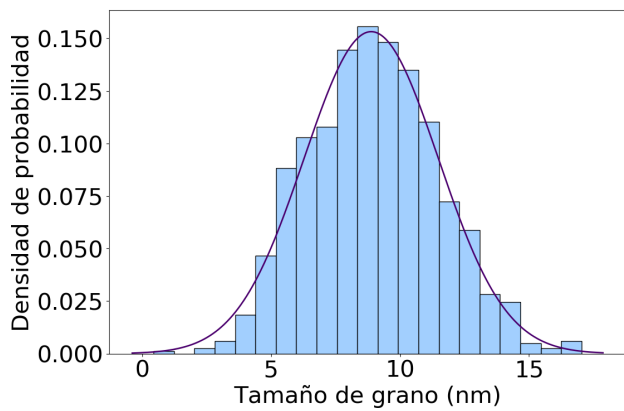


(d) Muestra S4.  $D=31.5\pm 6.6$  nm.

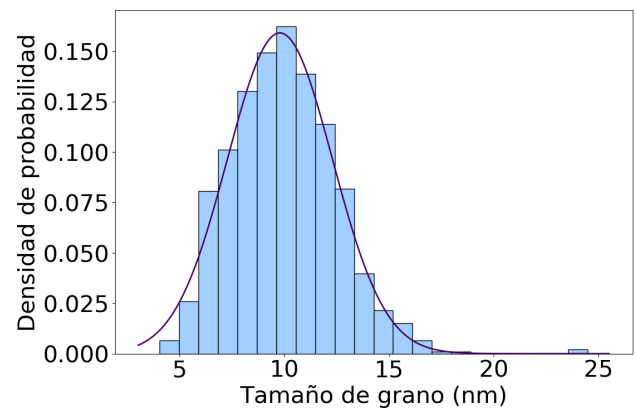


(e) Muestra S5.  $D=34.7\pm 8.5$  nm.

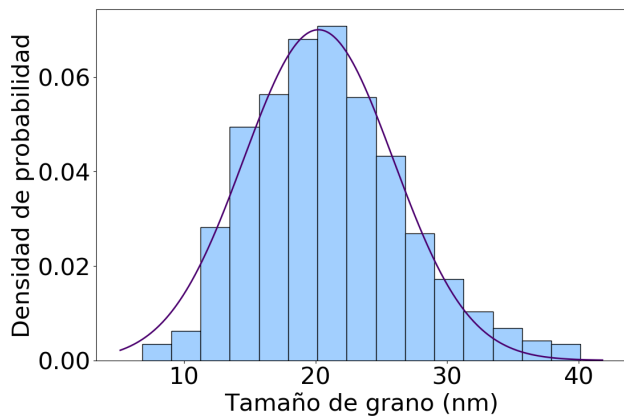
Figura 5.3: Imágenes AFM procesadas del laplaciano inverso de las cinco muestras. Notar que la escala de las imágenes no es igual en todas las imágenes.



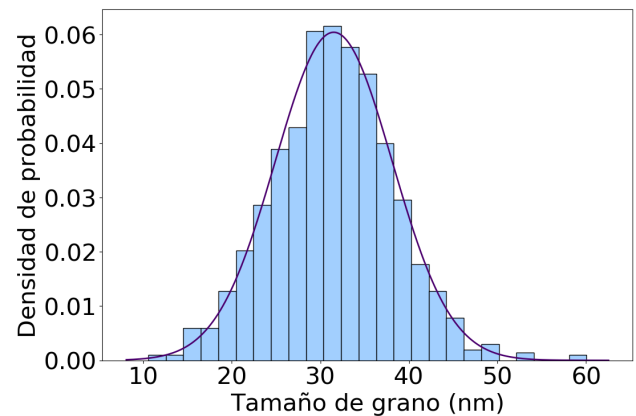
(a) Muestra S1.  $D=8.9\pm 2.6$  nm.



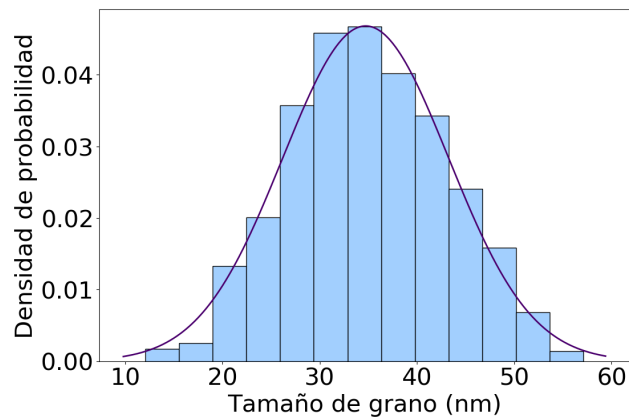
(b) Muestra S2.  $D=9.8\pm 2.5$  nm.



(c) Muestra S3.  $D=20.2\pm 5.7$  nm.



(d) Muestra S4.  $D=31.5\pm 6.6$  nm.



(e) Muestra S5.  $D=34.7\pm 8.5$  nm.

Figura 5.4: Histogramas de tamaño de grano de las cinco muestras.



Muestra	Número de granos	$D_A$ (nm)	$\sigma_A$ (nm)	$D_G$ (nm)	$\sigma_G$ (nm)
S1	1032	9.0	2.5	8.9	2.6
S2	1002	10.0	2.5	9.8	2.5
S3	655	21.0	5.8	20.2	5.7
S4	1025	31.5	6.8	31.5	6.6
S5	1019	35.0	8.0	34.7	8.5

Tabla 5.2: Datos de tamaño de grano para todas las muestras.  $D_A$  es el diámetro aritmético,  $\sigma_A$  la desviación estándar aritmética,  $D_G$  es el diámetro gaussiano y  $\sigma_G$  es la desviación estándar gaussiana.

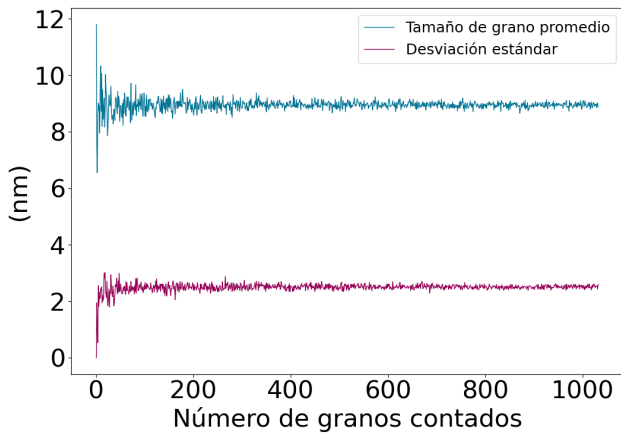
Referencia [73], en la cual se indica que una muestra de 500 o más datos basta para obtener mediciones precisas del tamaño de grano.

También es importante notar que algunas muestras presentan tamaños de grano muy similares, con desviaciones estándar que se superponen. Esto es particularmente evidente en las muestras S1 y S2. Esto lleva a suponer que S1 y S2 corresponden a muestras equivalentes entre sí, sin embargo, como se verá en las secciones siguientes, la medición de los distintos coeficientes de transporte eléctrico en ambas muestras arroja resultados consistentemente diferentes y en concordancia con lo que cabría esperar tomando en cuenta los resultados del resto de las muestras. Esto permite concluir que el promedio gaussiano de la distribución, que es la medida del tamaño de grano utilizada en este trabajo, corresponde a un buen parámetro para distinguir una muestra de otra.

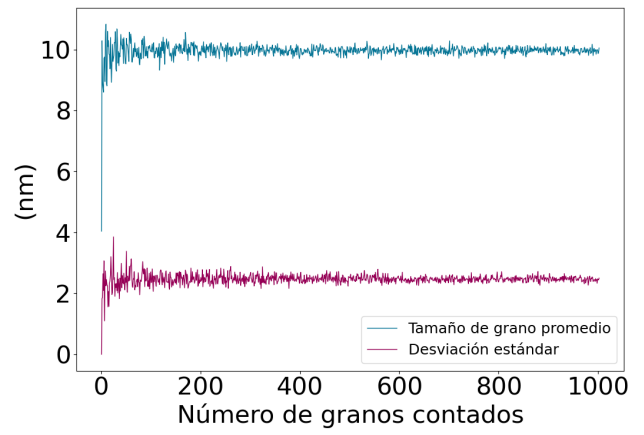
### 5.2.2. Relación con la temperatura de sustrato

Pese a que los tamaños de grano obtenidos efectivamente logran cubrir el rango de interés ( $D < 39$  nm), existe cierta irregularidad respecto de cómo fueron obtenidos dichos tamaños. Como se explicó en la Sección 1.1, la experiencia indica que el tamaño de grano obtenido crece con la temperatura de sustrato al momento de la evaporación. La muestra S1 presenta un tamaño de grano consistente con lo esperado, sin embargo, la muestra S2 presenta un tamaño similar pero obtenido mediante una temperatura de sustrato bastante mayor a la de S1. Es posible explicar esto de acuerdo a lo observado en experiencias anteriores, donde se ha registrado que el tamaño de grano más pequeño que es posible obtener mediante este método de fabricación (alrededor de 10 nm) persiste para un rango de temperaturas de sustrato entre  $-195^\circ\text{C}$  y  $-75^\circ\text{C}$  [65].

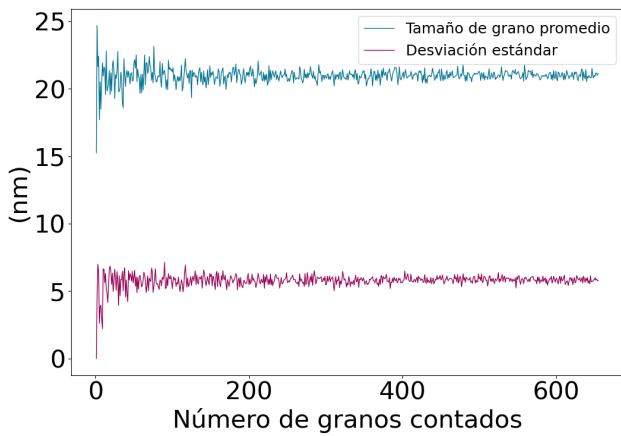
La muestra S3 representa una anomalía. Esta muestra fue fabricada originalmente con el propósito de obtener granos de tamaño pequeño, idealmente menor a 10 nm, razón por la cual se fijó la temperatura de sustrato en el mínimo posible. Los granos obtenidos, no obstante, tienen un tamaño aproximado de 20 nm. Una posible explicación a este hecho es que el contacto térmico entre el portamuestras y el intercambiador de calor no haya sido perfecto, lo que causa que la lectura de temperatura no sea un indicador fiel de la realidad. Por otra parte, es posible que la falla radique en un mal funcionamiento del termopar o del aparato de lectura. Lo único de lo cual se tiene certeza es de que lo ocurrido efectivamente es anómalo, puesto que de todas las muestras fabricadas para este trabajo (que son muchas más que las reportadas en esta tesis) S3 es la única que presenta este comportamiento.



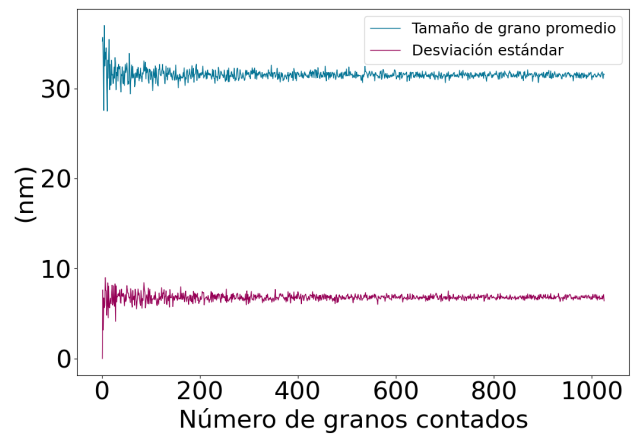
(a) Muestra S1.  $D=8.9\pm 2.6$  nm.



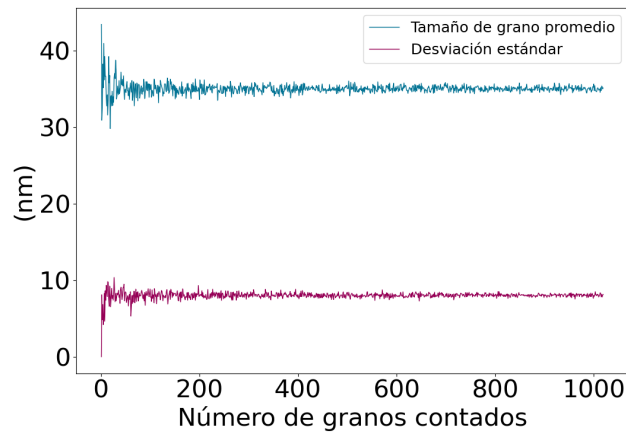
(b) Muestra S2.  $D=9.8\pm 2.5$  nm.



(c) Muestra S3.  $D=20.2\pm 5.7$  nm.



(d) Muestra S4.  $D=31.5\pm 6.6$  nm.



(e) Muestra S5.  $D=34.7\pm 8.5$  nm.

Figura 5.5: Tamaño de grano y desviación estándar asociada en función del número de granos contados.

Muestra	Espesor (nm)	$\Delta t$ (días)
S1	67.6	331
S2	65.4	32
S3	63.2	60
S4	69.5	324
S5	65.3	321

Tabla 5.3: Datos de espesor de todas las muestras, junto con el tiempo transcurrido desde la fabricación de la muestra hasta la medición de espesor.

Respecto de S4 y S5, se tiene registro de que muestras fabricadas con el sustrato a temperatura ambiente, que corresponde a aproximadamente 34°C al interior de la cámara de evaporación, dan como resultado un tamaño de grano de aproximadamente 37 nm. En consecuencia, los resultados obtenidos para S4 y S5 son consistentes con lo esperado.

### 5.3. Espesor y tiempo de oxidación

La Tabla 5.3 muestra el espesor medido de cada muestra, junto con el tiempo transcurrido entre la fabricación de la película y la medición de espesor por medio de AFM. Este tiempo corresponde, por lo tanto, al período de acumulación de óxido de cobre por exposición al medio ambiente.

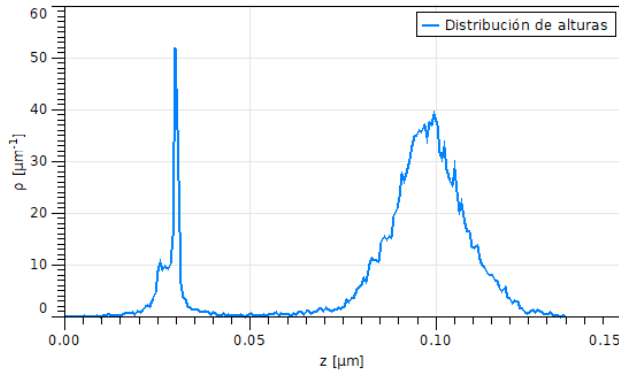
Debido a la contingencia sanitaria del año 2020, las mediciones de las muestras S1, S4 y S5 tuvieron que ser forzosamente postergadas, por lo cual presentan un tiempo de oxidación considerablemente mayor al de las muestras S2 y S3. La Figura 5.6 muestra la distribución de alturas de las imágenes de escalón de todas las muestras, donde la distancia lateral entre el centro de los dos *peaks* de altura corresponde al espesor. Se puede observar que el *peak* de altura correspondiente a la película de cobre tienen un ancho notablemente mayor para las muestras con mayor tiempo de oxidación. Esto habla tanto de la oxidación de la película como de un deterioro natural por el paso del tiempo. Pese a esto, todas las películas presentan un espesor similar, en torno a los 65 nm.

Respecto del incremento del espesor, se observa un aumento de aproximadamente 8 nm respecto del espesor nominal de 57.24 nm. Parte de este espesor adicional necesariamente es debido al crecimiento de la capa de óxido de cobre, pero también podría originarse a partir de efectos de exceso de volumen [65, 74].

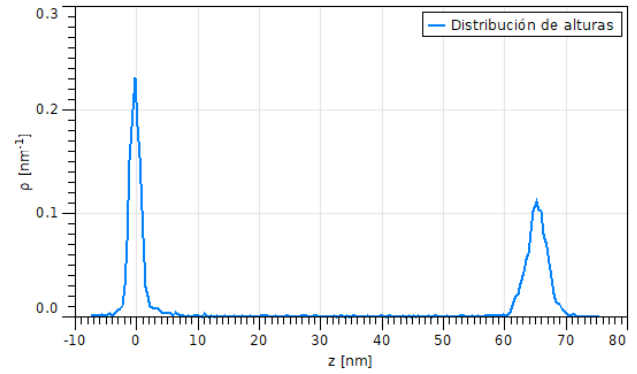
Es importante señalar que de todas las mediciones realizadas en esta tesis, tanto topográficas como de caracterización eléctrica, la medición de espesor es la única que tuvo que ser postergada. El resto de las mediciones fueron realizadas dentro de un tiempo razonable a contar de la fecha de fabricación de cada muestra.

### 5.4. Resistencia y resistividad

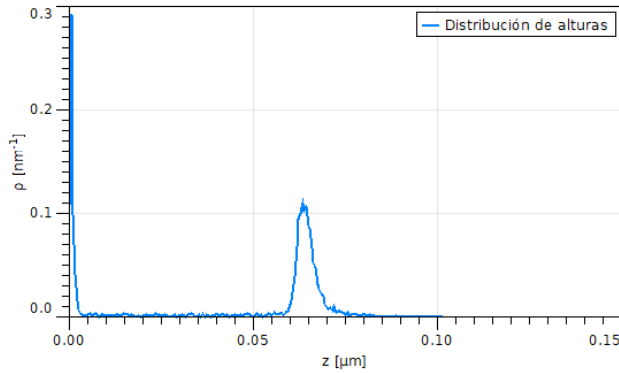
La Figura 5.7 muestra las curvas de resistencia en función de la temperatura para todas las muestras. La medición se realizó con una corriente de 1 mA para las muestras S2 y S3, y



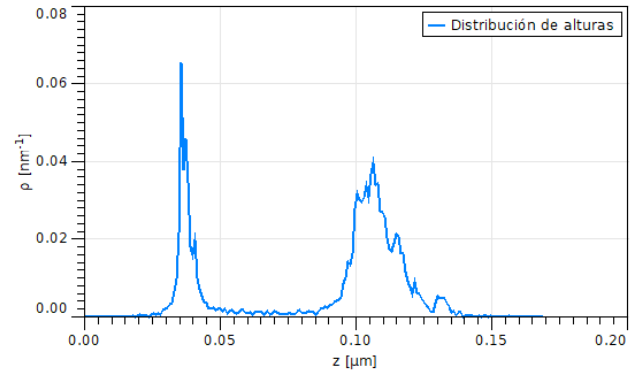
(a) Muestra S1.  $t=67.6$  nm.



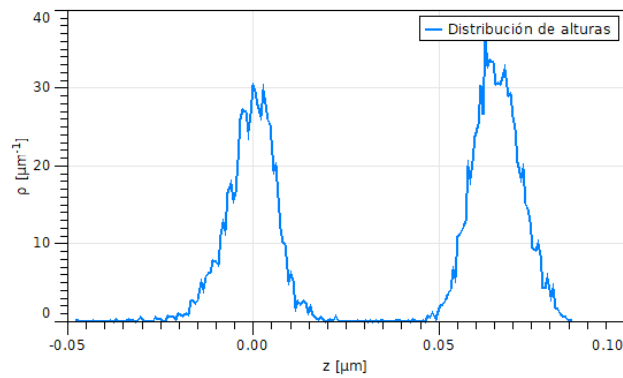
(b) Muestra S2.  $t=65.4$  nm.



(c) Muestra S3.  $t=63.2$  nm.



(d) Muestra S4.  $t=69.5$  nm.



(e) Muestra S5.  $t=65.3$  nm.

Figura 5.6: Distribución de alturas de las cinco muestras. La distancia horizontal entre los *peaks* corresponde al espesor de la muestra.

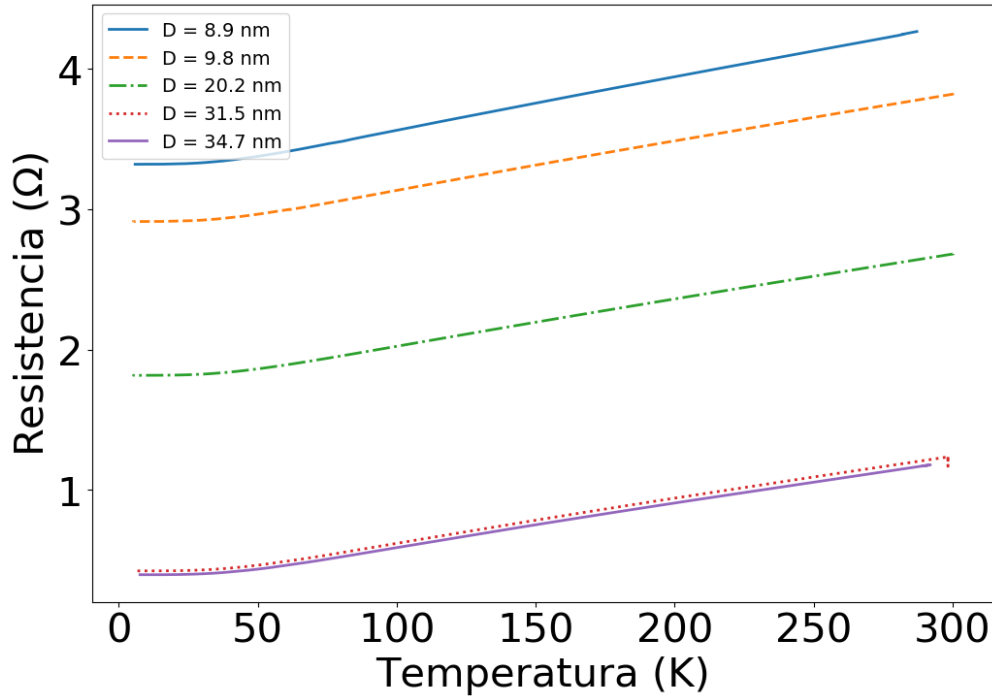


Figura 5.7: Resistencia en función de la temperatura para todas las muestras.

Muestra	R(5) ( $\Omega$ )	$\rho$ (5) ( $\text{n}\Omega\cdot\text{m}$ )	R(290) ( $\Omega$ )	$\rho$ (290) ( $\text{n}\Omega\cdot\text{m}$ )
S1	3.32	112.25	4.27	144.21
S2	2.91	95.25	3.79	123.83
S3	1.82	57.42	2.65	83.72
S4	0.42	14.74	1.21	42.09
S5	0.39	12.96	1.17	38.32

Tabla 5.4: Datos de resistencia (R) y resistividad ( $\rho$ ) para todas las muestras. Entre paréntesis se indica a qué temperatura, en kelvin, corresponden los datos.

una corriente de 5 mA para las muestras S1, S4 y S5. Considerando que el límite de detección del nanovoltímetro corresponde a  $10^{-8}$  V, la incerteza de las curvas de la Figura 5.7 es de  $10^{-5}$   $\Omega$ . La Figura 5.8 muestra la resistividad en función de la temperatura, para cuyo cálculo es necesaria la medición de resistencia y el espesor.

La Tabla 5.4 muestra un resumen de los valores obtenidos para la resistencia y la resistividad de todas las muestras a dos temperaturas relevantes, a saber, 5 K y 290 K. Estos resultados se encuentran graficados en las Figuras 5.9 y 5.10, las cuales permiten apreciar claramente la dependencia de la resistividad tanto en el tamaño de grano como en la temperatura. Se puede observar que el aumento de la resistividad no es lineal respecto a la disminución del tamaño de grano, sino que es cada vez mayor a medida que éste disminuye. Para tener una idea concreta de la magnitud de este aumento, la Tabla 5.5 muestra el aumento porcentual de la resistividad respecto a su valor para el cobre volumétrico a temperatura ambiente. En todas las muestras se observa un incremento notable, superior al 700% para la muestra con granos más pequeños, que da cuenta de la presencia inequívoca de efectos de tamaño. Este efecto es incluso apreciable cuando las muestras son llevadas a 5 K, lo cual

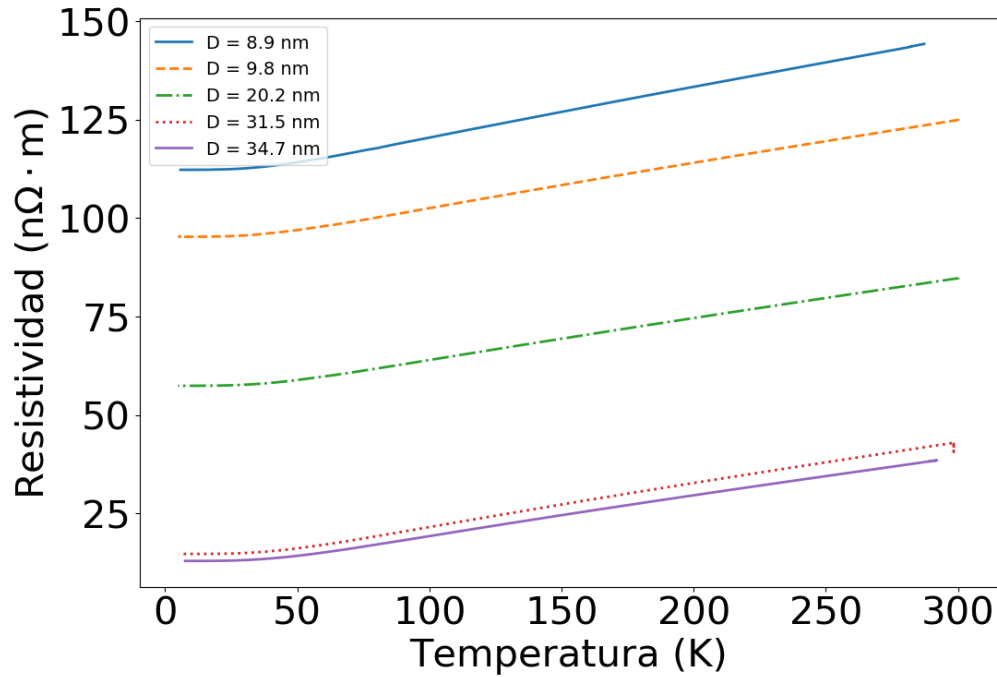


Figura 5.8: Resistividad en función de la temperatura para todas las muestras.

Muestra	Tamaño de grano (nm)	Aumento de resistividad (%)
S1	8.9	736
S2	9.8	618
S3	20.2	385
S4	31.5	144
S5	34.7	122

Tabla 5.5: Incremento porcentual de la resistividad respecto de la resistividad del cobre volumétrico a 290 K.

habla de la robustez del fenómeno.

## 5.5. Efecto Hall

### 5.5.1. Tangente de Hall

En la Figura 5.11 se grafica la tangente de Hall en función del campo magnético a diferentes temperaturas entre 5 K y 50 K para la muestra S1. Los resultados para las muestras restantes se grafican en las Figuras de la 5.12 a la 5.15. Se utiliza una escala cromática para facilitar la visualización del comportamiento de este parámetro en función de la temperatura, dado que la variación es muy pequeña. En todas las muestras es posible observar una disminución de la pendiente a medida que aumenta la temperatura, comportamiento consistente con un aumento del efecto de la colisión electrón-fonón, aunque este cambio de pendiente es más pronunciado para las muestras de mayor tamaño de grano. Esto quiere decir que el efecto de la temperatura sobre la tangente de Hall es mayor para los tamaños de grano  $D > 20$  nm.

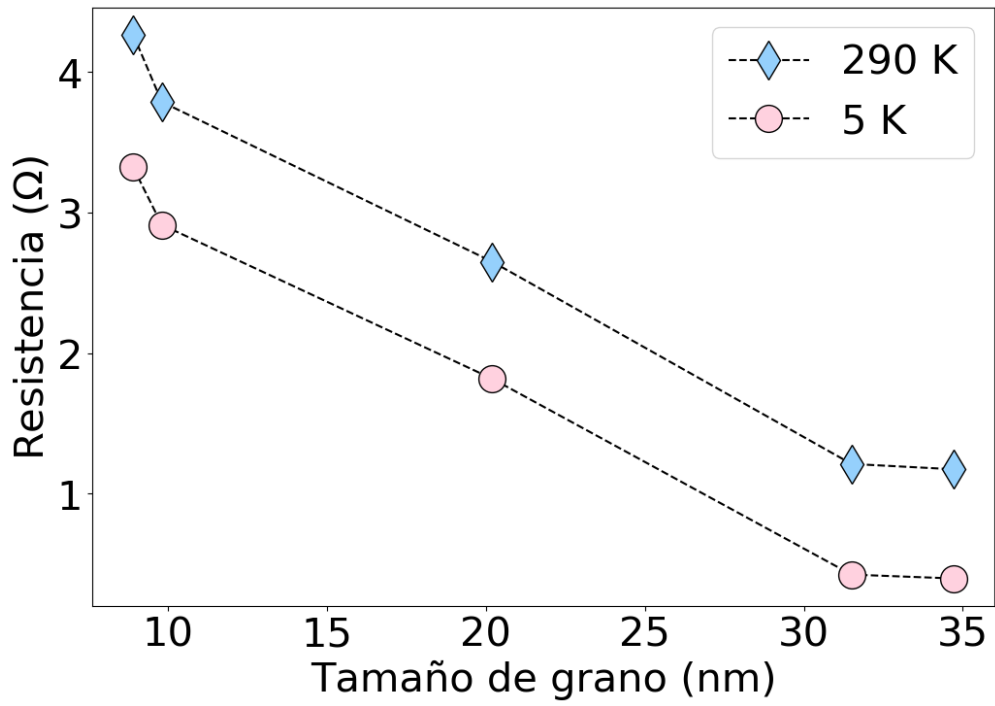


Figura 5.9: Resistencia en función del tamaño de grano a distintas temperaturas.

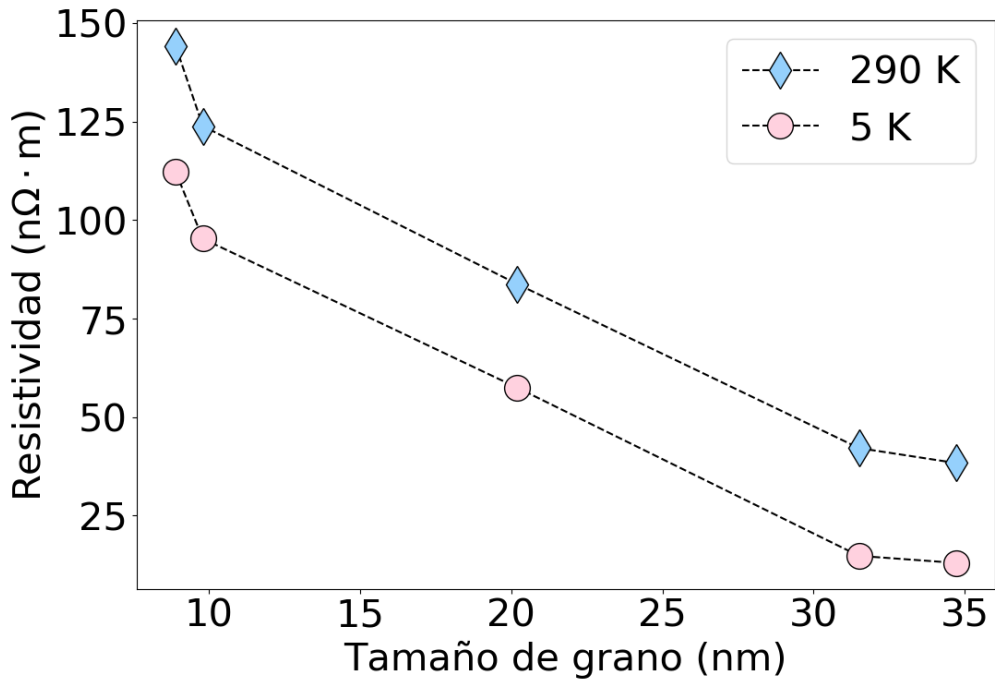


Figura 5.10: Resistividad en función del tamaño de grano a distintas temperaturas.

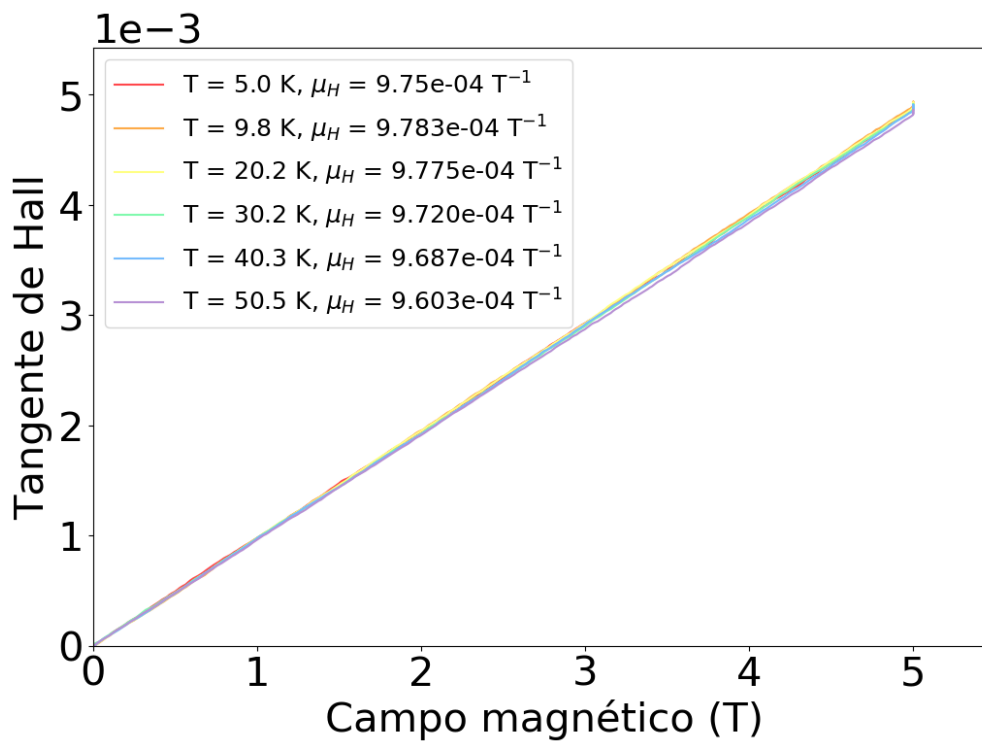


Figura 5.11: Tangente de Hall en función del campo magnético a distintas temperaturas para la muestra S1,  $D=8.9$  nm. Se indica en cada caso el valor de la movilidad de Hall.

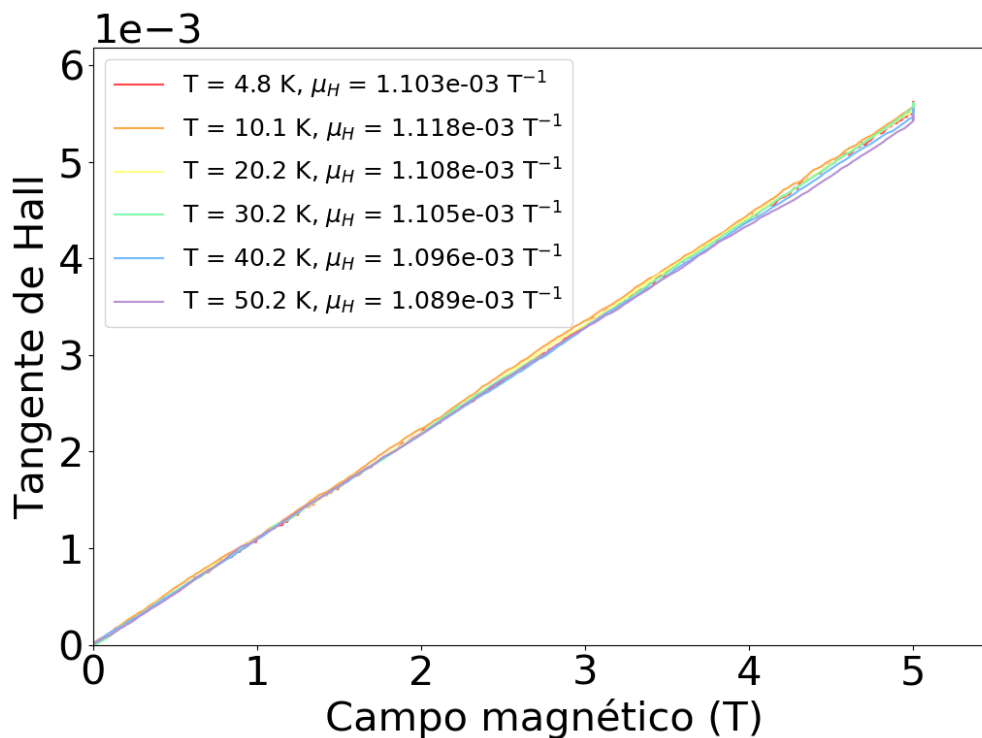


Figura 5.12: Tangente de Hall en función del campo magnético a distintas temperaturas para la muestra S2,  $D=9.8$  nm. Se indica en cada caso el valor de la movilidad de Hall.



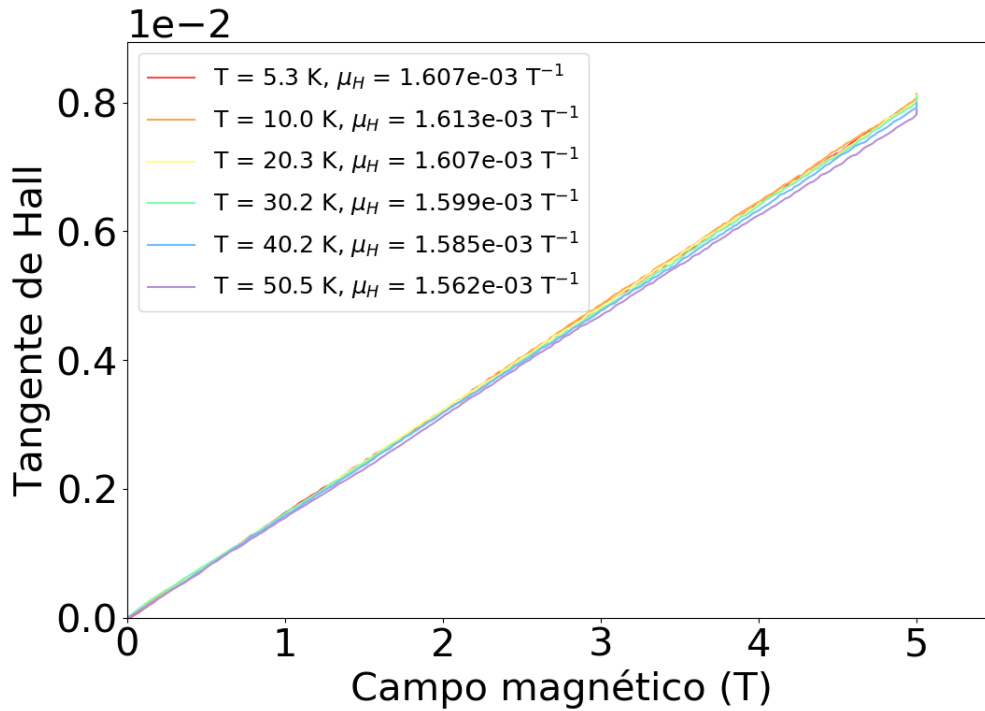


Figura 5.13: Tangente de Hall en función del campo magnético a distintas temperaturas para la muestra S3, D=20.2 nm. Se indica en cada caso el valor de la movilidad de Hall.

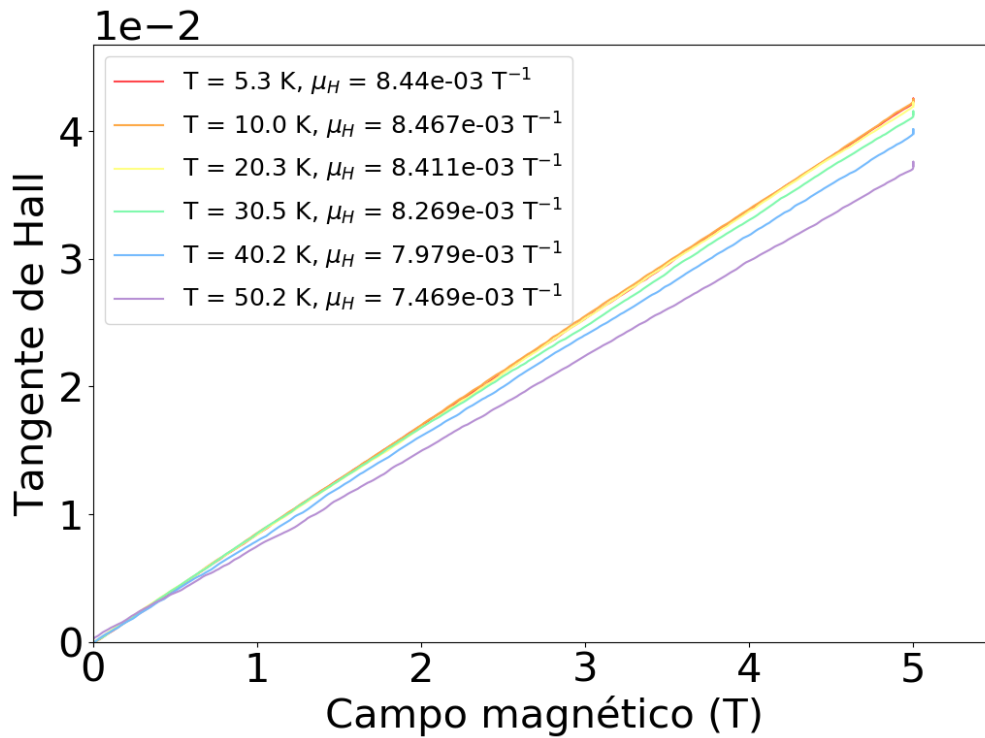


Figura 5.14: Tangente de Hall en función del campo magnético a distintas temperaturas para la muestra S4, D=31.5 nm. Se indica en cada caso el valor de la movilidad de Hall.

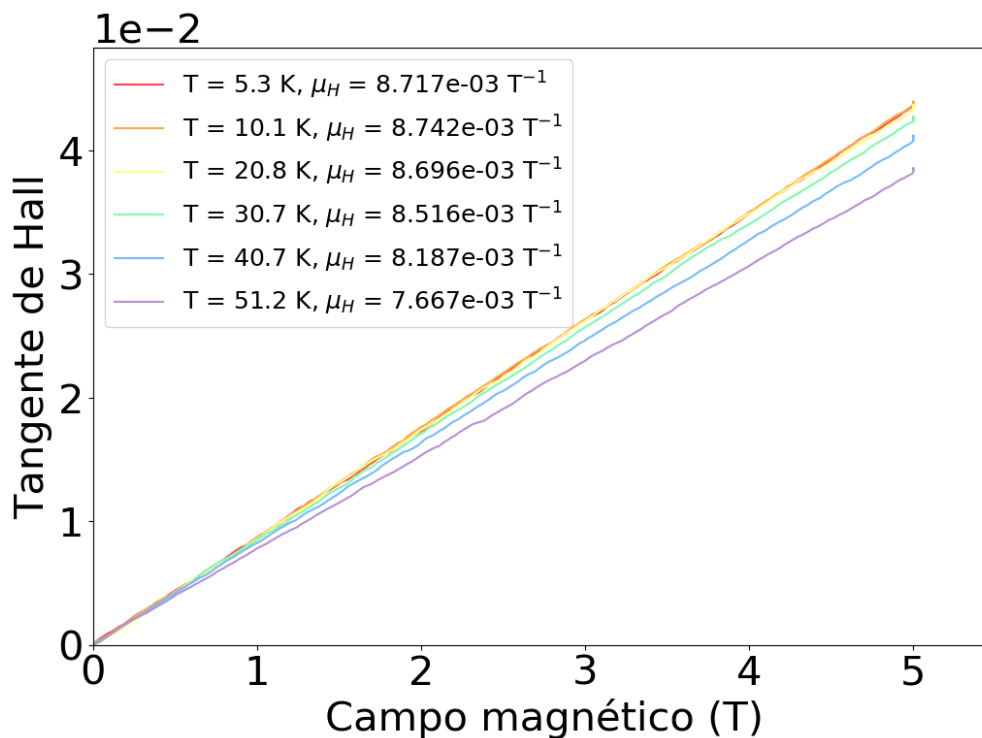


Figura 5.15: Tangente de Hall en función del campo magnético a distintas temperaturas para la muestra S5,  $D=34.7$  nm. Se indica en cada caso el valor de la movilidad de Hall.

Por otro lado, la variación de la tangente de Hall respecto del tamaño de grano se muestra en la Figura 5.16, donde se grafica la tangente de Hall en función del campo magnético a 5 K, para todas las muestras. Es claro que la pendiente de la recta, correspondiente a la movilidad de Hall, aumenta con el tamaño de grano, lo cual es un primer indicador de la relación buscada entre la movilidad de Hall y el tamaño de grano.

### 5.5.2. Movilidad de Hall

La movilidad de Hall, indicada en la leyenda de las figuras de tangente de Hall, cambia con la temperatura. Esta variación se grafica en la Figura 5.17, donde se aprecia de mejor forma esta dependencia. En todas las muestras se observa que la movilidad de Hall disminuye a medida que aumenta la temperatura. Este comportamiento es esperable, puesto que el aumento de temperatura se puede traducir en un aumento en la interacción fonónica, lo cual genera una pérdida de movilidad al electrón. Este comportamiento, sin embargo, no es monótono. La movilidad parece alcanzar un máximo alrededor de los 10 K, para luego volver a disminuir a medida que baja la temperatura. Este incremento que ocurre entre 5 K y 10 K es porcentualmente homogéneo para todos los tamaños de grano, como se puede apreciar en la Tabla 5.6 (del orden del 1% para todos los tamaños de grano), por lo cual es posible concluir que el fenómeno físico detrás de este comportamiento no tiene relación con la interacción electrón-borde de grano sino con algún otro mecanismo involucrado en el transporte de carga. Respecto de la aparición del *peak* de movilidad alrededor de los 10 K, a la fecha no se conocen reportes de descripciones teóricas de los efectos de tamaño sobre la movilidad de Hall, por lo cual todavía falta una explicación de los fenómenos físicos detrás

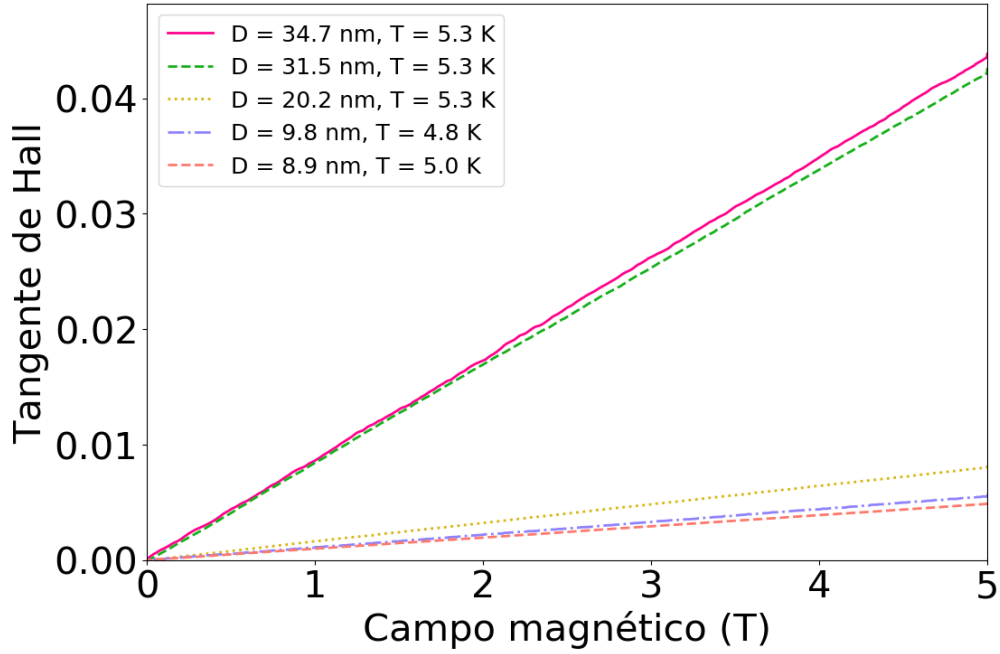


Figura 5.16: Tangente de Hall en función del campo magnético a 5 K, para todas las muestras.

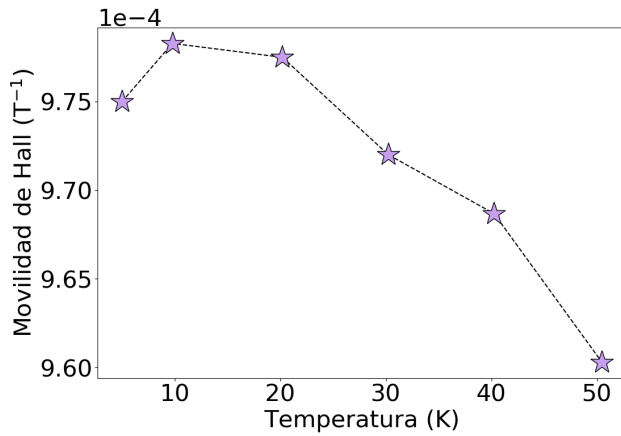
Muestra	D (nm)	$\mu_H(5 \text{ K}) (\times 10^{-3} \text{ T}^{-1})$	$\mu_H(10 \text{ K}) (\times 10^{-3} \text{ T}^{-1})$	$\Delta\mu_H (\%)$
S1	8.9	0.975	0.978	0.307
S2	9.8	1.103	1.118	1.351
S3	20.2	1.607	1.613	0.373
S4	31.5	8.440	8.467	0.319
S5	34.7	8.717	8.742	0.286

Tabla 5.6: Incremento porcentual de la movilidad de Hall a 10 K respecto de su valor a 5 K. Calculado a tres cifras significativas.

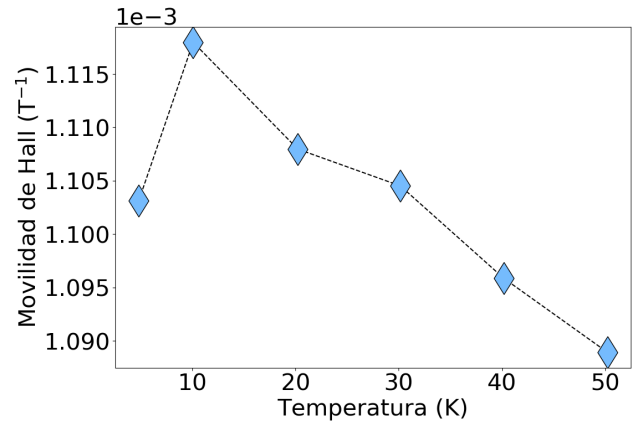
de esta particularidad.

La Figura 5.18 muestra todas las curvas de la Figura 5.17 en un mismo gráfico. Esta forma de graficar no permite apreciar el máximo en 10 K que se discutió anteriormente, sin embargo, hace patente la disminución de la movilidad con el tamaño de grano y además permite obtener conclusiones referentes a la competencia entre los mecanismos de *scattering* electrón-fonón y electrón-borde de grano. Para las muestras S4 y S5, cuyo tamaño de grano está en el rango  $D > 20 \text{ nm}$ , el efecto de la temperatura en la movilidad de Hall es evidente incluso a partir de los 20 K. La disminución del valor de la movilidad de Hall para estos tamaños de grano, como se puede ver en la Tabla 5.7, es del orden del 10%. Por otro lado, para las muestras S1, S2 y S3, cuyo tamaño de grano es inferior a los 20 nm, el efecto de la temperatura es bastante atenuado incluso a 50 K, correspondiente a una disminución porcentual de un 1% aproximadamente. Por lo tanto, a partir de lo observado, se puede afirmar que la temperatura compite de maneras distintas con el tamaño de grano dependiendo si éste se encuentra en el rango  $D < 20 \text{ nm}$  o  $D > 20 \text{ nm}$ .

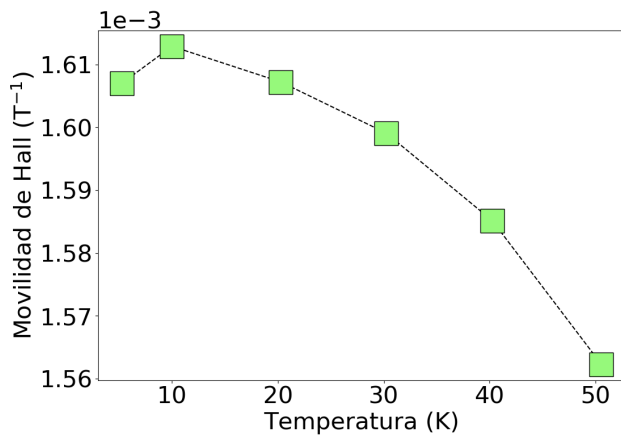
En concreto, para determinar el mecanismo de colisión dominante, se grafica la movilidad



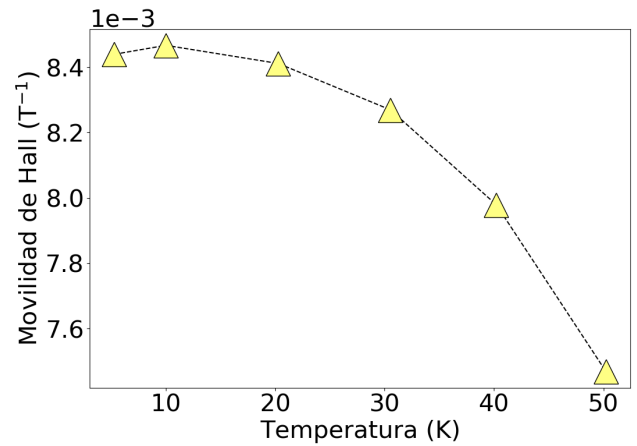
(a) Muestra S1, D=8.9 nm.



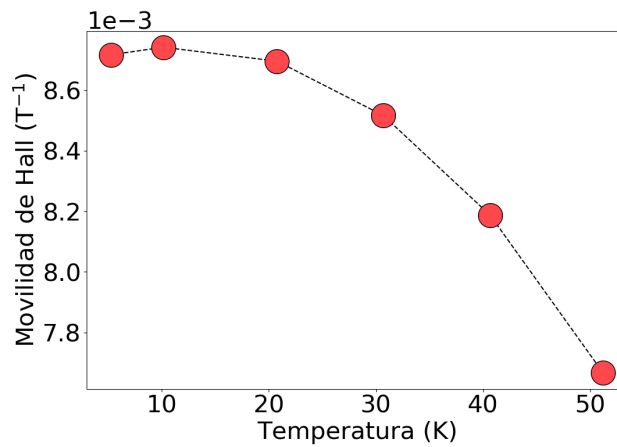
(b) Muestra S2, D=9.8 nm.



(c) Muestra S3, D=20.2 nm.



(d) Muestra S4, D=31.5 nm.



(e) Muestra S5, D=34.7 nm.

Figura 5.17: Movilidad de Hall en función de la temperatura de cada muestra.

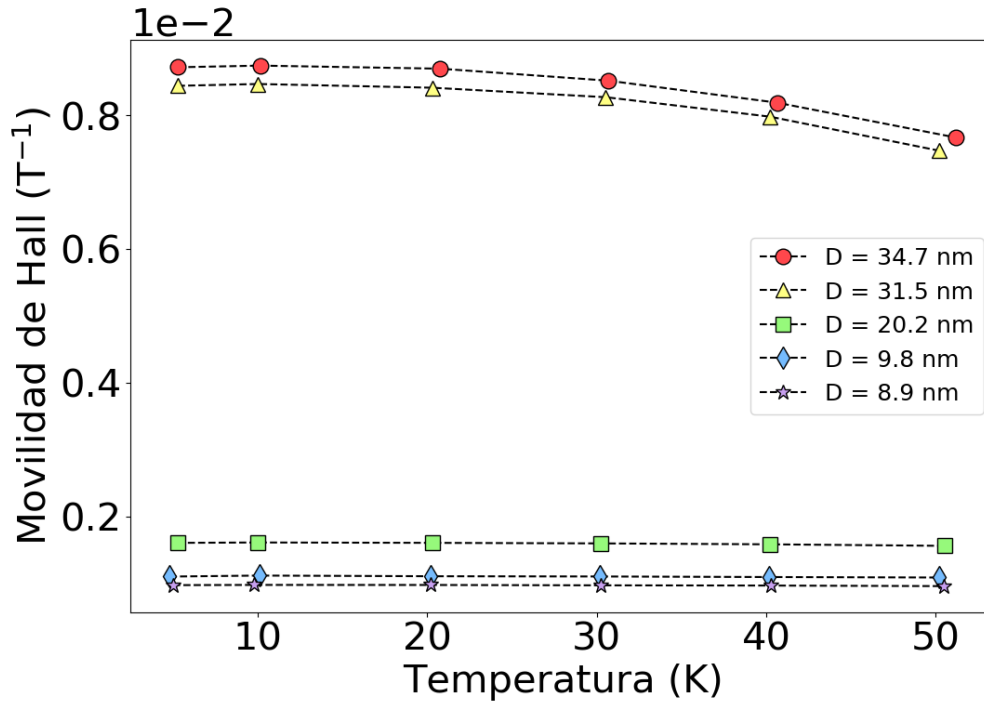


Figura 5.18: Movilidad de Hall en función de la temperatura para todas las muestras.

Muestra	D (nm)	$\mu_H(10 \text{ K}) (\times 10^{-3} \text{ T}^{-1})$	$\mu_H(50 \text{ K}) (\times 10^{-3} \text{ T}^{-1})$	$\Delta\mu_H (\%)$
S1	8.9	0.978	0.960	1.858
S2	9.8	1.118	1.089	2.628
S3	20.2	1.613	1.562	3.213
S4	31.5	8.467	7.469	12.525
S5	34.7	8.742	7.667	13.103

Tabla 5.7: Disminución porcentual de la movilidad de Hall a 50 K respecto de su valor (máximo) a 10 K. Calculado a tres cifras significativas.

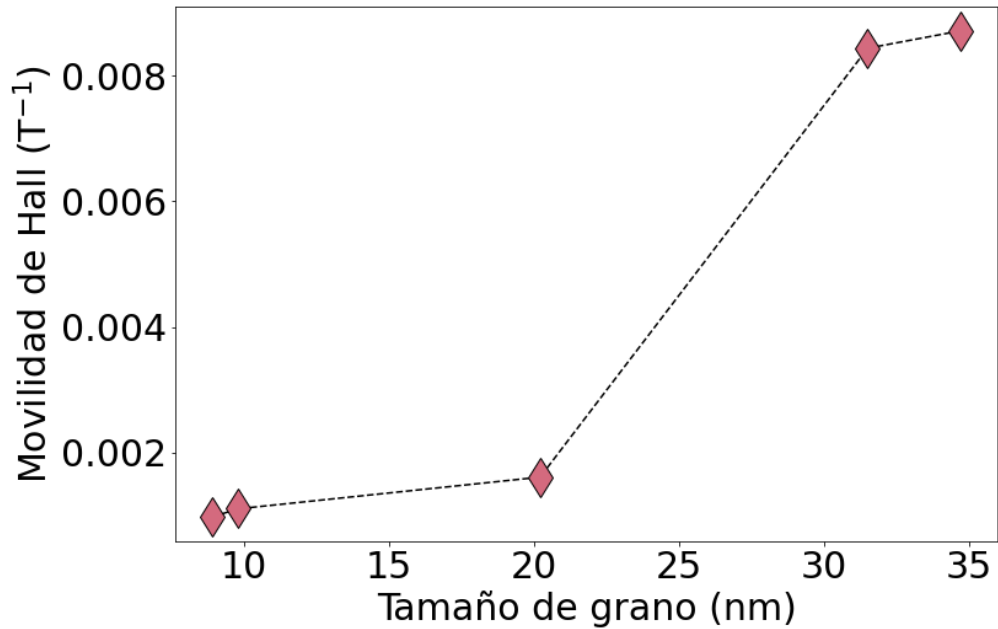


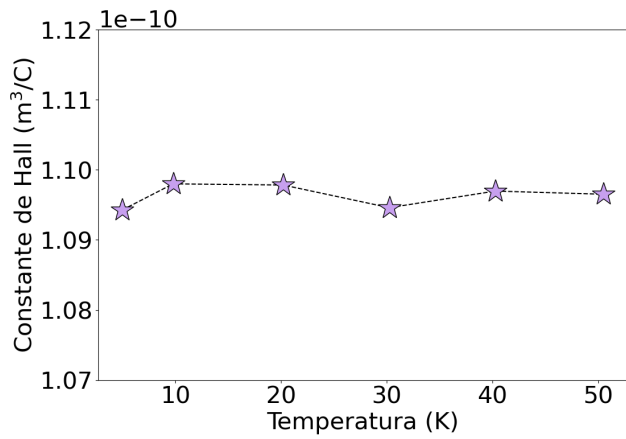
Figura 5.19: Movilidad de Hall en función del tamaño de grano a 5 K.

de Hall en función del tamaño de grano a 5 K. Este gráfico (Figura 5.19) muestra una clara dependencia de la movilidad de Hall con el tamaño de grano, que corresponde a la longitud característica más pequeña de las muestras estudiadas. Como se explicó en la Sección 2.3, en películas delgadas de oro se ha observado una dependencia lineal sobre el tamaño de grano cuando ésta corresponde a la longitud más pequeña, y sobre el espesor cuando éste corresponde a la longitud más pequeña [62]. Pese a que aquí no es claro que exista una dependencia lineal entre la movilidad de Hall y el tamaño de grano, es al menos claro que la movilidad de Hall crece en aproximadamente un orden de magnitud al pasar de tamaños de grano pequeños ( $D < 20$  nm) a tamaños de grano más grandes ( $D > 20$  nm). Esta marcada dependencia de la movilidad de Hall en el tamaño de grano, por lo tanto, permite de todas formas concluir que la longitud característica más pequeña del sistema es la que determina el aumento de resistividad y que, en consecuencia, el mecanismo de colisión predominante en estas muestras corresponde al *scattering* electrón-borde de grano.

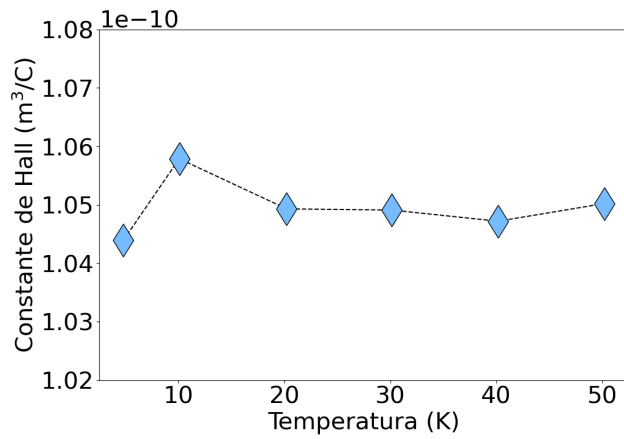
### 5.5.3. Constante y factor de Hall

La constante de Hall para todas las muestras se grafica en la Figura 5.20. En primer lugar, es preciso notar que la escala del eje vertical es aproximadamente la misma para todas las muestras. Dicho esto, se observa una dependencia clara de la constante de Hall respecto de la temperatura sólo en las muestras S4 y S5, cuyo tamaño de grano es superior a los 30 nm, en las cuales se sigue una tendencia similar a la observada para la movilidad de Hall. En las muestras S1, S2 y S3 se observa un leve indicio de esta misma tendencia, sin embargo, ésta parece perderse en el ruido de la medición. Es posible concluir, entonces, que existe una dependencia de la constante de Hall respecto de la temperatura, pero que ésta sólo es apreciable para muestras con tamaño de grano superior a 30 nm.

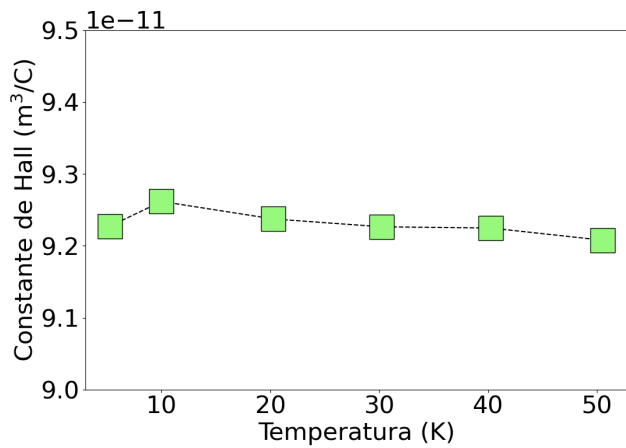
Otra conclusión que se puede extraer de la Figura 5.20 es que para todas las muestras



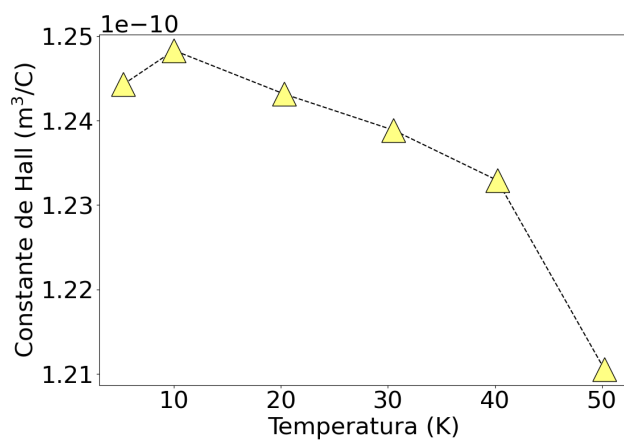
(a) Muestra S1.  $D=8.9\pm 2.6$  nm.



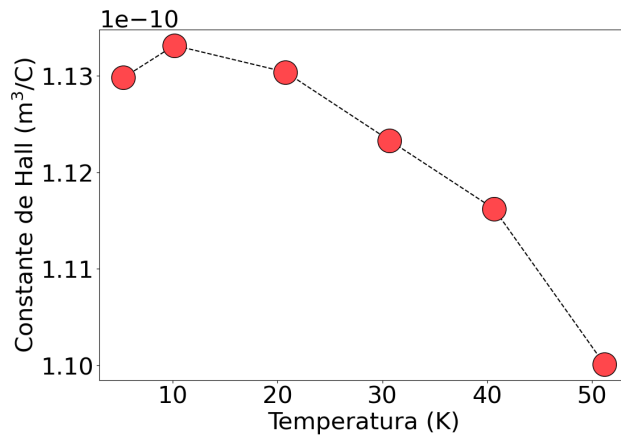
(b) Muestra S2.  $D=9.8\pm 2.5$  nm.



(c) Muestra S3.  $D=20.2\pm 5.7$  nm.



(d) Muestra S4.  $D=31.5\pm 6.6$  nm.



(e) Muestra S5.  $D=34.7\pm 8.5$  nm.

Figura 5.20: Constante de Hall en función de la temperatura de cada muestra.

se observa un aumento respecto de la constante de Hall del gas de electrones,  $R_0$ , que tiene un valor de  $0.54 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$  para el cobre. La Figura 5.21 muestra el factor de Hall  $r$ , que corresponde a la razón entre  $R_H$  y  $R_0$ , graficado en función de la temperatura, donde es posible apreciar que el valor de  $R_H$  experimenta un aumento respecto de  $R_0$  de entre 1.7 y 2.3 veces. Recordando que el factor de Hall representa la razón entre las movilidades de Hall y de deriva, entonces es posible concluir que la movilidad de Hall tiene un valor entre 1.7 y 2.3 veces superior a la movilidad de deriva. Este aumento es consistente para todas las muestras, sin embargo, no muestra un ordenamiento respecto del tamaño de grano. Las Figuras 5.22 y 5.23 muestran la constante y el factor de Hall para todas las muestras a 5 K, y tampoco se observa una relación clara entre estas cantidades y el tamaño de grano. La conclusión aparente es que no existen efectos de tamaño apreciables para la constante de Hall.

## 5.6. Magnetorresistencia y localización de Anderson

En la Figura 5.24 se muestra la medición de magnetorresistencia a diferentes temperaturas entre 5 K y 50 K para la muestra S1. Los resultados para las muestras restantes se grafican en las Figuras de la 5.25 a la 5.28. Es importante notar que para todos los tamaños de grano, la escala de variación de la resistencia es muy pequeña, del orden de  $10^{-5} \Omega$ , lo cual se encuentra casi en el límite de detección del montaje experimental. Debido a esto, las mediciones presentan bastante ruido y fue necesaria la aplicación de un filtro al momento de procesar los datos con el objetivo de suavizar levemente las curvas y poder visualizar mejor los resultados.

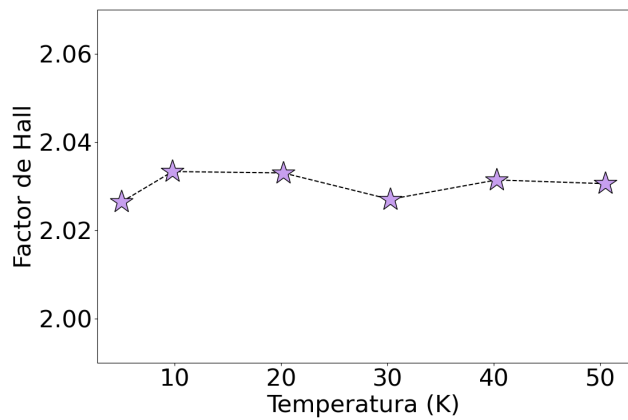
Se observa magnetorresistencia negativa para las muestras S1 y S2. Las muestras S4 y S5, por otro lado, presentan magnetorresistencia positiva. La muestra S3 presenta un régimen mixto, en el cual se observa el *peak* característico de magnetorresistencia negativa para campos magnéticos de intensidad menor a 2 T, mientras que una magnetorresistencia positiva para campos mayores a 2 T.

En base a lo discutido en la Sección 2.2, los resultados obtenidos permiten concluir que el límite a partir del cual el efecto de localización de Anderson comienza a ser relevante es cuando el tamaño de grano pasa por debajo de los 20 nm, pues en este tamaño de grano es cuando comienza a aparecer el *peak* de magnetorresistencia negativa. Esto implica que para estos tamaños de grano existe una contribución importante al aumento de la resistividad por parte del desorden en el tamaño de grano, confirmando así la predicción de la teoría cuántica de resistividad. Las muestras S4 y S5, cuyo tamaño de grano es superior a los 30 nm, también presentan desorden (expresado en la dispersión en el tamaño de grano), sin embargo, el efecto de éste en el aumento de la resistividad es despreciable en comparación a otros mecanismos en acción, dado la no observación del *peak* de magnetorresistencia negativa.

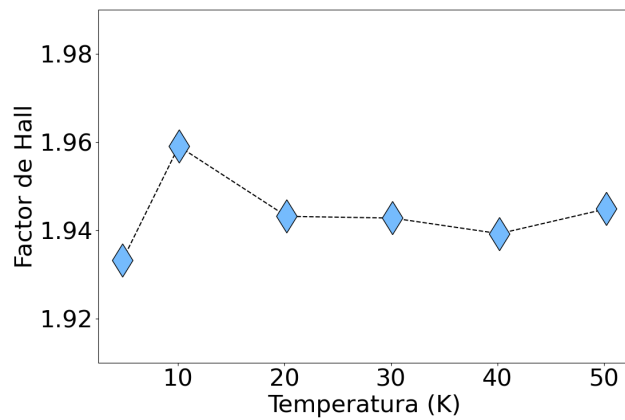
En relación al *peak* de magnetorresistencia negativa, es importante notar el rango de temperaturas sobre el cual éste persiste. Como se observa en las Figuras 5.24, 5.25 y 5.26, el *peak* de localización es distinguible incluso a 50 K, lo cual indica que el efecto del desorden es de tal magnitud que incluso supera al efecto creciente de la interacción electrón-fonón.

En contradicción con el comportamiento observado para la movilidad de Hall, se observa

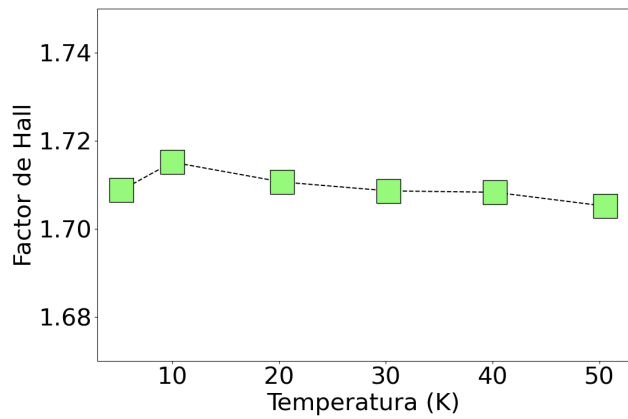




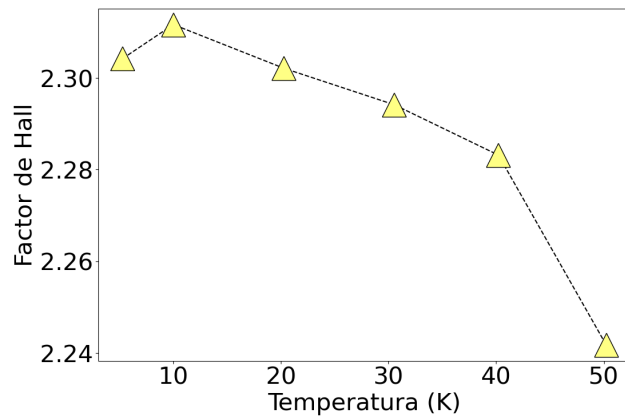
(a) Muestra S1. D=8.9 nm.



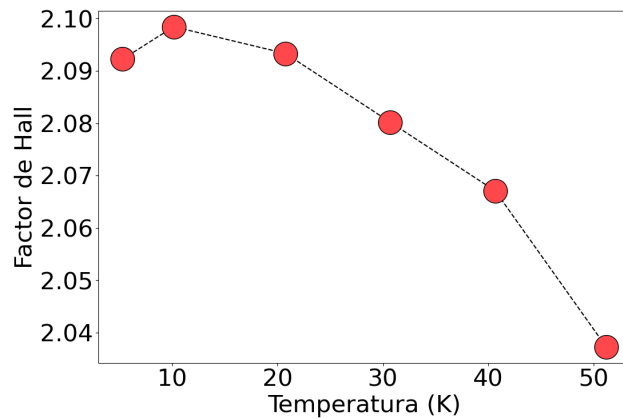
(b) Muestra S2. D=9.8 nm.



(c) Muestra S3. D=20.2 nm.



(d) Muestra S4. D=31.5 nm.



(e) Muestra S5. D=34.7 nm.

Figura 5.21: Factor de Hall en función de la temperatura de cada muestra.

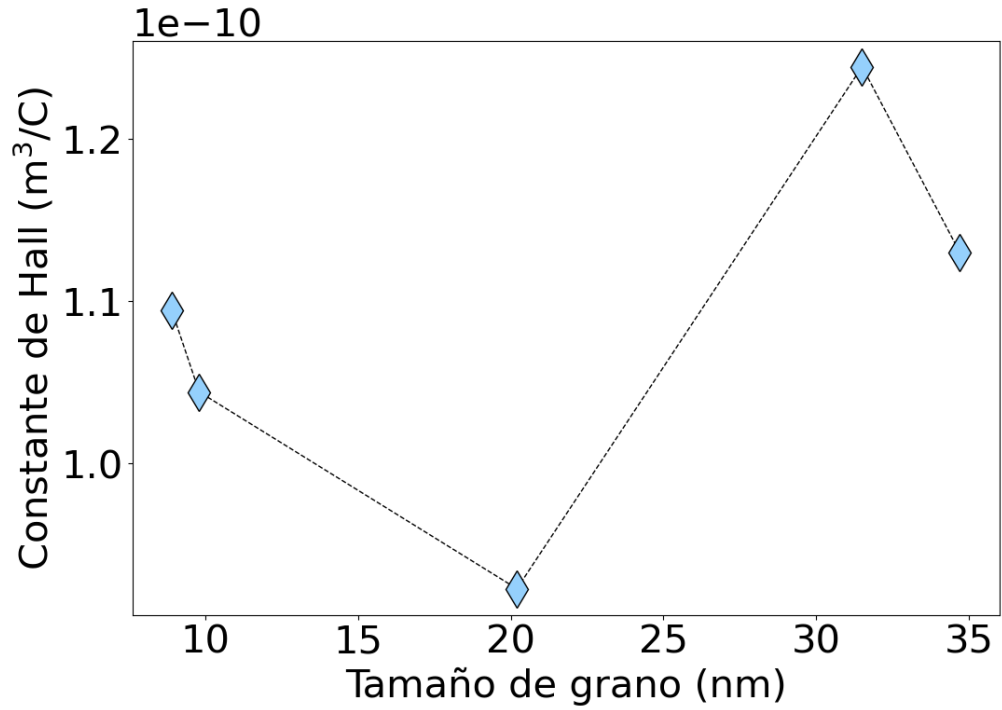


Figura 5.22: Constante de Hall para todas las muestras a 5 K.

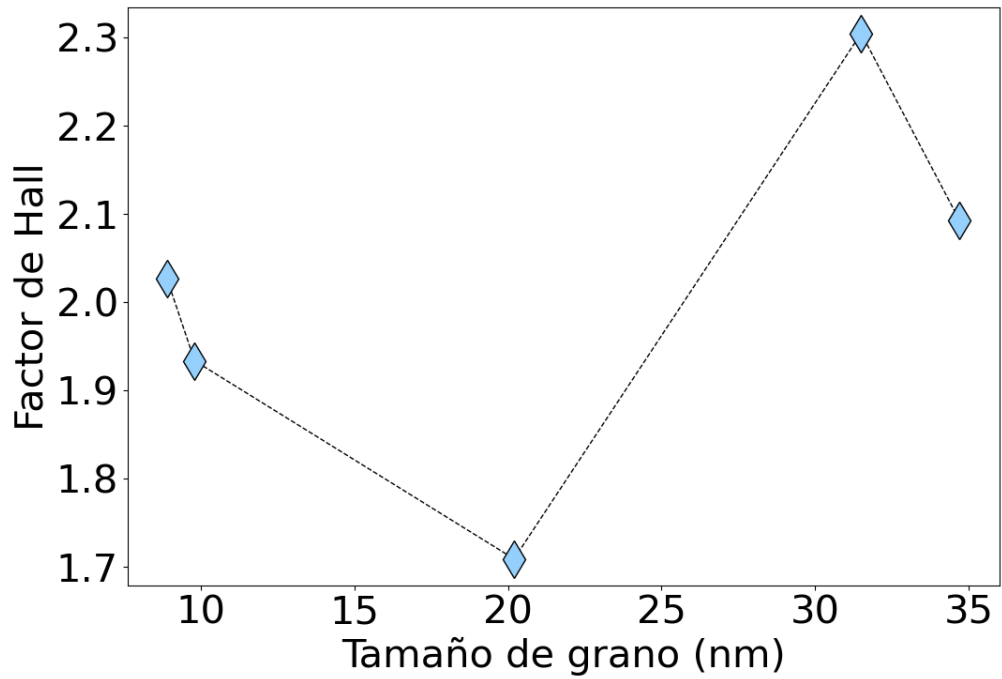


Figura 5.23: Factor de Hall para todas las muestras a 5 K.

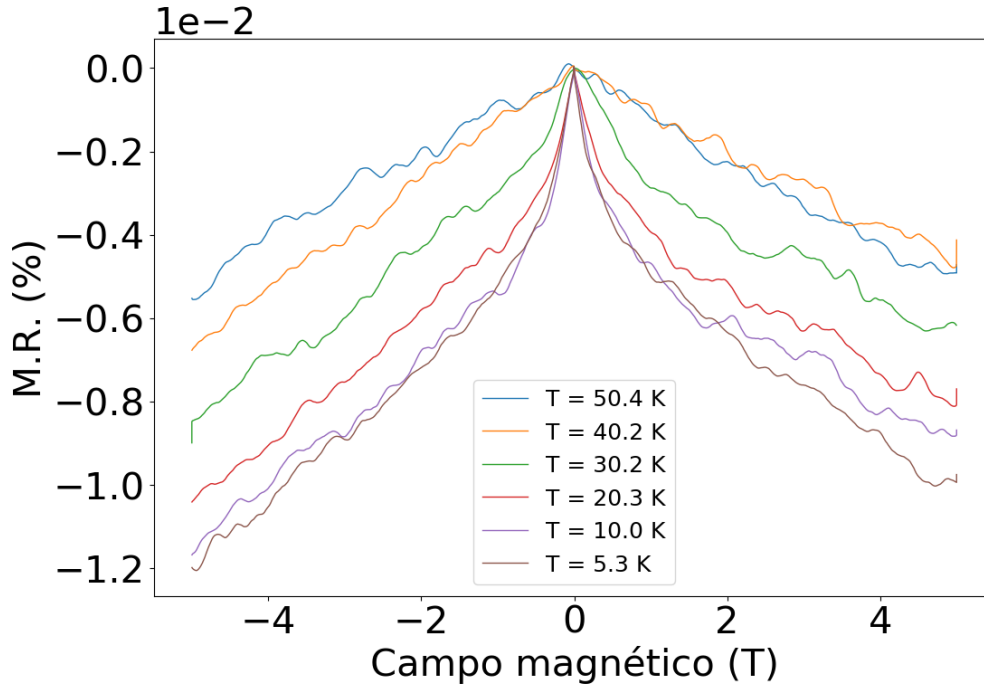


Figura 5.24: Magnetorresistencia a varias temperaturas para la muestra S1,  $D=8.9$  nm.

que la temperatura tiene un efecto mucho más notorio en las muestras de con tamaño de grano  $D < 20$  nm, donde las curvas a diferentes temperaturas son fácilmente distinguibles unas de otras. Las curvas de magnetorresistencia para tamaños de grano  $D > 20$  nm, por otro lado, no exhiben variaciones significativas con la temperatura. Este comportamiento es curioso, recordando que para la movilidad de Hall ocurría lo inverso.

Respecto del efecto en general de la temperatura, para todos los tamaños de grano se observa una tendencia de la curva a empalmarse con el eje de las abscisas a medida que aumenta la temperatura, lo cual es esperable debido al efecto cada vez mayor de la colisión electrón-fonón. Es de esperar también que para mediciones a mayor temperatura, alrededor de los 100 K o 150 K, la magnetorresistencia se vea completamente anulada por la temperatura, resultando en una curva plana para cualquier valor del campo magnético en el rango estudiado en este trabajo.

La Figura 5.29 muestra la magnetorresistencia a 5 K para todos los tamaños de grano. Las Figuras de la 5.30 a la 5.34 muestran la misma medición pero a diferentes temperaturas entre 10 K y 50 K.

En primer lugar, esta forma de ilustrar los datos permite apreciar que S1 y S2 corresponden efectivamente a muestras de propiedades de transporte distintas. La curva de S1 siempre se ubica por debajo de la curva de S2, lo cual indica que el efecto del desorden es mayor en S1, lo cual a su vez confirma el hecho de que S1 tiene un menor tamaño de grano promedio que S2.

En segundo lugar, las Figuras de la 5.29 a la 5.34, permiten apreciar con claridad la transición desde el régimen de deslocalización al régimen de localización. Esta transición

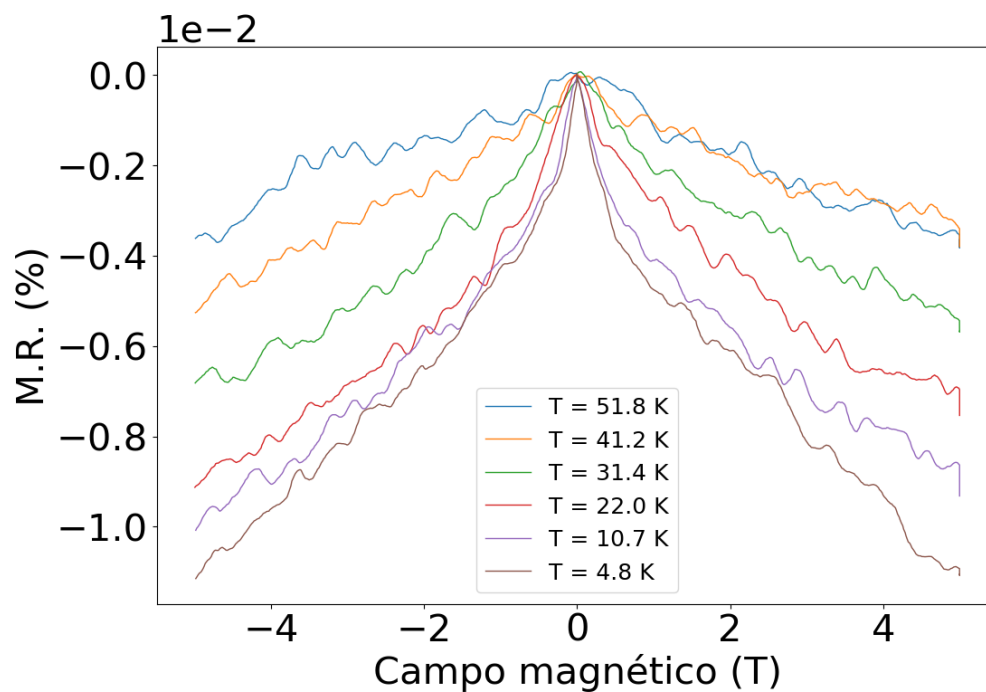


Figura 5.25: Magnetorresistencia a varias temperaturas para la muestra S2,  $D=9.8$  nm.

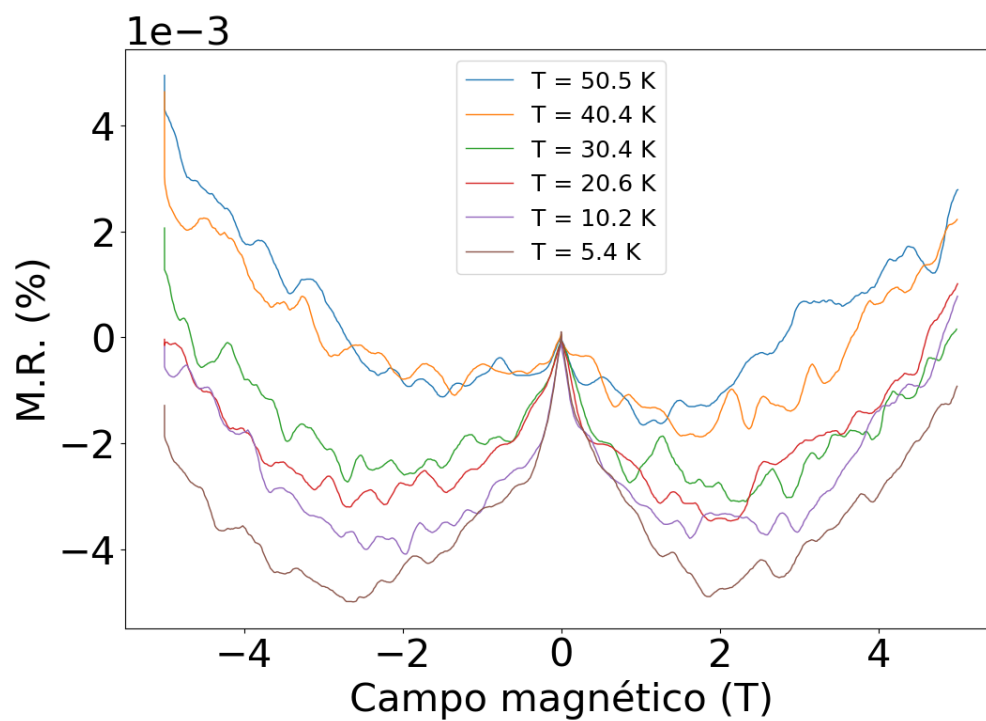


Figura 5.26: Magnetorresistencia a varias temperaturas para la muestra S3,  $D=20.2$  nm.

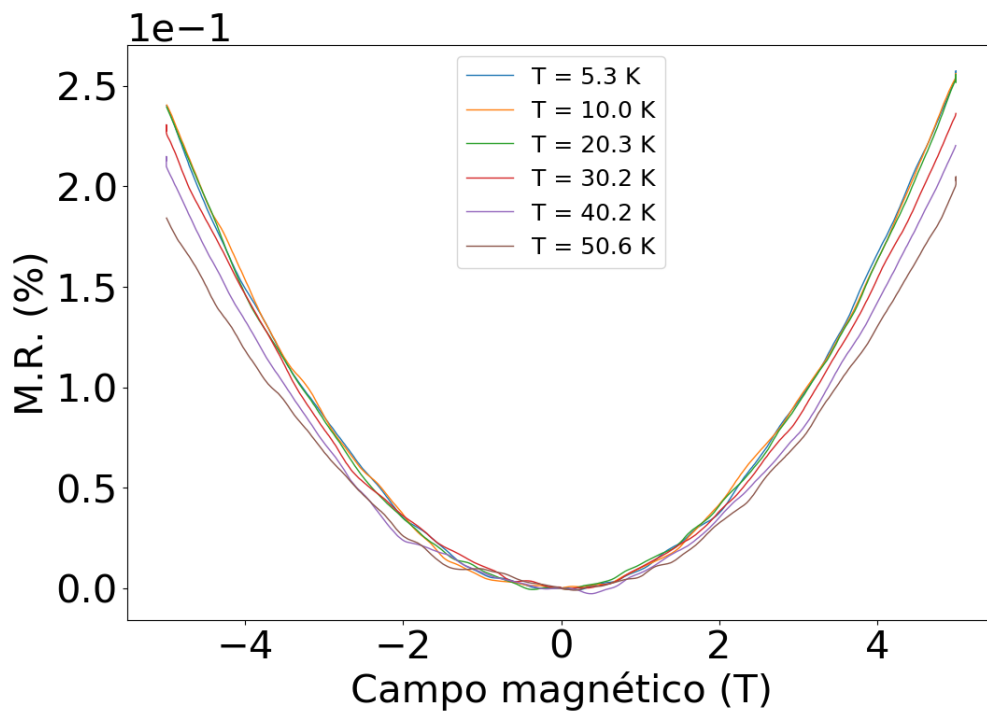


Figura 5.27: Magnetorresistencia a varias temperaturas para la muestra S4,  $D=31.5$  nm.

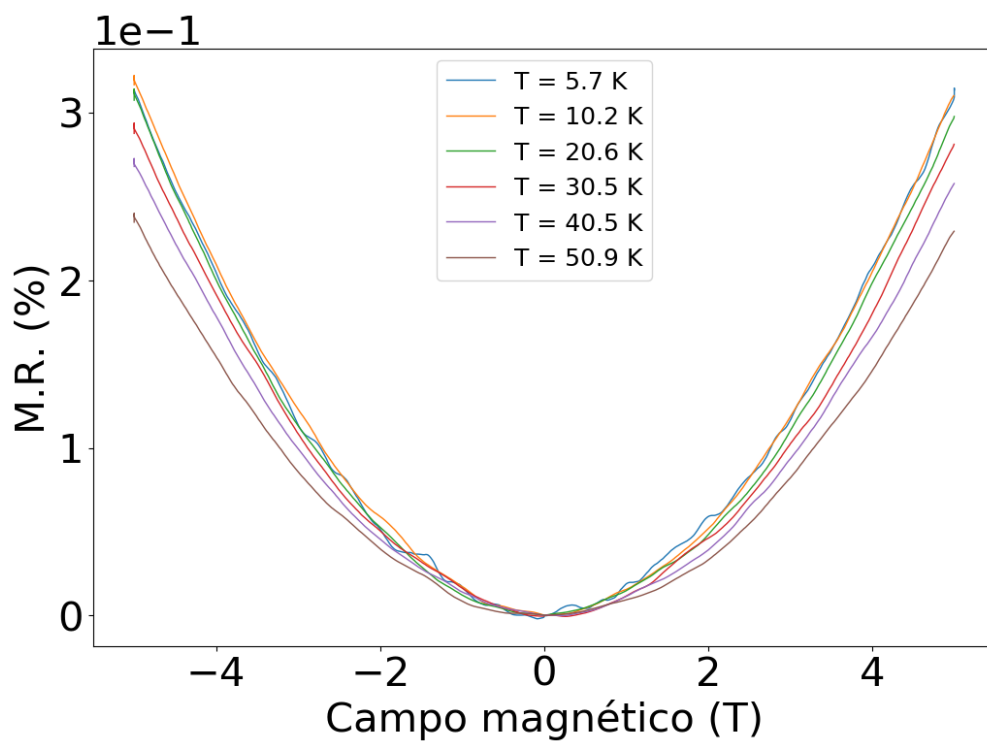


Figura 5.28: Magnetorresistencia a varias temperaturas para la muestra S5,  $D=34.7$  nm.

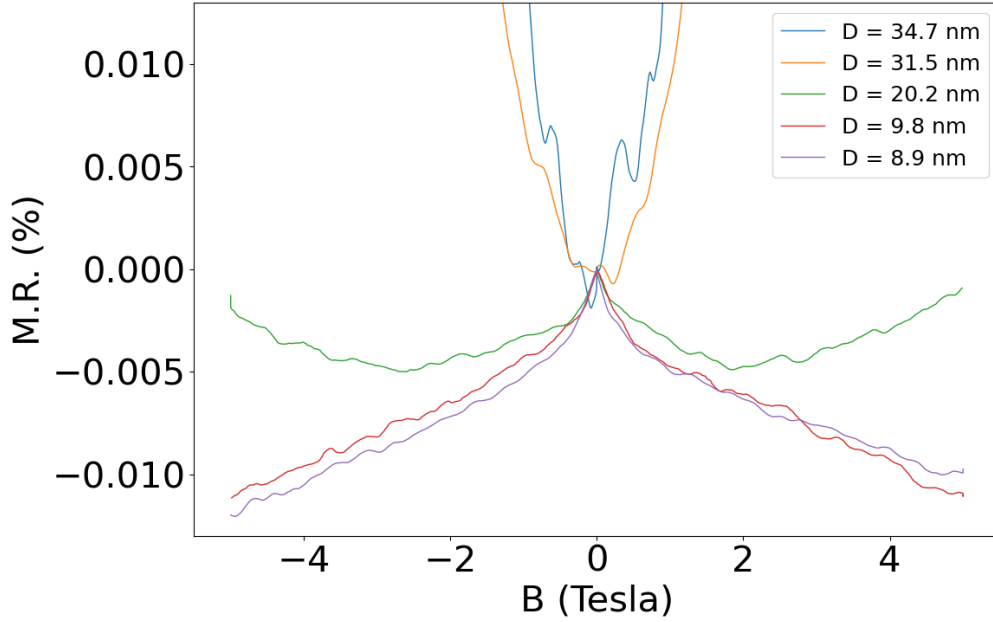


Figura 5.29: Magnetorresistencia en función del tamaño de grano a 5 K.

es visible, aunque de manera más atenuada, aún a 50 K, hecho que habla nuevamente de la importancia del efecto del desorden en el aumento de resistividad en las muestras con tamaño de grano  $D < 20$  nm.

En lo que respecta a la forma de las curvas, las muestras que presentan magnetorresistencia negativa presentan un *peak* pronunciado y sin atenuación, lo cual indica que no existe contaminación significativa por impurezas magnéticas [46]. Tampoco se aprecia una injerencia de interacción con algún acople *spin*-órbita, lo cual sería evidente si existiera una magnetorresistencia positiva para campos muy pequeños y una transición a una magnetorresistencia negativa para campos más fuertes [46]. La no observación de estos fenómenos da cuenta del alto nivel de pureza del cobre utilizado para fabricar las muestras y del diamagnetismo propio de este material, respectivamente.

### 5.6.1. Ajuste a la teoría de Hikami

Se realizó un ajuste de los datos obtenidos a la descripción teórica realizada por Hikami *et al.* descrita en la Sección 2.2, la cual proporciona la siguiente expresión para la magnetoconductividad:

$$\Delta\sigma_{\perp}(B) = \sigma(B) - \sigma(0)$$

la cual se mide en unidades de siemens por metro (S/m). El ajuste contempla dos parámetros ajustables, que corresponden a la constante de normalización  $\alpha$  y la longitud de coherencia de fase  $\ell_{\phi}$ . El parámetro  $\ell_{\phi}$  corresponde a grandes rasgos a la distancia sobre la cual la función de onda del electrón conserva su coherencia. En base a esto, cabe esperar que esta longitud sea de magnitud superior a las otras longitudes características del sistema estudiado, si es que hay presencia de localización de Anderson.

El ajuste se realizó para las muestras S1, S2 y S3 para valores del campo magnético en-

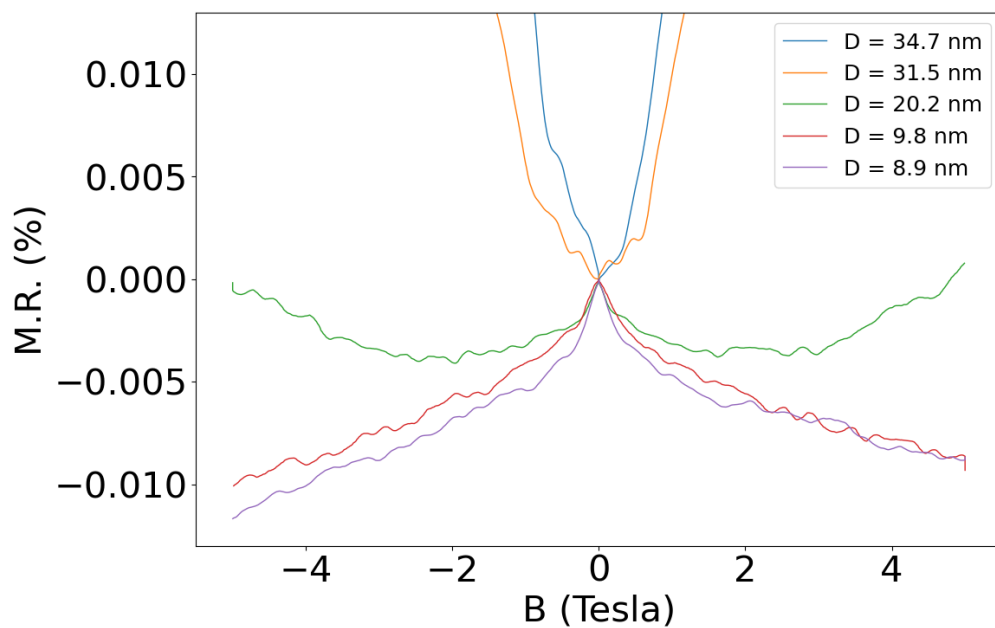


Figura 5.30: Magnetorresistencia en función del tamaño de grano a 10 K.

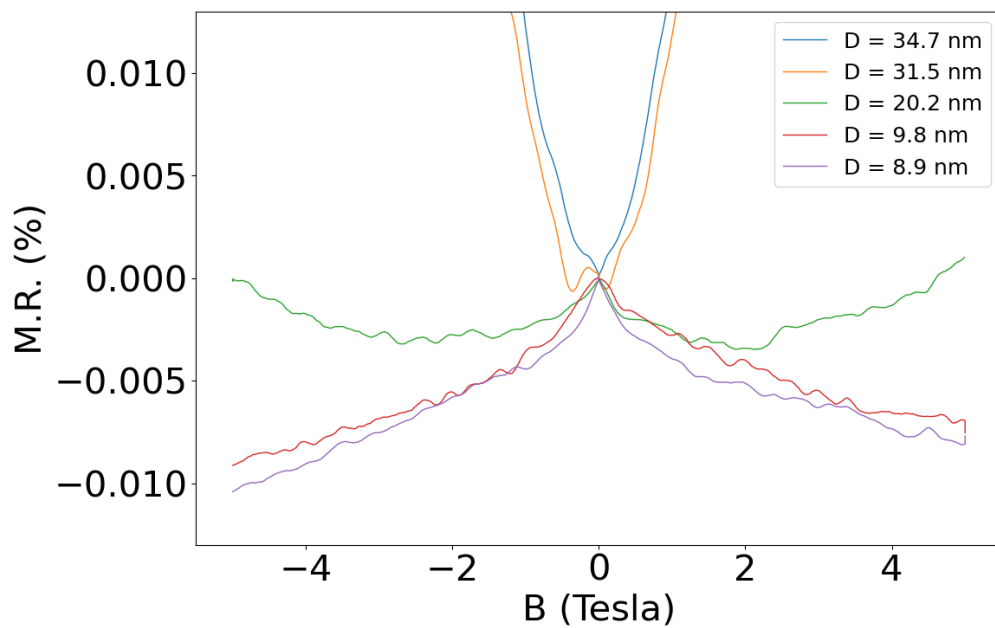


Figura 5.31: Magnetorresistencia en función del tamaño de grano a 20 K.

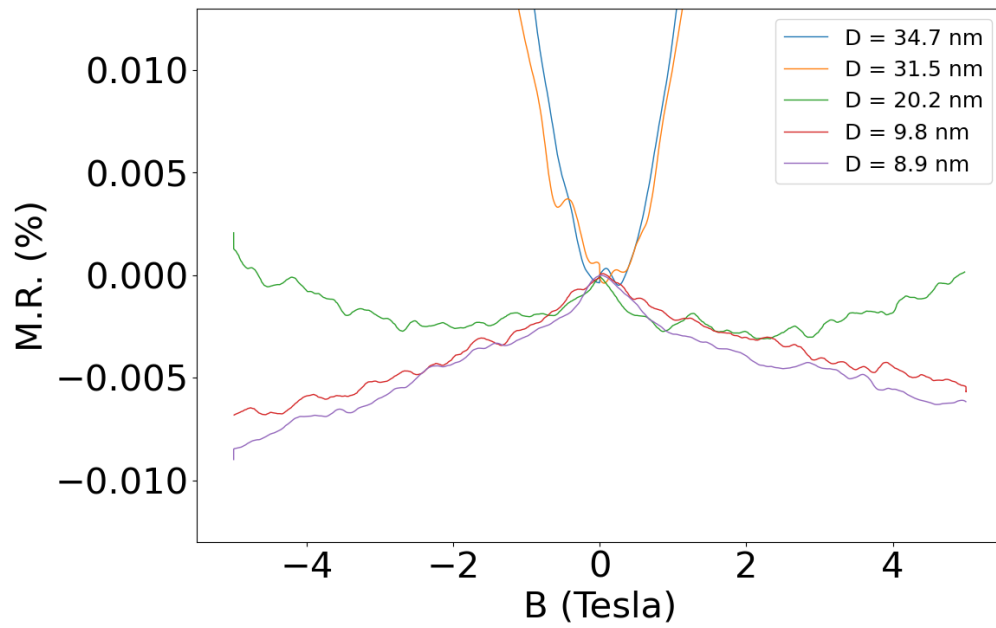


Figura 5.32: Magnetorresistencia en función del tamaño de grano a 30 K.

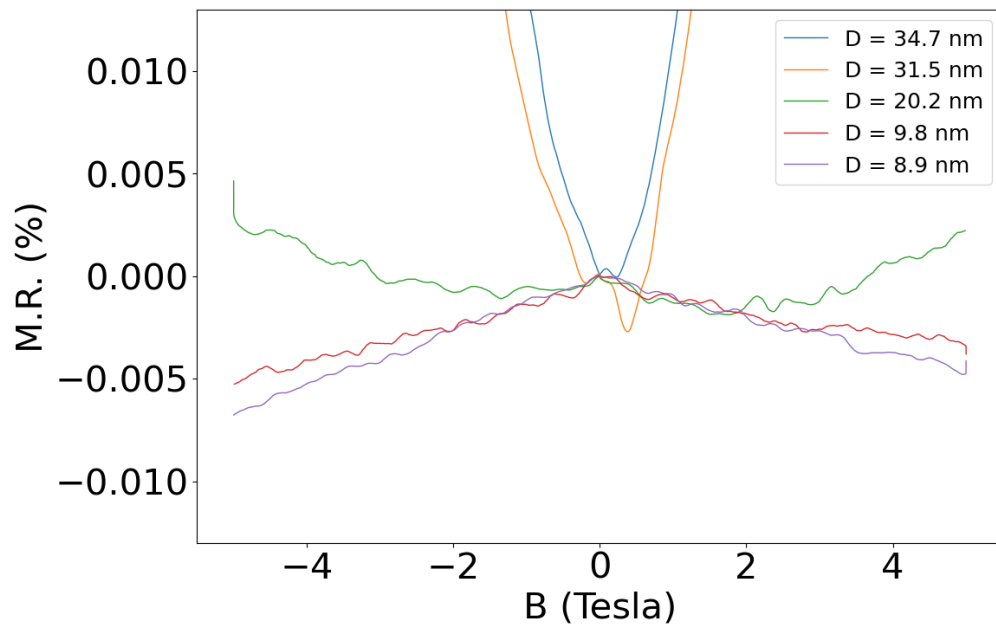


Figura 5.33: Magnetorresistencia en función del tamaño de grano a 40 K.



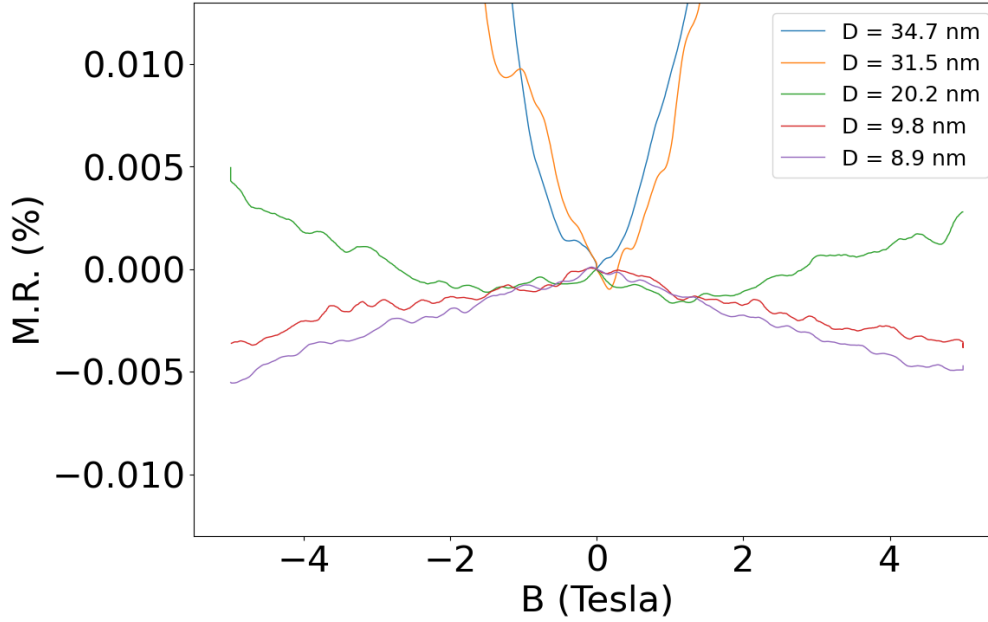


Figura 5.34: Magnetorresistencia en función del tamaño de grano a 50 K.

Muestra	D (nm)	$\alpha (\times 10^6)$	$\ell_\phi$ (nm)
S1	8.9	14.499	123.0
S2	9.8	17.123	103.7
S3	20.2	20.957	96.9

Tabla 5.8: Parámetros de ajuste de la teoría de Hikami para los datos de magnetoconductividad a 5 K de las muestras S1, S2 y S3.

entre -1 T y 1 T, de forma tal de centrar el ajuste en la parte de la curva que corresponde a magnetorresistencia negativa, recordando que la muestra S3 presenta un régimen mixto. Las Figuras 5.35, 5.36 y 5.37 muestran los datos de magnetoconductividad a 5 K y el ajuste a la teoría para cada tamaño de grano, mientras que la Tabla 5.8 muestra el valor de los parámetros de ajuste. El ajuste muestra buen acuerdo con la teoría y los valores obtenidos para la longitud de coherencia de fase son consistentes con el resto de las longitudes características del sistema, a saber, son de mayor magnitud que el espesor y el tamaño de grano, lo cual explica el aumento de la conductividad por acción del campo magnético. Respecto del parámetro  $\alpha$ , se observa que para todas las muestras éste presenta un valor de gran orden de magnitud, sin embargo, éste se halla en acuerdo con el valor de conductividad del cobre, que es del orden de  $10^6$  S/m.

La Figura 5.38 muestra el ajuste a la teoría de Hikami de la muestra de granos más pequeños, S1, a varias temperaturas entre 5 K y 50 K, mientras que la Tabla 5.9 muestra los valores de los parámetros de ajuste correspondientes. Por un lado, se observa que el valor de la constante de normalización permanece dentro del orden de magnitud correcto. Por otro lado, respecto de la longitud de coherencia de fase, se observa que éste disminuye a medida que aumenta la temperatura, lo cual es consistente con una destrucción cada vez mayor de la coherencia de fase de la función de onda del electrón por efecto del aumento de la interacción fonónica.

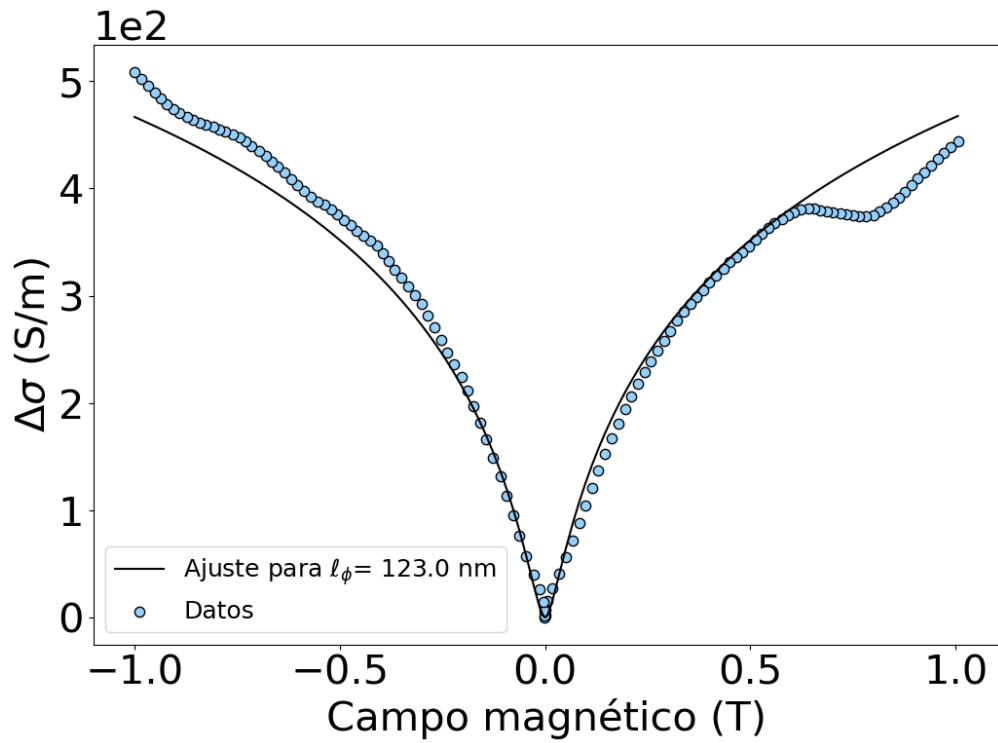


Figura 5.35: Ajuste de los datos de magnetoconductividad a 5 K a la teoría de Hikami para la muestra S1,  $D=8.9$  nm.

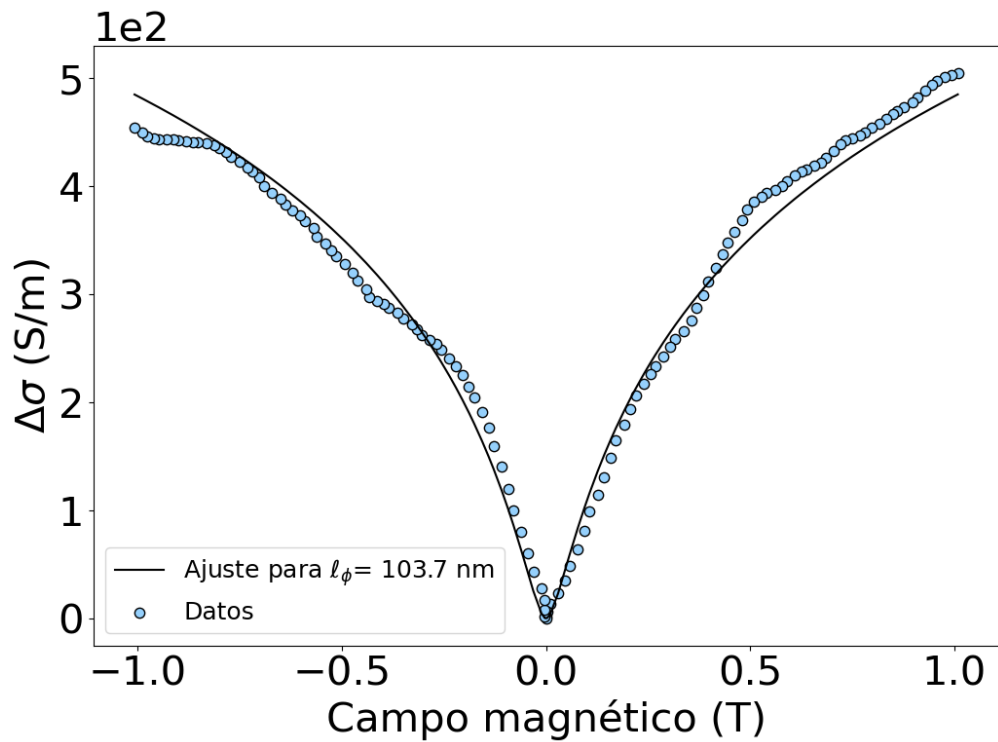


Figura 5.36: Ajuste de los datos de magnetoconductividad a 5 K a la teoría de Hikami para la muestra S2,  $D=9.8$  nm.

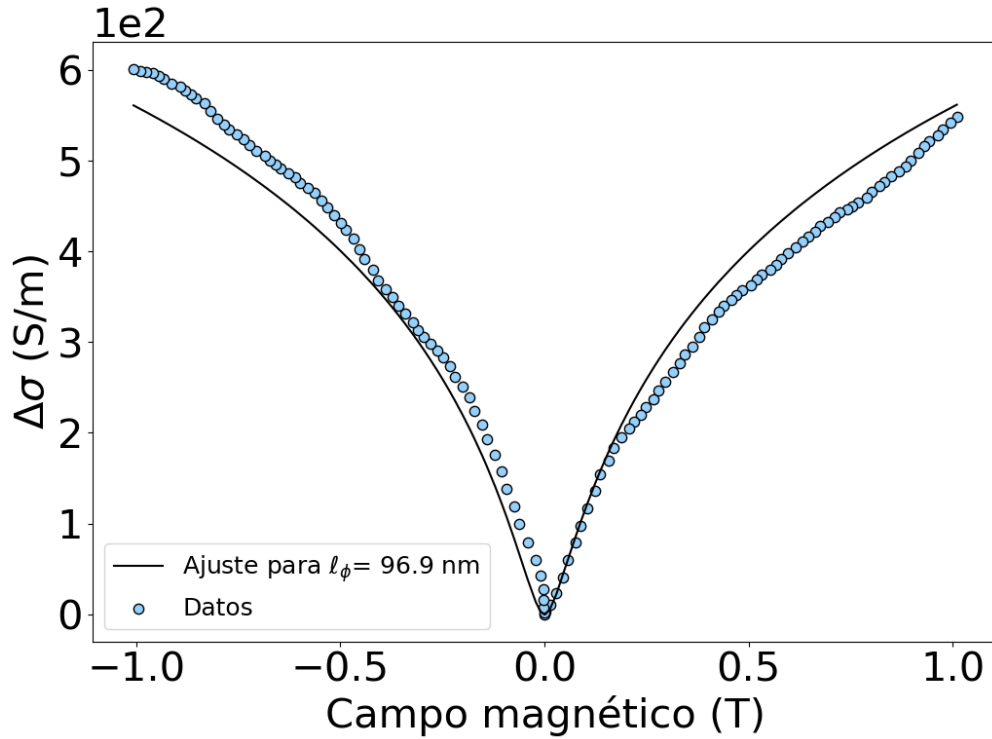


Figura 5.37: Ajuste de los datos de magnetorresistencia a 5 K a la teoría de Hikami para la muestra S3,  $D=20.2$  nm.

Se puede apreciar que a medida que aumenta la temperatura el ajuste resulta ser cada vez más pobre, resultando incluso en una longitud de coherencia de fase que aumenta su valor al pasar de 40 K a 50 K. Esta incongruencia puede explicarse por el creciente ruido de la medición, el cual no fue posible suprimir incluso con la aplicación del filtro mencionado al comienzo de esta sección. También, es posible que la misma física involucrada en el problema dé origen a este mal ajuste: dado que la teoría de Hikami sólo funciona si el sistema presenta localización, entonces al subir la temperatura el sistema se acerca al límite de aplicación de ésta (recordando que a 50 K el *peak* de magnetorresistencia negativa es tenuemente visible). Además, es necesario considerar el hecho de que a partir de los 30 K las longitudes de coherencia de fase alcanzan un valor de aproximadamente 50 nm, que es muy similar al de las otras longitudes características del sistema. Esto permite concluir que, además de describir de buena manera los datos, la teoría de Hikami da cuenta de los fenómenos físicos que tienen lugar en el sistema.

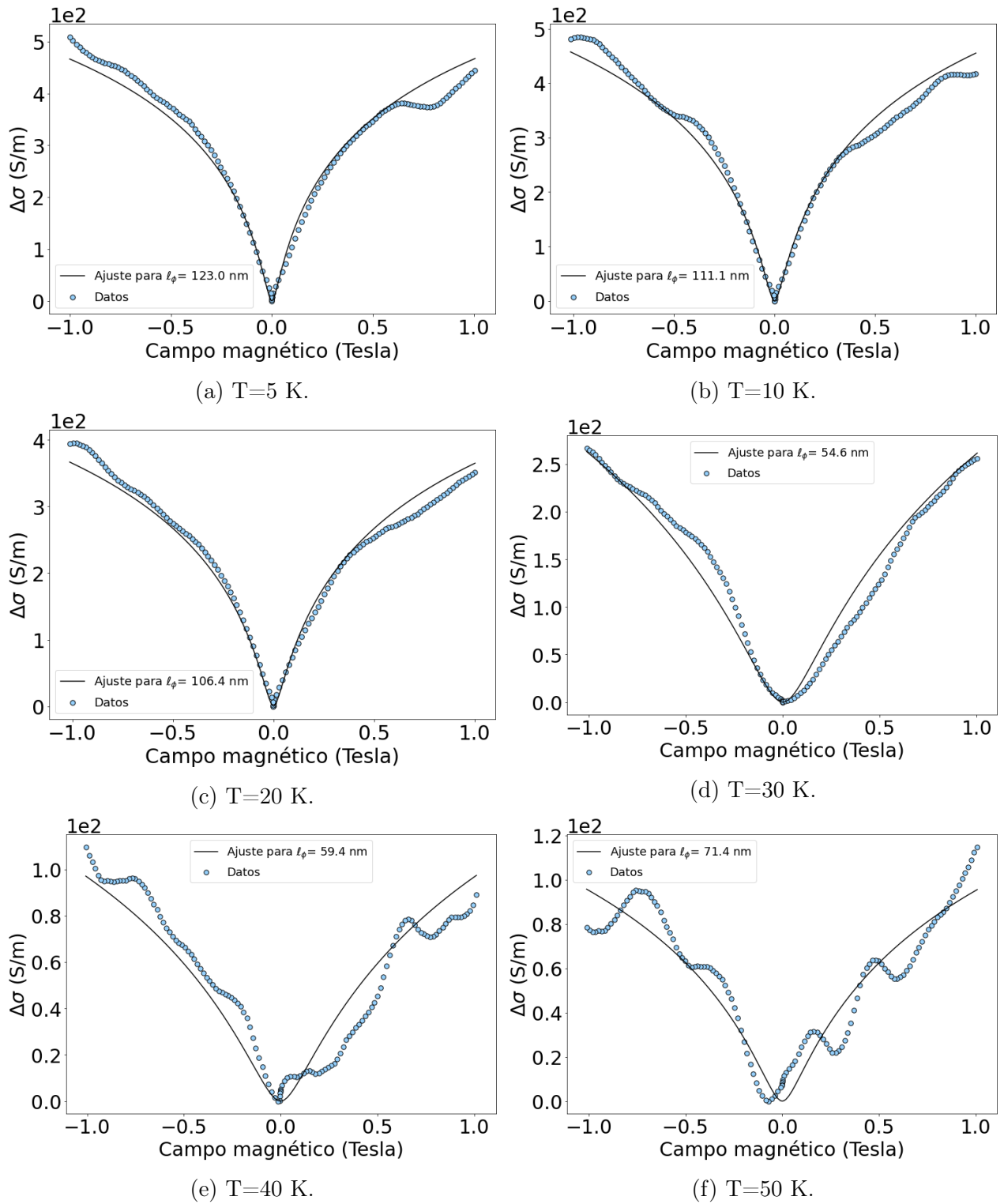


Figura 5.38: Ajuste de los datos de magnetoconductividad a distintas temperaturas para la muestra S1,  $D=8.9$  nm.

Temperatura (K)	$\alpha$ ( $\times 10^6$ )	$\ell_\phi$ (nm)
5	14.499	123.0
10	15.255	111.1
20	12.665	106.4
30	17.901	54.6
40	5.967	59.4
50	4.758	71.4

Tabla 5.9: Parámetros de ajuste de la teoría de Hikami a distintas temperaturas de la muestra S1,  $D=8.9$  nm.

# Capítulo 6

## Conclusiones

Se fabricaron cinco películas delgadas de cobre de propiedades similares mediante el método de deposición desde el vapor por cañón de electrones. El sistema de evaporación utilizado permite variar la temperatura del sustrato en el momento de la evaporación. La experiencia previa con el equipo indica que a mayor temperatura de sustrato, mayor es el tamaño de grano obtenido. Para este trabajo se observó una discrepancia respecto de este comportamiento, pero finalmente se logró obtener el rango deseado de tamaños de grano. Todas las películas fueron recubiertas con una capa 3 nm de óxido de titanio para pasivar su oxidación.

La caracterización morfológica de las muestras se realizó mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica, a partir de la cual se obtuvo el tamaño de grano y el espesor de cada muestra. Los tamaños de grano obtenidos fueron ajustados a una distribución gaussiana, obteniéndose los siguientes tamaños promedio y desviaciones estándar:  $8.9 \pm 2.6$  nm,  $9.8 \pm 2.5$  nm,  $20.2 \pm 5.7$  nm,  $31.5 \pm 6.6$  nm y  $34.7 \pm 8.5$  nm. Se observó un espesor aproximado de 65 nm para todas las muestras, el cual difiere del espesor nominal depositado en aproximadamente 8 nm. La diferencia se debe al inevitable crecimiento de la capa de óxido de cobre, pero también puede deberse a un exceso de volumen en la frontera de los granos. Con estas dos mediciones topográficas, se logró establecer que el tamaño de grano es la longitud característica más pequeña en todas las muestras, que era uno de los objetivos del trabajo.

La medición de propiedades de transporte eléctrico se realizó mediante el método de los 4 contactos en un criostato de ciclo cerrado. Se midió la resistencia en función de la temperatura desde 5 K hasta 290 K y se encontró un aumento en la resistividad consistente con la disminución del tamaño de grano, lo que correspondía a otro de los objetivos de este trabajo. En concreto, el aumento de mayor magnitud se dio para la película con el menor tamaño de grano, donde se observó un aumento del 736% respecto del valor de la resistividad del cobre volumétrico a temperatura ambiente. El incremento en la resistividad es considerable incluso a 5 K, cuando el aumento de la resistividad producto de la interacción fonónica ha sido suprimido prácticamente en su totalidad.

Se realizó la medición de efecto Hall con el objetivo de determinar el mecanismo de colisión predominante del sistema. La teoría y experiencias anteriores en películas delgadas de oro indican que la dependencia de la movilidad de Hall en alguna de las longitudes características

del sistema permite la identificación del mecanismo de colisión predominante. Se midió la movilidad de Hall para cada muestra y se encontró una dependencia de dicha cantidad con el tamaño de grano, lo cual indica que el principal responsable del aumento de resistividad es el mecanismo de colisión electrón-borde de grano. Por otro lado, se encontró que el aumento de la temperatura tiende a disminuir el valor de la movilidad de Hall. Porcentualmente, esta disminución es mucho mayor en las muestras de tamaño de grano  $D > 20$  nm.

Adicionalmente, se realizó una medición de la constante de Hall, la cual presenta una dependencia tenue en la temperatura, evidente sólo para las muestras de tamaño de grano  $D > 20$  nm. Por otro lado, no se observa una variación de este parámetro respecto del tamaño de grano. En base a esto, se concluye que la constante de Hall no sufre efectos de tamaño. Se encontró que para todos los casos el cociente  $r$  de movilidades, que representa la relación entre las movilidades de deriva y de Hall, tiene un valor entre 1.6 y 2.3, sin ordenamiento aparente en relación al tamaño de grano.

Se midió la magnetorresistencia con el objetivo de determinar la existencia de contribuciones al aumento de la resistividad inducidas por el desorden. El desorden en un sistema origina una localización de la función de onda, fenómeno conocido como localización de Anderson. En este caso, el desorden del sistema tiene su origen en los bordes de grano no equiespaciados, parámetro que puede ser cuantificado mediante la desviación estándar en el tamaño de grano. La señal experimental por excelencia que permite identificar la presencia de localización débil es el *peak* de magnetorresistencia negativa. Las muestras con tamaño de grano 8.9 nm y 9.8 nm muestran dicho *peak* característico. La muestra con tamaño de grano 20.2 nm presenta un régimen mixto entre deslocalización y localización. Las muestras con tamaños de grano 31.5 nm y 34.7 nm, por otra parte, presentan magnetorresistencia positiva. Estos resultados indican que existe una contribución importante al aumento de la resistividad originada por el desorden, que comienza a ser significativa a partir de un tamaño de grano de aproximadamente 20 nm y confirma la predicción de la teoría cuántica de resistividad. Con ello, se cumple el último de los objetivos de esta tesis. Respecto de la variación con la temperatura, el efecto del desorden parece ser de una magnitud notable, pues la señal de localización persiste incluso hasta 50 K en las muestras con tamaños de grano 8.9 nm, 9.8 nm y 20.2 nm. El aumento de la temperatura tiende a aplanar las curvas de magnetorresistencia, como es esperable, sin embargo, este efecto es mucho más notorio en las muestras con tamaño de grano  $D < 20$  nm. Esto se halla en contradicción con el comportamiento de la movilidad de Hall, donde la temperatura tiene un mayor efecto en las muestras con tamaño de grano  $D > 20$  nm.

Finalmente, se realizó un ajuste de los datos experimentales de magnetorresistencia a la teoría de Hikami para las muestras que presentan magnetorresistencia negativa. La teoría describe bien los datos experimentales y arroja longitudes de coherencia de fase consistente con las longitudes características de las muestras estudiadas y en general con el fenómeno observado.

# Bibliografía

- [1] I. Stone. On the electrical resistance of thin films. *Physical Review*, 6:1–16, 1898.
- [2] A. C. Longden. Electrical resistance of thin films deposited by kathode discharge. *Physical Review*, 11:40–57, 1900.
- [3] International Roadmap for Devices and Systems. Executive Summary, 2020 Edition. Disponible en <https://irds.ieee.org/editions/2020> al 30 de agosto de 2021.
- [4] P. Shah. Optimization of the BEOL interconnect stack for advanced semiconductor technology nodes. Master’s thesis, University of California, San Diego, 2015.
- [5] C. Arenas, G. Herrera, E. Muñoz, and R. C. Muñoz. The breakdown of Moore’s law induced by weak Anderson localization and by size effects in nano-scale metallic connectors. *Materials Research Express*, 8:015026, 2021.
- [6] W. M. Haynes. *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data*, chapter 1. CRC Press, Boca Raton, FL, 97th edition, 2016.
- [7] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*, chapter 1. Saunders College Publishing, New York, NY, 1st edition, 1976.
- [8] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*, chapter 6. John Wiley & Sons Inc., New York, NY, 8th edition, 2004.
- [9] R. A. Matula. Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 8:1147–1298, 1979.
- [10] M. E. Robles, C. A. González-Fuentes, R. Henríquez, G. Kremer, L. Moraga, S. Oyarzún, M. A. Suárez, M. Flores, and R. C. Muñoz. 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.
- [11] R. Henríquez, M. Flores, L. Moraga, G. Kremer, C. González-Fuentes, and R. C. Muñoz. Electron scattering at surfaces and grain boundaries in thin Au films. *Applied Surface Science*, 273:315–323, 2013.
- [12] A somewhat cartoonish diagram of the geometry of the resistivity equation. Licensed under CC BY-SA 3.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>).



- [13] J. M. Ziman. *Electrons and Phonons: The theory of transport phenomena in solids*, chapter 5, 7, 9. Oxford University Press, Amen House, London E.C.4, 1st edition, 1960.
- [14] A. Bid, A. Bora, and A. K. Raychaudhuri. Temperature dependence of the resistance of metallic nanowires of diameter  $\geq 15$  nm: Applicability of Bloch-Grüneisen theorem. *Physical Review B*, 74:035426, 2006.
- [15] Y. P. Timalina, X. Shen, G. Boruchowitz, Z. Fu, G. Qian, M. Yamaguchi, G. C. Wang, K. M. Lewis, and T. M. Lu. Evidence of enhanced electron-phonon coupling in ultrathin epitaxial copper films. *Applied Physics Letters*, 103:191602, 2013.
- [16] X. Shen, Y. P. Timalina, T. M. Lu, and M. Yamaguchi. Experimental study of electron-phonon coupling and electron internal thermalization in epitaxially grown ultrathin copper films. *Physical Review B*, 91:045129, 2015.
- [17] E. H. Sondheimer. The mean free path of electrons in metals. *Advances in Physics*, 1:1–42, 1952.
- [18] K. Fuchs. The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 34:100–108, 1938.
- [19] M. S. P. Lucas. Electrical conductivity of thin metallic films with unlike surfaces. *Journal of Applied Physics*, 36:1632–1635, 1965.
- [20] P. A Badoz, A. Briggs, E. Rosencher, F. Arnaud d’Avitaya, and C. d’Anterrosches. Low-temperature transport properties of ultrathin CoSi<sub>2</sub> epitaxial films. *Applied Physics Letters*, 51:169–171, 1987.
- [21] H. D Liu, Y. P. Zhao, G. Ramanath, S. P. Murarka, and G. C. Wang. Thickness dependent electrical resistivity of ultrathin (<40 nm) Cu films. *Thin Solid Films*, 384:151–156, 2001.
- [22] J. S. Chawla, F. Gstrein, K. P. O’Brien, J. S. Clarke, and D. Gall. Electron scattering at surfaces and grain boundaries in Cu thin films and wires. *Physical Review B*, 84:235423, 2011.
- [23] T. Sun, B. Yao, A. P. Warren, K. Barmak, M. F. Toney, R. E. Peale, and K. R. Coffey. Dominant role of grain-boundary scattering in the resistivity of nanometric Cu films. *Physical Review B*, 79:041402, 2009.
- [24] R. C. Muñoz, R. Henríquez, J. P. García, A. M. Moncada, A. Espinosa, M. Robles, G. Kremer, L. Moraga, S. Cancino, J. R. Morales, A. Ramírez, S. Oyarzún, M. A. Suárez, D. Chen, E. Zumelzu, and C. Lizama. Size effects under a strong magnetic field: Transverse magnetoresistance of thin gold films deposited on mica. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18:3401–3408, 2006.
- [25] Z. Tesanovic, M. V. Jaric, and S. Maekawa. Quantum transport and surface scattering. *Physical Review Letters*, 57:2760–2763, 1986.

- [26] N. Trivedi and N. W. Ashcroft. Quantum size effects in transport properties of metallic films. *Physical Review B*, 38:12298–12309, 1988.
- [27] D. Calecki. Galvanomagnetic phenomena and surface roughness in thin metallic films. *Physical Review B*, 42:6906–6915, 1990.
- [28] 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*, 51:7325–7328, 1995.
- [29] R. C. Muñoz, C. A. González-Fuentes, R. Henríquez, A. Espinosa, G. Kremer, L. Moraga, A. Ibáñez-Landeta, S. Bahamondes, S. Donoso, and M. 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.
- [30] J. Vancea. Unconventional features of free electrons in polycrystalline metal films. *Journal of Modern Physics B*, 3:1455–1501, 1989.
- [31] A. F. Mayadas and M. Shatzkes. Electrical-resistivity model for polycrystalline films: The case of arbitrary reflection at external surfaces. *Physical Review B*, 1:1382–1389, 1980.
- [32] R. Henríquez, S. Cancino, A. Espinosa, M. Flores, T. Hoffmann, G. Kremer, J. Lisoni, L. Moraga, R. Morales, S. Oyarzún, M. A. Suárez, A. Zúñiga, and R. C. Muñoz. Electron grain boundary scattering and the resistivity of nanometric metallic structures. *Physical Review B*, 82:113409, 2010.
- [33] R. S. Smith, E. T. Ryan, C. K. Hu, K. Motoyama, N. Lanzillo, D. Metzler, L. Jiang, J. Demarest, R. Quon, L. Gignac, C. Breslin, A. Giannetta, and S. Wright. An evaluation of Fuchs-Sondheimer and Mayadas-Shatzkes models below 14 nm node wide lines. *AIP Advances*, 9:025015, 2019.
- [34] T. Sun, B. Yao, A. P. Warren, K. Barmak, M. F. Toney, R. E. Peale, and K. R. Coffey. Surface and grain-boundary scattering in nanometric Cu films. *Physical Review B*, 81:155454, 2010.
- [35] D. J. Thouless. Maximum metallic resistance in thin wires. *Physical Review Letters*, 39:1167–1169, 1977.
- [36] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello, and T. V. Ramakrishnan. Scaling theory of localization: Absence of quantum diffusion in two dimensions. *Physical Review Letters*, 42:673–676, 1979.
- [37] G. J. Dolan and D. D. Osheroff. Nonmetallic conduction in thin metal films at low temperatures. *Physical Review Letters*, 43:721–724, 1979.
- [38] P. W. Anderson, E. Abrahams, and T. V. Ramakrishnan. Possible explanation of non-linear conductivity in thin-film metal wires. *Physical Review Letters*, 43:718–720, 1979.
- [39] C. Arenas, R. Henríquez, L. Moraga, E. Muñoz, and R. C. Muñoz. The effect of electron

scattering from disordered grain boundaries on the resistivity of metallic nanostructures. *Applied Surface Science*, 329:184–196, 2015.

- [40] R. C. Muñoz and C. Arenas. Size effects and charge transport in metals: Quantum theory of the resistivity of nanometric metallic structures arising from electron scattering by grain boundaries and by rough surfaces. *Applied Physics Reviews*, 4:011102, 2017.
- [41] S. Oyarzún. Magnetorresistencia en películas de oro depositadas sobre mica, con el campo eléctrico ortogonal al campo magnético, ambos contenidos en el plano de la película. Master’s thesis, Universidad de Chile, 2010.
- [42] J. de Launay, R. L. Dolecek, and R. T. Webber. Magnetoresistance of copper. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 11:37–42, 1959.
- [43] P. W. Anderson. Absence of diffusion in certain random lattices. *Physical Review*, 109:1492–1505, 1958.
- [44] E. Abrahams. *50 Years of Anderson Localization*, chapter 2. World Scientific Publishing, Singapore, 1st edition, 2010.
- [45] S. Chakravarty and A. Schmid. Weak localization: The quasiclassical theory of electrons in a random potential. *Physical Reports*, 140:193–236, 1986.
- [46] G. Bergmann. Weak localization in thin films: a time-of-flight experiment with conduction electrons. *Physics Reports*, 107:1–58, 1984.
- [47] B. L. Altshuler, D. Khmel’nitzkii, A. I. Larkin, and P. A. Lee. Magnetoresistance and Hall effect in a disordered two-dimensional electron gas. *Physical Review B*, 22:5142–5153, 1980.
- [48] S. Hikami, A. I. Larkin, and Y. Nagaoka. Spin-orbit interaction and magnetoresistance in the two dimensional random system. *Progress of Theoretical Physics*, 63:707–710, 1980.
- [49] S. Maekawa and H. Fukuyama. Magnetoresistance in two-dimensional disordered systems: Effects of Zeeman splitting and spin-orbit scattering. *Journal of the Physical Society of Japan*, 50:2516–2524, 1981.
- [50] C. Van Haesendonck, L. Van den Dries, Y. Bruynseraede, and G. Deutscher. Negative magnetoresistance in thin copper films. *Physica B+C*, 107:7–8, 1981.
- [51] L. Van den Dries, C. Van Haesendonck, Y. Bruynseraede, and G. Deutscher. Two-dimensional localization in thin copper films. *Physical Review Letters*, 46:565–568, 1981.
- [52] C. Van Haesendonck, L. Van den Dries, Y. Bruynseraede, and G. Deutscher. Localization and negative magnetoresistance in thin copper films. *Physical Review B*, 25:5090–5096, 1982.
- [53] D. Abraham and R. Rosenbaum. Magnetoresistance of thin copper films. *Physical*

*Review B*, 27:1413–1416, 1983.

- [54] M. E. Gershenson, B. N. Gubankov, and Y. E. Zhuravlev. Effects of weak localization and of electron-electron interaction in thin copper and silver films. *Soviet Physics: Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 56:1362–1368, 1985.
- [55] J. Dai and J. Tang. Weak localization and magnetoresistance of island-like thin copper films. *Journal of Applied Physics*, 92:6047–6050, 2002.
- [56] S. Oyarzún, R. Henríquez, M. A. Suárez, L. Moraga, G. Kremer, and R. C. Muñoz. Transverse magnetoresistance induced by electron-surface scattering on thin gold films: Experiment and theory. *Applied Surface Science*, 289:167–172, 2014.
- [57] M. Grundmann. *The physics of semiconductors: An introduction including nanophysics and applications*, chapter 13. Springer International Publishing, Switzerland, 3rd edition, 2016.
- [58] R. Henríquez. *Resistividad inducida por scattering electrón-superficie rugosa y electrón-borde de grano en películas delgadas de oro depositadas sobre mica*. PhD thesis, Universidad de Chile, 2010.
- [59] D. Gall. Electron mean free path in elemental metals. *Journal of Applied Physics*, 119:085101, 2016.
- [60] R. C. Muñoz, J. P. García, R. Henríquez, A. M. Moncada, A. Espinosa, M. Robles, G. Kremer, L. Moraga, S. Cancino, J. R. Morales, A. Ramírez, S. Oyarzún, M. A. Suárez, D. Chen, E. Zumelzu, and C. Lizama. Size effects under a strong magnetic field: Hall effect induced by electron surface-scattering on thin gold films deposited onto mica substrates under high vacuum. *Physical Review Letters*, 96:206803, 2006.
- [61] R. Henríquez, S. Oyarzún, M. Flores, M. A. Suárez, L. Moraga, G. Kremer, C. González-Fuentes, M. Robles, and R. C. Muñoz. Size effects on the Hall constant in thin gold films. *Journal of Applied Physics*, 108:123704, 2010.
- [62] R. Henríquez, L. Moraga, G. Kremer, M. Flores, A. Espinosa, and R. C. Muñoz. 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*, 102:051608, 2013.
- [63] J. E. A. Alderson, T. Farrell, and C. M. Hurd. Hall coefficients of Cu, Ag, and Au in the range 4.2-300°K. *Physical Review*, 174:729, 1968.
- [64] E. H. Sondheimer. The influence of a transverse magnetic field on the conductivity of thin metallic films. *Physical Review*, 80:401–406, 1950.
- [65] G. Herrera. Resistividad en películas delgadas de cobre en función del tamaño de grano. Master’s thesis, Universidad de Chile, 2019.
- [66] Keithley, A Tektronix Company. *Low Level Measurements Handbook 7th Edition: Pre-*

*cision DC Current, Voltage, and Resistance Measurements*, 2014.

- [67] G. Haugstad. *Atomic Force Microscopy: Understanding basic modes and advanced applications*, chapter 2. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, NJ, 1st edition, 2012.
- [68] Cryogenic Limited. *Mini High Field Measurement System*, 2006.
- [69] Y. Kuwahara. Muscovite surface structure imaged by fluid contact mode AFM. *Physics and Chemistry of Materials*, 26:198–205, 1999.
- [70] N. Alarcón. Resistividad eléctrica de películas delgadas de cobre recubiertas con TiO. Master's thesis, Universidad de Chile, 2014.
- [71] M. H. B. Stiddard. Epitaxy of copper on muscovite mica. *Thin Solid Films*, 94:1–6, 1982.
- [72] R. A. Zárate and V. Fuenzalida. Titanium monoxide ultra-thin coatings evaporated onto polycrystalline copper films. *Vacuum*, 76:13–17, 2004.
- [73] G. R. Jones, M. Jackson, and K. O'Grady. Determination of grain size distributions in thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 193:75–78, 1999.
- [74] J. J. Bean and K. P McKenna. Origin of differences in the excess volume of copper and nickel grain boundaries. *Acta Materialia*, 110:246–257, 2016.

# Anexo A

## Determinación de voltaje longitudinal

Como se explicó en la Sección 4.4, la configuración de medición de efecto Hall no permite medir el voltaje transversal y el voltaje longitudinal de manera simultánea, por lo cual es necesario obtener esta última cantidad de una medición independiente para así poder calcular la tangente de Hall.

En trabajos anteriores de este grupo, la metodología utilizada para obtener el voltaje longitudinal consiste en registrar la variación de voltaje en función del número de vueltas del potenciómetro, utilizando la misma configuración mostrada en la Figura 4.5. Este procedimiento se realiza a campo magnético nulo. Con estos datos se puede realizar una regresión lineal y calcular la diferencia de potencial entre los terminales del potenciómetro multiplicando la pendiente del ajuste por la cantidad de vueltas.

La Tabla A.1 muestra la medición de voltaje (V) en función del número de vueltas ( $n$ ) para la muestra S2 a una temperatura de 5 K. Un ajuste lineal de estos datos,  $V = An + B$ , donde  $A$  corresponde a la pendiente y  $B$  a la ordenada en el origen, da como resultado:

$$A = 1.4533 \times 10^{-3} \text{ [V}^{-1}\text{]}$$
$$B = -7.2304 \times 10^{-3} \text{ [V]}$$

Los datos y el ajuste lineal se muestran en la Figura A.1. Usando este valor para la pendiente, el voltaje longitudinal corresponde a 14.5336 mV. Este valor es único para la temperatura indicada y no considera variaciones inducidas por el campo magnético.

Para la misma muestra, a la misma temperatura, entre los mismos terminales, la medición de magnetorresistencia arroja un voltaje longitudinal que varía entre 14.4678 mV y 14.4710 mV, dependiendo de la intensidad de campo magnético. La diferencia, por lo tanto, entre el método del potenciómetro y el método de la magnetorresistencia varía entre 0.45 % y 0.43 %. Esto significa que la caída de potencial entre los terminales con y sin el potenciómetro es la misma, lo cual indica que los métodos son esencialmente equivalentes.

En consideración a este cálculo, en este trabajo de tesis se utilizan los datos de magnetorresistencia para el cálculo de la tangente de Hall, puesto que incluye los efectos del campo magnético sobre el voltaje longitudinal, por pequeños que éstos sean.

Número de vueltas	Voltaje (mV)
0	-7.2389
1	-5.7696
2	-4.3173
3	-2.8713
4	-1.4154
5	0.034
6	1.4866
7	2.9440
8	4.3932
9	5.8428
10	7.3123

Tabla A.1: Variación de voltaje en función del número de vueltas del potenciómetro para la muestra S2 a 5 K.

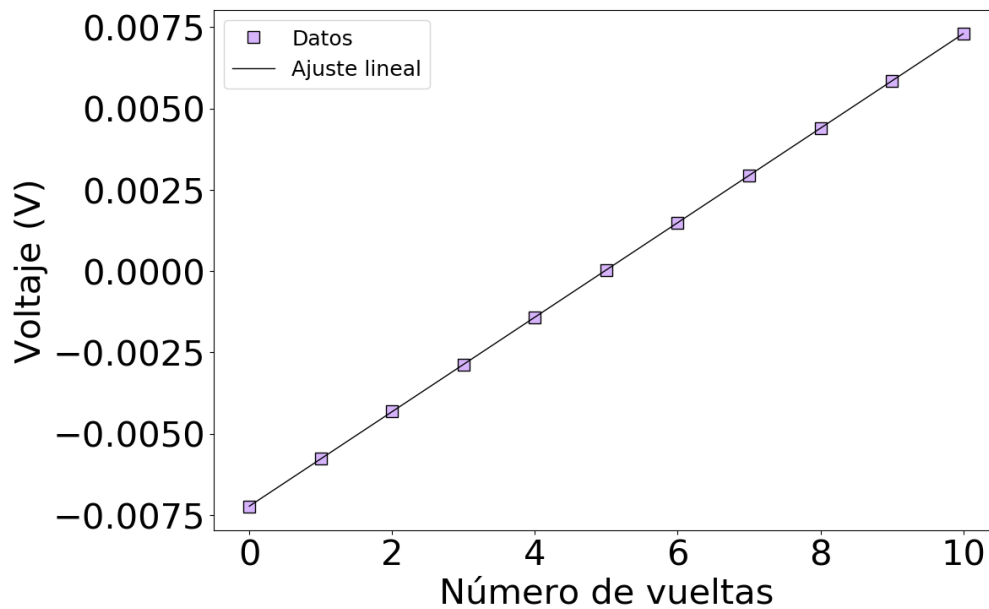


Figura A.1: Datos y ajuste lineal para el voltaje en función del número de vueltas del potenciómetro.

# Anexo B

## Códigos

Todos los códigos usados en el desarrollo de esta tesis están escritos para Python 3, principalmente debido al uso de *f-strings*. Todos los códigos fueron ejecutados utilizando la distribución Anaconda de Python. Por razones de privacidad, algunas líneas de código se encuentran censuradas, sin embargo, se indica la función que cumplen dichas líneas, de modo tal de implementar correctamente el código en caso de que se desee.

### B.1. Distribución de tamaños de grano

El siguiente código, llamado `granos.py`, requiere dos *inputs*: el nombre de la muestra y el número de imágenes en las cuales el tamaño de grano ya ha sido medido asociadas a dicho nombre. Con estos datos, el código busca los archivos en formato `.csv` producidos mediante el software ImageJ que contienen las mediciones de las áreas de grano. Una vez que las áreas han sido obtenidas, el código primero calcula el tamaño promedio de grano y la desviación estándar asociada; luego, con estos datos como parámetros iniciales, se calcula la distribución gaussiana.

```
1 import numpy as np
2 import csv
3 from scipy.stats import norm
4 from scipy.optimize import curve_fit
5 from scipy import integrate
6 import matplotlib.pyplot as plt
7 plt.rcParams.update({'font.size': 30})
8
9 abs_path = REDACTED #Tipo string; es el directorio de la carpeta que
   contiene los archivos de tamaño de grano
10 sample = input('Sample name: ')
11 number = int(input('Number of images: '))
12 data = []
13
14 #Extrae datos de tamaño de grano de archivos .csv
15 for i in range(0, number):
16     with open(f'{abs_path}\\{sample}\\Conteo\\{str(i+1)}.csv', newline='')
       as File:
17         reader = csv.reader(File)
```



```

18     for row in reader:
19         if row[1] == 'Area':
20             pass
21         else:
22             data.append(row[1])
23 print(f'Number of grains: {str(len(data))}')
24
25 #Define arreglos de área y diámetro
26 area = []
27 diameter = []
28 for value in data:
29     area.append(float(value))
30 for value in area:
31     diameter.append(2 * np.sqrt(value / np.pi))
32
33 #Calcula promedio y desviación estándar
34 mean = np.mean(diameter)
35 std = np.std(diameter)
36 print(f'Mean grain size: {str(mean)} nm')
37 print(f'Standard deviation: {str(std)} nm')
38
39 #Ajusta datos a una distribución gaussiana
40 def gaussian(x, mu, sigma):
41     return (1 / np.sqrt(2*np.pi*sigma**2))*np.exp(-(x - mu)**2 / (2*sigma
42     **2))
43
44 error = 1000000000
45 nbin = 0
46 for n in range(5, 50):
47     y, lims = np.histogram(diameter, bins=n, density=True)
48     x = [(lims[i] + lims[i+1])/2 for i in range(0, len(lims)-1)]
49     popt, pcov = curve_fit(gaussian, x, y, p0=[mean, std])
50     dx = (x[1] - x[0]) / 2
51     chi = 0
52     for i in range(0, len(lims)-1):
53         integral, abserr = integrate.quad(lambda t: (gaussian(x[i] + t,
54         mean, std) - y[i])**2, -dx, dx)
55         chi += integral
56     if chi < error:
57         error = chi
58         nbin = n
59     else:
60         pass
61
62 #Calcula promedio y desviación estándar gaussiana
63 print(f'Number of bins: {str(nbin)}')
64 y, lims = np.histogram(diameter, bins=nbin, density=True)
65 x = [(lims[i] + lims[i+1])/2 for i in range(0, len(lims)-1)]
66 [mean_g, std_g], pcov = curve_fit(gaussian, x, y, p0=[mean, std])
67 print(f'Gaussian mean grain size: {str(mean_g)} nm')
68 print(f'Gaussian standard deviation: {str(std_g)} nm')
69
70 #Grafica histograma y ajuste gaussiano
71 plt.figure(figsize=(12, 8))
72 plt.hist(diameter, bins=nbin, density=True, color='xkcd:baby blue',
73         edgecolor='xkcd:black', linewidth=1)

```

```

71 xmin, xmax = plt.xlim()
72 x_plot = np.linspace(xmin, xmax, 1000)
73 p = norm.pdf(x_plot, mean_g, std_g)
74 plt.plot(x_plot, p, color='xkcd:royal purple', linewidth=2)
75 plt.xlabel('Tamaño de grano (nm)')
76 plt.ylabel('Densidad de probabilidad')
77 plt.savefig(f'{sample}.png', bbox_inches='tight')
78 plt.show()

```

## B.2. Tamaño de grano en función del número de granos

El código `conteo.py`, mostrado a continuación, calcula y grafica cómo evoluciona el tamaño de grano y su desviación estándar a medida que incrementa el número de granos considerados para su cálculo. Al igual que el código mostrado en la Sección B.1, `conteo.py` requiere como *inputs* el nombre de la muestra y el número de imágenes de AFM sobre las cuales se realiza el conteo.

```

1 import numpy as np
2 import csv
3 import matplotlib.pyplot as plt
4 plt.rcParams.update({'font.size': 30})
5
6 abs_path = REDACTED #Tipo string; es el directorio de la carpeta que
7     contiene los archivos de tamaño de grano
8 sample = input('Sample name: ')
9 number = int(input('Number of images: '))
10 data = []
11 area = []
12 diameter = []
13
14 #Extrae datos de tamaño de grano
15 for i in range(0, number):
16     with open(f'{abs_path}\\{sample}\\Conteo\\{str(i+1)}.csv', newline='')
17         as File:
18             reader = csv.reader(File)
19             for row in reader:
20                 if row[1] == 'Area':
21                     pass
22                 else:
23                     data.append(row[1])
24 print(f'Number of grains: {str(len(data))}')
25
26 #Calcula arreglos de área y diámetro
27 for value in data:
28     area.append(float(value))
29 for value in area:
30     diameter.append(2 * np.sqrt(value / np.pi))
31
32 #Calcula promedio y desviación estándar en función del número de granos
33     contados
34 n = []
35 mean_n = []
36 std_n = []
37 for i in range(0, len(diameter)):

```

```

35     n.append(np.float(i) + 1)
36     selection = np.random.choice(diameter, int(n[-1]))
37     mean_n.append(np.mean(selection))
38     std_n.append(np.std(selection))
39
40 #Grafica promedio y desviación estándar en función del número de granos
    contados
41 plt.figure(1, figsize=(12, 8))
42 plt.plot(n, mean_n, color='xkcd:sea blue', lw=2, label='Tamaño de grano
    promedio')
43 plt.plot(n, std_n, color='xkcd:dark magenta', lw=2, label='Desviación está
    ndar')
44 plt.xlabel('Número de granos contados')
45 plt.ylabel('(nm)')
46 plt.legend(loc='best', fontsize=18)
47 plt.savefig(f'{sample}_count.png', bbox_inches='tight')
48 plt.show()

```

### B.3. Resistividad en función de la temperatura

El siguiente código, llamado `RvsT.py`, permite al usuario calcular la resistencia y resistividad de una o varias muestras en función de la temperatura. Además, grafica valores puntuales de resistencia y resistividad en función del tamaño de grano, para una temperatura dada. El valor de espesor de la muestra, necesario para el cálculo de resistividad, es obtenido desde el archivo `Resumen Muestras.xlsx` que contiene un resumen de datos de todas las muestras fabricadas. Notar que en caso de que no exista una medición de espesor asociada a la muestra, el programa le asigna el valor nominal de 57.24 nm.

Este código solicita al usuario dos tipos de *inputs*. En primer lugar, evidentemente necesita el nombre de las muestras a considerar, que pueden ser tantas como se deseen. Luego, solicita las temperaturas a las cuales se desea graficar la resistencia y la resistividad en función del tamaño de grano.

```

1 import numpy as np
2 import csv
3 import openpyxl
4 import matplotlib.pyplot as plt
5 plt.rcParams.update({'font.size': 30})
6
7 abs_path = REDACTED #Tipo string; es el directorio de la carpeta que
    contiene el archivo de resumen de las muestras y las carpetas que
    contienen los archivos de medición de resistividad
8 samples = []
9 while True:
10     x = input('Sample (if no more samples to add, write "done"): ')
11     samples.append(x)
12     if x == 'done':
13         samples.remove('done')
14         break
15 temperatures = []
16 while True:
17     x = input('Temperature (K) (if no more temperatures to add, write "
    done"): ')

```

```

18     temperatures.append(x)
19     if x == 'done':
20         temperatures.remove('done')
21         break
22
23 #Extrae datos de transporte y tamaño, calcula la resistividad
24 T = []
25 R = []
26 rho = []
27 D = []
28 t = []
29 factor = 1e9 #para que rho aparezca en nano0hm*metro
30 for i in range(0, len(samples)): #para cada muestra
31     data = np.loadtxt(f'{abs_path}\\Transporte\\{samples[i]}\\Resistividad
32     \\RT{samples[i]}.dat', dtype=str)
33     n = len(data[0, :])
34     for j in range(0, n): #recorre las columnas de datos buscando T y R
35         if data[0, j] == 'T_C_(K)_:
36             T.append(data[1:, j].astype(np.float))
37         if data[0, j] == 'R_nv':
38             R.append(data[1:, j].astype(np.float))
39     book = openpyxl.load_workbook(f'{abs_path}\\Resumen Muestras.xlsx')
40     sheet = book.active
41     for row in sheet:
42         if row[0].value == samples[i]: #busca los datos de tamaño de grano
43             y espesor
44             D.append(float(row[9].value)) #tamaño de grano en nanometros
45             if row[12].value == None:
46                 t.append(57.24e-9)
47             else:
48                 t.append(float(row[12].value)*10**(-9)) #espesor en metros
49             else:
50                 pass
51     rho.append(((R[-1] * 0.001 * t[-1] * factor) / 0.002)) #calcula rho
52     con el último R agregado
53
54 #Encuentra resistividad exacta para la temperatura más cercana a la
55 solicitada
56 index = []
57 for k in range(0, len(temperatures)):
58     index.append(np.zeros(len(samples)))
59 for k in range(0, len(temperatures)): #para cada temperatura indicada
60     for i in range(0, len(T)): #para cada muestra
61         error = 1e3
62         for j in range(0, len(T[i])): #recorre la temperatura en una
63             muestra
64                 if abs(T[i][j] - float(temperatures[k])) < error:
65                     index[k][i] = j #guarda el índice donde está el rho
66             solicitado
67                 error = np.absolute(T[i][j] - float(temperatures[k])) #
68             redefine el error
69                 else:
70                     pass
71
72 T2 = []
73 Rho2 = []
74 R2 = []

```

```

67 for k in range(0, len(temperatures)):
68     T2.append(np.zeros(len(samples)))
69     Rho2.append(np.zeros(len(samples)))
70     R2.append(np.zeros(len(samples)))
71
72 for k in range(0, len(temperatures)):
73     for i in range(0, len(samples)):
74         T2[k][i] = T[i][int(index[k][i])]
75         Rho2[k][i] = rho[i][int(index[k][i])]
76         R2[k][i] = R[i][int(index[k][i])]
77
78 print(T2)
79 print(Rho2)
80 print(R2)
81
82 #Grafica R vs T para todos los tamaños de grano
83 lines = ['-.-', '--', '-.', ':', '-']
84 plt.figure(figsize=(12, 8))
85 for i in range(0, len(R)):
86     plt.plot(T[i], R[i], linewidth=2, ls=lines[i], label=f'D = {D[i]} nm')
87 plt.xlabel('Temperatura (K)')
88 plt.ylabel('Resistencia ( $\Omega$ )')
89 plt.legend(loc='best', fontsize=14)
90 plt.savefig(f'{abs_path}\\Transporte\\RvsD.png', bbox_inches='tight')
91 plt.show()
92
93 #Grafica Rho vs T para todos los tamaños de grano
94 plt.figure(figsize=(12, 8))
95 for i in range(0, len(rho)):
96     plt.plot(T[i], rho[i], linewidth=2, ls=lines[i], label=f'D = {D[i]} nm
97 ')
98 plt.xlabel('Temperatura (K)')
99 plt.ylabel('Resistividad ( $n\Omega \cdot m$ )')
100 plt.legend(loc='best', fontsize=14)
101 plt.savefig(f'{abs_path}\\Transporte\\RhovsD.png', bbox_inches='tight')
102 plt.show()
103
104 #Grafica Rho vs D a la temperatura solicitada
105 colors2 = ['xkcd:light blue', 'xkcd:light pink', 'r', 'g', 'b', 'k', 'c',
106 'y']
107 markers = ['d', 'o', 's', '*', '^', 'v', '<', '>']
108 plt.figure(figsize=(12, 8))
109 for i in range(0, len(temperatures)):
110     plt.plot(D, Rho2[i], ls='--', c='k', marker=markers[i], mfc=colors2[i],
111 mec='k', ms=20, label=f'{temperatures[i]} K')
112 plt.autoscale()
113 plt.xlabel('Tamaño de grano (nm)')
114 plt.ylabel('Resistividad ( $n\Omega \cdot m$ )')
115 plt.legend(loc='best')
116 plt.savefig(f'{abs_path}\\Transporte\\RhovsDvsT.png', bbox_inches='tight')
117 plt.show()
118
119 #Grafica R vs D a la temperatura solicitada
120 plt.figure(figsize=(12, 8))
121 for i in range(0, len(temperatures)):
122     plt.plot(D, R2[i], ls='--', c='k', marker=markers[i], mfc=colors2[i],

```

```

    mec='k', ms=20, label=f'{temperatures[i]} K')
120 plt.autoscale()
121 plt.xlabel('Tamaño de grano (nm)')
122 plt.ylabel('Resistencia ( $\Omega$ )')
123 plt.legend(loc='best')
124 plt.savefig(f'{abs_path}\\Transporte\\RvsDatvsT.png', bbox_inches='tight')
125 plt.show()

```

## B.4. Movilidad y constante de Hall

El siguiente código, llamado `Hall.py`, sirve para obtener los datos de tangente, movilidad y constante de Hall en función del campo magnético a partir de la medición de voltaje de Hall. Como se explicó en el Anexo A, se toman los datos de voltaje longitudinal desde la medición de magnetorresistencia para que así éstos incluyan el efecto del campo magnético. El código también realiza un ajuste simple a la curva de constante de Hall para encontrar su valor para alto campo magnético.

El programa guarda todos los datos de efecto Hall asociados a una muestra en el archivo `[nombre-muestra]_Todos.csv`, los que pueden ser posteriormente utilizados para graficar mediciones a varias temperaturas y realizar comparaciones.

```

1 import numpy as np
2 import csv
3 import openpyxl
4 import matplotlib.pyplot as plt
5 from scipy.optimize import curve_fit
6 plt.rcParams.update({'font.size': 30})
7
8 abs_path = REDACTED #Tipo string; es el directorio de la carpeta que
9                     #contiene el archivo de resumen de las muestras y las carpetas que
10                    #contienen los archivos de medición de efecto Hall
11 sample = input('Sample name: ')
12 temperatures = []
13 while True:
14     x = input('Temperature (if no more temperatures to add, write "done"): ')
15     temperatures.append(x)
16     if x == 'done':
17         temperatures.remove('done')
18         break
19
20 #Extrae datos de transporte en arreglo de arreglos
21 T_C = []
22 B_raw = []
23 VH_raw = []
24 for i in range(0, len(temperatures)):
25     data = np.loadtxt(f'{abs_path}\\Transporte\\{sample}\\Efecto Hall\\T{
26                     temperatures[i]}EH{sample}.dat', dtype=str)
27     n = len(data[0, :])
28     for j in range(0, n):
29         if data[0, j] == 'T_C_(K)_':
30             T_C.append(data[1:, j].astype(np.float))
31         if data[0, j] == 'V_nv':

```

```

29         VH_raw.append(data[1:, j].astype(np.float))
30         if data[0, j] == 'B_analog_(T)':
31             B_raw.append(data[1:, j].astype(np.float))
32
33 #Extrae voltaje longitudinal y resistencia de la medición de MR, en
    arreglo de arreglos
34 VL_raw = []
35 R_raw = []
36 B_MR = [] #este campo se usa para obtener la resistividad a campo cero
37 for i in range(0, len(temperatures)):
38     try:
39         data = np.loadtxt(f'{abs_path}\\Transporte\\{sample}\\
Magnetoresistencia\\T{temperatures[i]}MR{sample}.dat', dtype=str)
40         n = len(data[0, :])
41         for j in range(0, n):
42             if data[0, j] == 'V_nv':
43                 VL_raw.append(data[1:, j].astype(np.float))
44             if data[0, j] == 'R_nv':
45                 R_raw.append(data[1:, j].astype(np.float))
46             if data[0, j] == 'B_analog_(T)':
47                 B_MR.append(data[1:, j].astype(np.float))
48             else:
49                 pass
50     except OSError: #En caso de sólo tener la medición a 5K, ignorable
casi siempre
51         data = np.loadtxt(f'{abs_path}\\Transporte\\{sample}\\
Magnetoresistencia\\T5MR{sample}.dat', dtype=str)
52         n = len(data[0, :])
53         for j in range(0, n):
54             if data[0, j] == 'V_nv':
55                 VL_raw.append(data[1:, j].astype(np.float))
56             if data[0, j] == 'R_nv':
57                 R_raw.append(data[1:, j].astype(np.float))
58             if data[0, j] == 'B_analog_(T)':
59                 B_MR.append(data[1:, j].astype(np.float))
60             else:
61                 pass
62
63 #Encuentra los índices que limitan la porción de datos a utilizar
64 index1 = []
65 index2 = []
66 for i in range(0, len(temperatures)):
67     for j in range(0, len(B_raw[i])):
68         if B_raw[i][j] == 5:
69             index1.append(j)
70             break
71         else:
72             pass
73     for j in range(0, len(B_raw[i])):
74         if B_raw[i][j] == -5:
75             index2.append(j)
76             break
77         else:
78             pass
79
80 #Selecciona sólo la porción relevante de los datos

```

```

81 B = []
82 VH = []
83 VL = []
84 min_field = [] #en qué índice está el campo mínimo (cero) de MR
85 for i in range(0, len(temperatures)):
86     B.append(B_raw[i][index1[i]: index2[i]])
87     VH.append(VH_raw[i][index1[i]: index2[i]])
88     VL.append(VL_raw[i][index1[i]: index2[i]])
89     min_field.append(np.argmin(np.absolute(B_MR[i])))
90
91 #Calcula tangente (arreglo de arreglos) y movilidad de Hall (arreglo de
    valores)
92 tanH_raw = []
93 muH = np.zeros(len(temperatures))
94 offset = np.zeros(len(temperatures))
95 error = np.zeros(len(temperatures))
96 tanH = []
97 for i in range(0, len(temperatures)):
98     tanH_raw.append((VH[i] * 0.002) / (VL[i] * 0.001))
99     muH[i], offset[i] = np.polyfit(B[i], tanH_raw[i], deg=1)
100    error[i] = np.sum((np.polyval([muH[i], offset[i]], B[i]) - tanH_raw[i
    ])**2) #calcula error acumulado
101    tanH.append(tanH_raw[i] - offset[i]) #elimina el offset
102
103 #Calcula temperatura promedio de la medición
104 T_mean = []
105 T_std = []
106 for i in range(0, len(temperatures)):
107     T_mean.append(np.mean(T_C[i]))
108     T_std.append(np.std(T_C[i]))
109
110 #Extrae datos de tamaño
111 book = openpyxl.load_workbook(f'{abs_path}\\Resumen Muestras.xlsx')
112 sheet = book.active
113 for row in sheet:
114     if row[0].value == sample:
115         D = float(row[9].value) #en nanometros
116         if row[12].value == None:
117             thickness = 53e-9
118         else:
119             thickness = float(row[12].value)*10**(-9) #en metros
120     else:
121         pass
122
123 #Calcula resistividad y cambia escala de las unidades
124 rho = []
125 for i in range(0, len(temperatures)):
126     rho.append((R_raw[i][min_field[i]] * 0.001 * thickness) / 0.002)
127
128 #Calcula constante de Hall y encuentra ajuste
129 RH = []
130 RH_fit = [] #parámetros de ajuste
131 def f(x, a, b):
132     return a + (b / x)
133 for i in range(0, len(temperatures)):
134     RH.append(rho[i] * tanH[i] / B[i])

```



```

135     popt, pocv = curve_fit(f, B[i], RH[i])
136     RH_fit.append(popt)
137
138 #Guarda datos en .csv, acumula para todas las temperaturas deseadas
139 with open(f'{abs_path}\\Transporte\\{sample}\\Efecto Hall\\{sample}_Todos.
140 csv', 'w', newline='') as File:
141     writer = csv.writer(File)
142     for i in range(0, len(temperatures)):
143         writer.writerow(B[i])
144         writer.writerow(tanH[i])
145         writer.writerow([muH[i]])
146         writer.writerow([error[i]])
147         writer.writerow([T_mean[i], T_std[i]])
148         writer.writerow(RH[i])
149         writer.writerow(RH_fit[i])
150
151 #Grafica tangente de Hall vs B con movilidad de Hall en leyenda
152 for i in range(0, len(temperatures)):
153     plt.figure(i, figsize=(10, 7))
154     plt.plot(B[i], tanH[i], color='xkcd:coral', label='$\mu_H$ = '+format
155 (muH[i], 'E')+' T$^{-1}$')
156     plt.xlim(xmin=0)
157     plt.ylim(ymin=0)
158     plt.xlabel('Campo magnético (T)')
159     plt.ylabel('Tangente de Hall')
160     plt.legend(loc='best')
161     plt.savefig(f'{abs_path}\\Transporte\\{sample}\\T{temperatures[i]}_EH_
162 {sample}.png', bbox_inches='tight')
163     plt.show()
164
165 #Grafica constante de Hall vs B
166 for i in range(0, len(temperatures)):
167     plt.figure(figsize=(10, 7))
168     plt.plot(B[i], RH[i], color='xkcd:burnt sienna')
169     plt.xlim(xmin=0)
170     plt.ylim(ymin=0, ymax=3e-10)
171     plt.xlabel('Campo magnético (T)')
172     plt.ylabel('R_H$ (m$^3$/C)')
173     plt.savefig(f'{abs_path}\\Transporte\\{sample}\\T{temperatures[i]}_RH_
174 {sample}.png', bbox_inches='tight')
175     plt.show()
176
177 #Grafica constante de Hall normalizada vs B
178 RO = 0.54e-10 #constante de Hall del gas de electrones en cobre
179 for i in range(0, len(temperatures)):
180     plt.figure(figsize=(10, 7))
181     plt.plot(B[i], (RH[i] / RO), color='xkcd:purple blue')
182     plt.xlim(xmin=0)
183     plt.ylim(ymin=0, ymax=3)
184     plt.xlabel('Campo magnético (T)')
185     plt.ylabel('R_H$/R_0$')
186     plt.savefig(f'{abs_path}\\Transporte\\{sample}\\T{temperatures[i]}_
187 RH_RO_{sample}.png', bbox_inches='tight')
188     plt.show()

```

## B.5. Efecto Hall en función de la temperatura

El siguiente código, llamado HallvsT.py, permite trabajar los datos obtenidos y guardados mediante el código detallado en la Sección B.4. Este código se utiliza para representar gráficamente la movilidad de Hall, constante de Hall y factor de Hall o cociente de movilidades en función de la temperatura para una muestra en particular.

```
1 import numpy as np
2 import csv
3 import openpyxl
4 import matplotlib.pyplot as plt
5 plt.rcParams.update({'font.size': 30})
6
7 abs_path = REDACTED #Tipo string; es el directorio de la carpeta que
8 contiene el archivo de resumen de las muestras y las carpetas que
9 contienen los archivos de medición de efecto Hall
10 sample = input('Sample name: ')
11
12 #Extrae datos obtenidos de Hall.py para las temperaturas indicadas al
13 correr ese código
14 data = []
15 with open(f'{abs_path}\\Transporte\\{sample}\\Efecto Hall\\{sample}_Todos.
16 csv','r') as File:
17     reader = csv.reader(File)
18     for row in reader:
19         data.append(np.asarray(row))
20
21 #Ordena los datos en arreglos de arreglos
22 B = [data[i].astype(np.float) for i in range(0, len(data), 7)]
23 tanH = [data[i].astype(np.float) for i in range(1, len(data), 7)]
24 muH = [data[i][0].astype(np.float) for i in range(2, len(data), 7)]
25 T = [data[i][0].astype(np.float) for i in range(4, len(data), 7)]
26 RH = [data[i].astype(np.float) for i in range(5, len(data), 7)]
27 RHF = [data[i][0].astype(np.float) for i in range(6, len(data), 7)]
28
29 #Extrae datos de tamaño
30 book = openpyxl.load_workbook(f'{abs_path}\\Resumen Muestras.xlsx')
31 sheet = book.active
32 for row in sheet:
33     if row[0].value == sample:
34         D = float(row[9].value)
35     else:
36         pass
37
38 #Grafica tangente de Hall vs B con movilidad de Hall y temperatura en
39 leyenda
40 colors = ['xkcd:light red', 'xkcd:light orange', 'xkcd:pale yellow', 'xkcd
41 :seafoam', 'xkcd:sky blue', 'xkcd:pale purple']
42 plt.figure(1, figsize=(12, 8))
43 for i in range(0, len(B)):
44     plt.plot(B[i], tanH[i], color=colors[i], label=f'T = {round(T[i], 1)}
45 K,  $\mu_H$  = '+np.format_float_scientific(muH[i], precision=3)+' T$
46 ~{-1}$')
47 plt.ticklabel_format(axis='y', style='sci', scilimits=(0, 0))
48 plt.xlim(xmin=0)
49 plt.ylim(ymin=0)
```

```

42 plt.xlabel('Campo magnético (T)')
43 plt.ylabel('Tangente de Hall')
44 plt.legend(loc='best', fontsize=18)
45 plt.savefig(f'{abs_path}\\Transporte\\{sample}\\EHvsT_{sample}.png',
    bbox_inches='tight')
46
47 #Grafica movilidad de Hall vs T con tamaño de grano en leyenda
48 if sample == 'ED05':
49     mymarker = 's'
50     mycolor = 'xkcd:light green'
51 if sample == 'ED07':
52     mymarker = 'd'
53     mycolor = 'xkcd:sky blue'
54 if sample == 'ED08':
55     mymarker = '*'
56     mycolor = 'xkcd:lavender'
57 if sample == 'ED10':
58     mymarker = '^'
59     mycolor = 'xkcd:pale yellow'
60 if sample == 'ED11':
61     mymarker = 'o'
62     mycolor = 'xkcd:light red'
63 plt.figure(2, figsize=(12, 8))
64 plt.plot(T, muH, ls='--', c='k', marker=mymarker, mfc=mycolor, mec='k', ms
    =30)
65 plt.ticklabel_format(axis='y', style='sci', scilimits=(0, 0))
66 plt.xlabel('Temperatura (K)')
67 plt.ylabel('Movilidad de Hall (T-1)')
68 plt.savefig(f'{abs_path}\\Transporte\\{sample}\\muvsT_{sample}.png',
    bbox_inches='tight')
69 plt.show()
70
71 #Grafica constante de Hall vs B con temperatura en leyenda
72 plt.figure(3, figsize=(12, 8))
73 for i in range(0, len(B)):
74     plt.plot(B[i], RH[i], color=colors[i], label=f'T = {round(T[i], 1)} K'
    )
75 plt.xlim(xmin=0, xmax=5)
76 plt.ylim(ymin=0.6e-10, ymax=1.4e-10)
77 plt.xlabel('Campo magnético (T)')
78 plt.ylabel('RH (m3/C)')
79 plt.legend(loc='best', fontsize=18)
80 plt.savefig(f'{abs_path}\\Transporte\\{sample}\\RHvsT_{sample}.png',
    bbox_inches='tight')
81 plt.show()
82
83 #Grafica factor de Hall vs B con temperatura en leyenda
84 RO = 0.54e-10
85 plt.figure(4, figsize=(12, 8))
86 for i in range(0, len(B)):
87     plt.plot(B[i], (RH[i] / RO), color=colors[i], label=f'T = {round(T[i],
    1)} K')
88 plt.xlim(xmin=0, xmax=5)
89 plt.ylim(ymin=1.5, ymax=2.5)
90 plt.xlabel('Campo magnético (T)')
91 plt.ylabel('Factor de Hall')

```

```

92 plt.legend(loc='best', fontsize=18)
93 plt.savefig(f'{abs_path}\\Transporte\\{sample}\\RH_R0_vsT_{sample}.png',
    bbox_inches='tight')
94 plt.show()

```

## B.6. Efecto Hall en función del tamaño de grano

El siguiente código se denomina HallvsD.py y permite graficar la movilidad de Hall en función de la temperatura para varias muestras a elección del usuario. En particular, permite observar el efecto de la temperatura y del tamaño de grano a la vez, para así obtener conclusiones respecto de la competencia entre los mecanismos de colisión asociados.

```

1 import numpy as np
2 import csv
3 import openpyxl
4 import matplotlib.pyplot as plt
5 plt.rcParams.update({'font.size': 30})
6
7 abs_path = REDACTED #Tipo string; es el directorio de la carpeta que
    contiene el archivo de resumen de las muestras y las carpetas que
    contienen los archivos de medición de efecto Hall
8 samples = []
9 while True:
10     x = input('Sample (if no more samples to add, write "done"): ')
11     samples.append(x)
12     if x == 'done':
13         samples.remove('done')
14         break
15
16 #Extrae datos obtenidos de Hall.py para las muestras indicadas
17 T = []
18 D = []
19 muH = []
20 RHF = []
21 for i in range(0, len(samples)):
22     data = []
23     with open(f'{abs_path}\\Transporte\\{samples[i]}\\Efecto Hall\\{
    samples[i]}_Todos.csv', 'r') as File:
24         reader = csv.reader(File)
25         for row in reader:
26             data.append(np.asarray(row))
27     T.append([data[i][0].astype(np.float) for i in range(4, len(data), 7)
    ])
28     muH.append([data[i][0].astype(np.float) for i in range(2, len(data),
    7)])
29     RHF.append([data[i][0].astype(np.float) for i in range(6, len(data),
    7)])
30     book = openpyxl.load_workbook(f'{abs_path}\\Resumen Muestras.xlsx')
31     sheet = book.active
32     for row in sheet:
33         if row[0].value == samples[i]:
34             D.append(float(row[9].value))
35         else:
36             pass

```

```

37
38 #Grafica movilidad de Hall vs T para las muestras indicadas
39 markers = ['o', '^', 's', 'd', '*']
40 colors = ['xkcd:light red', 'xkcd:pale yellow', 'xkcd:light green', 'xkcd:
    sky blue', 'xkcd:lavender']
41 plt.figure(1, figsize=(12, 8))
42 for i in range(0, len(muH)):
43     plt.plot(T[i], muH[i], ls='--', c='k', marker=markers[i], mfc=colors[i]
44             ], mec='k', ms=12, label=f'D = {D[i]} nm')
45 plt.ticklabel_format(axis='y', style='sci', scilimits=(0, 0))
46 plt.xlabel('Temperatura (K)')
47 plt.ylabel('Movilidad de Hall (T$^{-1}$)')
48 plt.legend(loc='best', fontsize=18)
49 plt.savefig(f'{abs_path}\\Transporte\\EHvsD.png', bbox_inches='tight')
plt.show()

```

## B.7. Efecto Hall a una temperatura específica

El código que se muestra a continuación, llamado HallvsDatT.py, permite graficar datos de efecto Hall en función del tamaño de grano para una temperatura determinada. Este código es el que podría entregar mayores evidencias de efectos de tamaño.

```

1 import numpy as np
2 import csv
3 import openpyxl
4 import matplotlib.pyplot as plt
5 plt.rcParams.update({'font.size': 30})
6
7 abs_path = REDACTED #Tipo string; es el directorio de la carpeta que
    contiene el archivo de resumen de las muestras y las carpetas que
    contienen los archivos de medición de efecto Hall
8 samples = []
9 while True:
10     x = input('Sample (if no more samples to add, write "done"): ')
11     samples.append(x)
12     if x == 'done':
13         samples.remove('done')
14         break
15 temperature = input('Temperature: ')
16 field = input('Field: ')
17
18 #Extrae datos obtenidos de Hall.py para las muestras indicadas a la
    temperatura indicada
19 T = []
20 D = []
21 muH = []
22 B = []
23 tanH = []
24 RH = []
25 RHF = []
26 for i in range(0, len(samples)):
27     data = []
28     with open(f'{abs_path}\\Transporte\\{samples[i]}\\Efecto Hall\\{
29             samples[i]}_Todos.csv', 'r') as File:
30         reader = csv.reader(File)

```

```

30     for row in reader:
31         data.append(np.asarray(row))
32     for j in range(4, 50, 5): #Busca dónde están los datos asociados a la
temperatura indicada
33         try:
34             delta = np.absolute(np.float(temperature) - data[j][0].astype(
np.float))
35             if delta < 2.0:
36                 good_row = j #fila de la temperatura
37                 break
38             else:
39                 pass
40         except IndexError:
41             break
42     T.append(data[good_row][0].astype(np.float))
43     muH.append(data[good_row - 2][0].astype(np.float))
44     B.append(data[good_row - 4].astype(np.float))
45     tanH.append(data[good_row - 3].astype(np.float))
46     RH.append(data[good_row + 1].astype(np.float))
47     RHF.append(data[good_row + 2][0].astype(np.float))
48     book = openpyxl.load_workbook(f'{abs_path}\\Resumen Muestras.xlsx')
49     sheet = book.active
50     for row in sheet:
51         if row[0].value == samples[i]:
52             D.append(float(row[9].value))
53         else:
54             pass
55
56 #Realiza ajuste lineal de los datos
57 [b, a] = np.polyfit(D, muH, deg=1)
58 d_fit = np.linspace(7, 37, 1000)
59 mu_fit = b * d_fit + a
60
61 #Encuentra el índice en el cual se alcanza el campo solicitado
62 field_index = []
63 for i in range(0, len(samples)):
64     for j in range(0, len(B[i])):
65         delta = np.absolute(np.float(field) - B[i][j])
66         if delta < 1e-2:
67             field_index.append(int(j))
68             break
69         else:
70             pass
71
72 #Encuentra el valor de la constante de Hall para el campo solicitado
73 RH_field = []
74 for i in range(0, len(samples)):
75     RH_field.append(RH[i][field_index[i]])
76
77 #Grafica tangente de Hall vs B para varios tamaños de grano
78 colors = ['xkcd:hot pink', 'xkcd:green', 'xkcd:gold', 'xkcd:periwinkle', '
xkcd:salmon']
79 styles = ['solid', 'dashed', 'dotted', 'dashdot', 'dashed']
80 plt.figure(1, figsize=(12, 8))
81 for i in range(0, len(samples)):

```

```

82     plt.plot(B[i], tanH[i], lw=2, ls=styles[i], color=colors[i], label=f'D
      = {D[i]} nm, T = {round(T[i], 1)} K')
83 plt.xlim(xmin=0, xmax=5)
84 plt.ylim(ymin=0)
85 plt.xlabel('Campo magnético (T)')
86 plt.ylabel('Tangente de Hall')
87 plt.legend(loc='best', fontsize=18)
88 plt.savefig(f'{abs_path}\\Transporte\\EHat{temperature}.png', bbox_inches=
      'tight')
89 plt.show()
90
91 #Grafica movilidad de Hall vs D con ajuste
92 plt.figure(2, figsize=(12, 8))
93 plt.plot(D, muH, ls='None', marker='d', mfc='xkcd:pinkish', mec='k', ms
      =20, label='Datos')
94 plt.plot(d_fit, mu_fit, 'k', ls='--', linewidth=1, label='Ajuste lineal')
95 plt.ticklabel_format(axis='y', style='sci', scilimits=(0, 0))
96 plt.xlabel('Tamaño de grano (nm)')
97 plt.ylabel('Movilidad de Hall (T-1)')
98 plt.legend(loc='best', fontsize=18)
99 plt.savefig(f'{abs_path}\\Transporte\\EHvsDat{temperature}.png',
      bbox_inches='tight')
100 plt.show()
101
102 #Grafica constante de Hall vs B para varios tamaños de grano
103 plt.figure(3, figsize=(12, 8))
104 for i in range(0, len(samples)):
105     plt.plot(B[i], RH[i], color=colors[i], label=f'D = {D[i]} nm')
106 plt.xlim(xmin=0, xmax=5)
107 plt.ylim(ymin=0.3e-10, ymax=1.7e-10)
108 plt.xlabel('Campo magnético (T)')
109 plt.ylabel('RH (m3/C)')
110 plt.legend(loc='best', fontsize=18)
111 plt.savefig(f'{abs_path}\\Transporte\\RHat{temperature}.png', bbox_inches=
      'tight')
112 plt.show()
113
114 #Grafica factor de Hall vs B para varios tamaños de grano
115 R0 = 0.55e-10
116 plt.figure(4, figsize=(12, 8))
117 for i in range(0, len(samples)):
118     plt.plot(B[i], RH[i]/R0, color=colors[i], label=f'D = {D[i]} nm')
119 plt.xlim(xmin=0, xmax=5)
120 plt.ylim(ymin=0, ymax=3.5)
121 plt.xlabel('Campo magnético (T)')
122 plt.ylabel('Factor de Hall')
123 plt.legend(loc='best', fontsize=18)
124 plt.savefig(f'{abs_path}\\Transporte\\RH_R0at{temperature}.png',
      bbox_inches='tight')
125 plt.show()

```

## B.8. Magnetorresistencia para una muestra y una temperatura

El nombre del siguiente código es MR.py. Este programa permite al usuario graficar la magnetorresistencia de una muestra a cualquiera de las temperaturas en que se haya medido. Luego de solicitar al usuario el nombre de la muestra y la temperatura, el programa accede al archivo T[temperatura]MR[nombre-muestra].dat asociado a dicha medición y extrae los datos necesarios. Dado que en este tipo de medición es común observar un *drift* de temperatura, el programa separa el barrido del campo magnético en tramos de modo de facilitar su visualización al generar el gráfico. Además, dado que la variación de resistencia con el campo magnético es muy pequeña, se aplica un filtro de ruido para suavizar las curvas.

Notar que para el cálculo de la magnetorresistencia la resistencia a campo magnético cero se toma arbitrariamente como el primer valor de la medición. Esto es porque el propósito de este código es solamente graficar los distintos tramos de la medición y evaluar de manera cualitativa los tramos definitivos a utilizar.

```
1 import numpy as np
2 import openpyxl
3 import csv
4 import matplotlib.pyplot as plt
5 from scipy import signal
6 plt.rcParams.update({'font.size': 30})
7
8 abs_path = REDACTED #Tipo string; es el directorio de la carpeta que
9 contiene el archivo de resumen de las muestras y las carpetas que
10 contienen los archivos de medición de MR
11
12 sample = input('Sample name: ')
13 temperature = input('Temperature (K): ')
14
15 #Extrae datos de transporte
16 data = np.loadtxt(f'{abs_path}\\Transporte\\{sample}\\Magnetorresistencia
17 \\T{temperature}MR{sample}.dat', dtype=str)
18 n = len(data[0, :])
19 for i in range(0, n):
20     if data[0, i] == 'T_C_(K)_:':
21         T_C = data[1:, i].astype(np.float)
22     if data[0, i] == 'R_nv':
23         R_nv = data[1:, i].astype(np.float)
24     if data[0, i] == 'B_analog_(T)':
25         B = data[1:, i].astype(np.float)
26
27 #Aplica filtro de ruido a R_nv
28 n = 10 #Fuerza del filtro
29 b = [1.0 / n] * n
30 a = 1
31 R_filt = signal.filtfilt(b, a, R_nv)
32
33 #Divide el campo magnético en tramos
34 B_cut = [] #será un arreglo de arreglos
35 MR = [] #será un arreglo de arreglos
36 RO = R_filt[0] #provisoria, sólo para efectos de cálculo
37
38 #Tramo 1: de 0 a 5 Tesla
```



```

35 temp = []
36 for i in range(0, len(B)):
37     if B[i] != 5:
38         temp.append(B[i])
39     else:
40         break
41 B_cut.append(temp)
42 m1 = len(temp) #índice que indica dónde hay que cortar
43 temp = []
44 for i in range(0, m1):
45     temp.append(100 * (R_filt[i] - R0) / R0)
46 MR.append(temp)
47
48 #Tramo 2: de 5 a 0 Tesla
49 temp = []
50 for i in range(m1, len(B)):
51     if B[i] > 0:
52         temp.append(B[i])
53     else:
54         break
55 B_cut.append(temp)
56 m2 = len(temp) + m1
57 temp = []
58 for i in range(m1, m2):
59     temp.append(100 * (R_filt[i] - R0) / R0)
60 MR.append(temp)
61
62 #Tramo 3: de 0 a -5 Tesla
63 temp = []
64 for i in range(m2, len(B)):
65     if B[i] != -5:
66         temp.append(B[i])
67     else:
68         break
69 B_cut.append(temp)
70 m3 = len(temp) + m2
71 temp = []
72 for i in range(m2, m3):
73     temp.append(100 * (R_filt[i] - R0) / R0)
74 MR.append(temp)
75
76 #Tramo 4: de -5 a 0 Tesla
77 temp = []
78 for i in range(m3, len(B)):
79     if B[i] < 0:
80         temp.append(B[i])
81     else:
82         break
83 B_cut.append(temp)
84 m4 = len(temp) + m3
85 temp = []
86 for i in range(m3, m4):
87     temp.append(100 * (R_filt[i] - R0) / R0)
88 MR.append(temp)
89
90 #Tramo 5: de 0 a 5 Tesla

```

```

91 temp = []
92 for i in range(m4, len(B)):
93     if B[i] != 5:
94         temp.append(B[i])
95     else:
96         break
97 B_cut.append(temp)
98 m5 = len(temp) + m4
99 temp = []
100 for i in range(m4, m5):
101     temp.append(100 * (R_filt[i] - R0) / R0)
102 MR.append(temp)
103
104 #Tramo 6: de 5 a 0 Tesla
105 temp = []
106 for i in range(m5, len(B)):
107     if B[i] > 0:
108         temp.append(B[i])
109     else:
110         break
111 B_cut.append(temp)
112 m6 = len(temp) + m5
113 temp = []
114 for i in range(m5, m6):
115     temp.append(100 * (R_filt[i] - R0) / R0)
116 MR.append(temp)
117
118 #Tramo 7: de 0 a -5 Tesla, sólo en algunas mediciones
119 temp = []
120 try:
121     for i in range(m6, len(B)):
122         if B[i] != -5:
123             temp.append(B[i])
124         else:
125             break
126     B_cut.append(temp)
127     m7 = len(temp) + m6
128     temp = []
129     for i in range(m6, m7):
130         temp.append(100 * (R_filt[i] - R0) / R0)
131     MR.append(temp)
132 except IndexError:
133     pass
134
135 #Tramo 8: de -5 a 0 Tesla, sólo en algunas mediciones
136 temp = []
137 try:
138     for i in range(m7, len(B)):
139         if B[i] < 0:
140             temp.append(B[i])
141         else:
142             break
143     B_cut.append(temp)
144     temp = []
145     for i in range(m7, len(B)):
146         temp.append(100 * (R_filt[i] - R0) / R0)

```

```

147     MR.append(temp)
148 except IndexError:
149     pass
150
151 #Calcula temperatura promedio y desviación
152 T_mean = np.mean(T_C)
153 T_std = np.std(T_C)
154
155 #Guarda los tramos de B y R separadamente en un archivo .csv
156 with open(f'{abs_path}\\Transporte\\{sample}\\Magnetorresistencia\\T{
    temperature}_{sample}_Tramos.csv', 'w', newline='') as File:
157     writer = csv.writer(File)
158     for element in B_cut:
159         writer.writerow(element)
160     writer.writerow(R_filt[0:m1])
161     writer.writerow(R_filt[m1:m2])
162     writer.writerow(R_filt[m2:m3])
163     writer.writerow(R_filt[m3:m4])
164     writer.writerow(R_filt[m4:m5])
165     writer.writerow(R_filt[m5:m6])
166     try:
167         writer.writerow(R_filt[m6:m7])
168         writer.writerow(R_filt[m7:len(R_filt)])
169     except IndexError:
170         pass
171     writer.writerow([T_mean, T_std])
172
173 #Extrae datos de tamaño
174 book = openpyxl.load_workbook(f'{abs_path}\\Resumen Muestras.xlsx')
175 sheet = book.active
176 for row in sheet:
177     if row[0].value == sample:
178         D = float(row[9].value)
179     else:
180         pass
181
182 #Grafica MR con tramos en distinto color para elegir el mejor par
183 plt.figure(figsize=(12, 8))
184 for i in range(0, len(B_cut)):
185     plt.plot(B_cut[i], MR[i], lw=1, label=f'Corte {i+1}')
186 plt.xlabel('Campo magnético (T)')
187 plt.ylabel('M.R. (%)')
188 plt.legend(loc='best', fontsize=18)
189 plt.savefig(f'{abs_path}\\Transporte\\{sample}\\T{temperature}_MR_{sample}
    }.png', bbox_inches='tight')
190 plt.show()

```

## B.9. Magnetorresistencia en función de la temperatura

El siguiente código se llama MRvsT.py y permite visualizar la magnetorresistencia de una misma muestra a una o varias temperaturas a elección del usuario. El programa requiere previamente que el usuario haya seleccionado los tramos a utilizar en cada temperatura, esto mediante el archivo Tramos\_[nombre-muestra].txt.

Notar que este programa sí obtiene de manera precisa el valor de la resistencia a campo cero calculándolo individualmente para cada medición a distinta temperatura.

```

1 import numpy as np
2 import csv
3 import openpyxl
4 import matplotlib.pyplot as plt
5 plt.rcParams.update({'font.size': 30})
6
7 abs_path = REDACTED #Tipo string; es el directorio de la carpeta que
8 contiene el archivo de resumen de las muestras y las carpetas que
9 contienen los archivos de medición de MR
10 sample = input('Sample name: ')
11 temperatures = []
12 while True:
13     x = input('Temperature (if no more temperatures to add, write "done"):
14     ')
15     temperatures.append(x)
16     if x == 'done':
17         temperatures.remove('done')
18         break
19
20 #Extrae datos de los tramos a utilizar (seleccionados por el usuario)
21 t = []
22 selection = open(f'{abs_path}\\Transporte\\{sample}\\Magnetorresistencia\\
23 Tramos_{sample}.txt', newline='')
24 for value in selection:
25     t.append(value)
26
27 #Extrae datos de transporte obtenidos en MR.py
28 B = []
29 R = []
30 T = []
31 for i in range(0, len(temperatures)):
32     data = []
33     try:
34         with open(f'{abs_path}\\Transporte\\{sample}\\Magnetorresistencia
35 \\T{temperatures[i]}_{sample}_Tramos.csv', 'r') as File:
36             reader = csv.reader(File)
37             for row in reader:
38                 data.append(row)
39                 half = int(((len(data) - 1) / 2) - 1) #busca dónde está la
40 separación entre B y R en el .csv
41                 index = int((float(temperatures[i]) / 5) - 1) #asocia la
42 temperatura con los tramos seleccionados en el .txt
43                 B.append([float(x) for x in data[int(t[index][0]) - 1]] + [float(x
44 ) for x in data[int(t[index][2]) - 1]])
45                 R.append([float(x) for x in data[half + int(t[index][0])]] + [
46 float(x) for x in data[half + int(t[index][2])]])
47                 T.append(float(data[-1][0]))
48     except FileNotFoundError:
49         pass
50
51 #Calcula MR a partir de R
52 min_index = []
53 for i in range(0, len(B)):
54     min_index.append(np.argmin(np.absolute(B[i]))) #índices de los campos

```

```

    mínimos para cada T
46 MR = []
47 for i in range(0, len(R)):
48     RO = R[i][min_index[i]]
49     MR.append([(100 * (value - RO) / RO) for value in R[i]])
50
51 #Extrae datos de tamaño
52 book = openpyxl.load_workbook(f'{abs_path}\\Resumen Muestras.xlsx')
53 sheet = book.active
54 for row in sheet:
55     if row[0].value == sample:
56         D = float(row[9].value)
57     else:
58         pass
59
60 #Grafica MR para las temperaturas indicadas
61 plt.figure(figsize=(12, 8))
62 for i in range(0, len(B)):
63     plt.plot(B[i], MR[i], lw=1, label=f'T = {round(T[i], 1)} K')
64 plt.ticklabel_format(axis='y', style='sci', scilimits=(0, 0))
65 plt.xlabel('Campo magnético (T)')
66 plt.ylabel('M.R. (%)')
67 plt.legend(loc='best', fontsize=18)
68 plt.savefig(f'{abs_path}\\Transporte\\{sample}\\MRvsT_{sample}.png',
69             bbox_inches='tight')
70 plt.show()

```

## B.10. Magnetorresistencia en función del tamaño de grano

El siguiente código se llama MRvsD.py y su objetivo es ilustrar cómo cambia la magnetorresistencia para distintas muestras a una misma temperatura. Puede ser ejecutado múltiples veces para así obtener varios gráficos. Este código al igual que el anterior, también obtiene de manera precisa el valor de la resistencia a campo cero calculándolo individualmente para cada muestra.

```

1 import numpy as np
2 import csv
3 import openpyxl
4 import matplotlib.pyplot as plt
5 plt.rcParams.update({'font.size': 30})
6
7 abs_path = REDACTED #Tipo string; es el directorio de la carpeta que
8                     #contiene el archivo de resumen de las muestras y las carpetas que
9                     #contienen los archivos de medición de MR
10 samples = []
11 while True:
12     x = input('Sample (if no more samples to add, write "done"): ')
13     samples.append(x)
14     if x == 'done':
15         samples.remove('done')
16         break
17 temperature = input('Temperature (K): ')
18
19 #Extrae datos de transporte para cada muestra

```

```

18 B = []
19 R = []
20 T = []
21 D = []
22 for i in range(0, len(samples)):
23     t = [] #Extrae tramos a utilizar
24     selection = open(f'{abs_path}\\Transporte\\{samples[i]}\\
Magnetorresistencia\\Tamos_{samples[i]}.txt', newline='')
25     for value in selection:
26         t.append(value)
27     data = []
28     try: #Extrae los datos de los tramos indicados
29         with open(f'{abs_path}\\Transporte\\{samples[i]}\\
Magnetorresistencia\\T{temperature}_{samples[i]}_Tamos.csv', 'r') as
File:
30             reader = csv.reader(File)
31             for row in reader:
32                 data.append(row)
33             half = int(((len(data) - 1) / 2) - 1)
34             index = int((float(temperature) / 5) - 1)
35             B.append([float(x) for x in data[int(t[index][0]) - 1]] + [float(x)
) for x in data[int(t[index][2]) - 1]])
36             R.append([float(x) for x in data[half + int(t[index][0])] + [
float(x) for x in data[half + int(t[index][2])]])
37             T.append(float(data[-1][0]))
38         except FileNotFoundError:
39             pass
40         book = openpyxl.load_workbook(f'{abs_path}\\Resumen Muestras.xlsx')
41         sheet = book.active
42         for row in sheet:
43             if row[0].value == samples[i]:
44                 D.append(float(row[9].value))
45             else:
46                 pass
47
48 #Calcula MR a partir de R
49 min_index = []
50 for i in range(0, len(B)):
51     min_index.append(np.argmin(np.absolute(B[i]))) #índices de los campos
mínimos para cada muestra
52 MR = []
53 for i in range(0, len(R)):
54     R0 = R[i][min_index[i]]
55     MR.append([(100 * (value - R0) / R0) for value in R[i]])
56
57 #Grafica MR para distintos tamaños de grano a la temperatura indicada
58 plt.figure(figsize=(10, 7))
59 for i in range(0, len(B)):
60     plt.plot(B[i], MR[i], lw=1, label=f'D = {D[i]} nm')
61 plt.ylim(ymin=-0.013, ymax=0.017)
62 plt.xlabel('Campo magnético (T)')
63 plt.ylabel('M.R. (%)')
64 plt.legend(loc='best', fontsize=18)
65 plt.savefig(f'{abs_path}\\Transporte\\MRvsD_T{temperature}.png',
bbox_inches='tight')
66 plt.show()

```

## B.11. Ajuste a la teoría de Hikami y obtención de longitud de coherencia de fase

El código listado a continuación, llamado `MRloc.py`, toma la medición de magnetorresistencia a una temperatura en específico y ajusta los datos a la teoría de Hikami. El código devuelve los parámetros correspondientes a la constante de normalización y la longitud de coherencia de fase que mejor ajustan a la teoría. El tramo de campo magnético utilizado en este trabajo es de  $-1$  T a  $1$  T, pero éste puede ser variado fácilmente por el usuario.

```
1 import numpy as np
2 import csv
3 import openpyxl
4 from scipy import constants as cts
5 from scipy import special as spc
6 from scipy.optimize import curve_fit
7 import matplotlib.pyplot as plt
8 plt.rcParams.update({'font.size': 30})
9
10 abs_path = REDACTED #Tipo string; es el directorio de la carpeta que
    contiene el archivo de resumen de las muestras y las carpetas que
    contienen los archivos de medición de MR
11 sample = input('Sample name: ')
12 temperature = input('Temperature (K): ')
13
14 #Extrae datos de los tramos a utilizar (seleccionados por el usuario)
15 t = []
16 selection = open(f'{abs_path}\\Transporte\\{sample}\\Magnetorresistencia\\
    Tramos_{sample}.txt', newline='')
17 for value in selection:
18     t.append(value)
19
20 #Extrae datos de transporte obtenidos en MR.py
21 data = []
22 try:
23     with open(f'{abs_path}\\Transporte\\{sample}\\Magnetorresistencia\\T{
    temperature}_{sample}_Tramos.csv', 'r') as File:
24         reader = csv.reader(File)
25         for row in reader:
26             data.append(row)
27         half = int(((len(data) - 1) / 2) - 1) #busca dónde está la separación
    entre B y R en el .csv
28         index = int((float(temperature) / 5) - 1) #asocia la temperatura con
    los tramos seleccionados en el .txt
29         B = [float(x) for x in data[int(t[index][0]) - 1]] + [float(x) for x
    in data[int(t[index][2]) - 1]]
30         R = [float(x) for x in data[half + int(t[index][0])]] + [float(x) for
    x in data[half + int(t[index][2])]]
31         T = float(data[-1][0])
32 except FileNotFoundError:
33     pass
34
35 #Extrae datos de tamaño
36 book = openpyxl.load_workbook(f'{abs_path}\\Resumen Muestras.xlsx')
37 sheet = book.active
38 for row in sheet:
```

```

39     if row[0].value == sample: #busca los datos de tamaño de grano y
        espesor
40         D = float(row[9].value) #tamaño de grano en nanometros
41         if row[12].value == None:
42             t = 57.24e-9
43         else:
44             t = float(row[12].value)*10**(-9) #espesor en metros
45     else:
46         pass
47
48 #Corta los datos en el rango |B| < 1 Tesla
49 for i in range(0, len(B)):
50     if np.absolute(B[i]) < 1:
51         corte1 = i
52         break
53     else:
54         pass
55 for i in range(corte1, len(B)):
56     if np.absolute(B[i]) > 1:
57         corte2 = i
58         break
59     else:
60         pass
61 Bcut = B[(corte1-1):(corte2+1)]
62 Rcut = R[(corte1-1):(corte2+1)]
63
64 #Calcula deltasigma a partir de R
65 rho = [(value * t * 0.001) / 0.002 for value in Rcut]
66 sigma = [(1 / value) for value in rho]
67 sigma0 = np.amin(sigma)
68 deltasigma = [(value - sigma0) for value in sigma]
69
70 #Ajusta los datos a la descripción teórica
71 def theory(x, alpha, lphi):
72     constant = - (alpha*cts.e**2 / (cts.h*np.pi))
73     N1 = [np.log(np.absolute(cts.hbar / (4*value*cts.e*lphi**2))) for
        value in x]
74     N2 = [spc.digamma(0.5 + np.absolute(cts.hbar / (4*value*cts.e*lphi**2)
        )) for value in x]
75     return (constant * np.subtract(N1, N2))
76 [alpha_adj, lphi_adj], pcov = curve_fit(theory, Bcut, deltasigma, p0=None)
77 L = lphi_adj * 10**9 #longitud de correlación en nanometros
78 print(f'Alpha = {alpha_adj}')
79 print(f'Phase coherence length = {round(L, 1)} nm')
80
81 #Grafica deltasigma y el ajuste
82 plt.figure(figsize=(12, 8))
83 plt.scatter(Bcut, deltasigma, s=55, c='xkcd:light blue', edgecolors='k',
        label='Datos')
84 plt.plot(Bcut, theory(Bcut, alpha_adj, lphi_adj), lw=1.5, ls='-', c='k',
        label=f'Ajuste para  $\ell_{\phi} = \{np.absolute(round(L, 1))\}$  nm')
85 plt.ticklabel_format(axis='y', style='sci', scilimits=(0, 0))
86 plt.xlabel('Campo magnético (T)')
87 plt.ylabel('$\Delta\sigma$ (S/m)')
88 plt.legend(loc='best', fontsize=18)

```



```
89 plt.savefig(f'{abs_path}\\Transporte\\{sample}\\T{temperature}_MRloc_{  
    sample}.png', bbox_inches='tight')  
90 plt.show()
```

# Anexo C

## Presentaciones relacionadas a esta tesis

1. **E. Díaz**, G. Herrera, C. Muñoz, G. Chaperón, J. Fernández, J. Rodríguez, S. Oyarzún y R. Muñoz (Diciembre 2019). *Hall effect and magnetoresistance in thin Cu films as a function of grain size*. Presentación de póster en The 9th International Conference on Low Dimensional Structures and Devices, Puerto Varas, Chile.
2. **E. Díaz**, G. Herrera, C. Muñoz, G. Chaperón, J. Fernández, J. Rodríguez, S. Oyarzún y R. Muñoz (Junio 2019). *Hall effect and magnetoresistance in thin Cu films with varying grain size*. Presentación de póster en el XIX Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados, Buenos Aires, Argentina.
3. **E. Díaz**, G. Herrera, C. Muñoz, G. Chaperón, J. Fernández, J. Rodríguez, S. Oyarzún y R. Muñoz (Enero 2019). *Measurement of the Hall effect in thin Cu films with varying grain size*. Presentación de póster en la X Escuela de Nanoestructuras, Valparaíso, Chile.
4. **E. Díaz**, G. Herrera, C. Muñoz, G. Chaperón, J. Fernández, J. Rodríguez, S. Oyarzún y R. Muñoz (Noviembre 2018). *Measurement of the Hall effect in thin Cu films with varying grain size*. Presentación de póster en el V Congreso Nacional de Nanotecnología, Pucón, Chile.
5. **E. Díaz**, G. Herrera, C. Muñoz, G. Chaperón, J. Fernández, J. Rodríguez, S. Oyarzún y R. Muñoz (Noviembre 2018). *Efecto Hall en películas delgadas de Cu en función del tamaño de grano*. Presentación oral en el XXI Simposio Chileno de Física, Antofagasta, Chile.

# Anexo D

## Publicaciones relacionadas con esta tesis

El manuscrito adjunto, escrito a partir de este trabajo de tesis, ha sido aceptado para ser publicado en *Scientific Reports*.<sup>†</sup> La publicación ha sido realizada en coautoría con Guillermo Herrera, Simón Oyarzún y Raúl Muñoz, cuyas contribuciones respectivas se detallan en la página 14 del manuscrito.

---

<sup>†</sup>Al 30 de agosto de 2021.

**Evidence of weak Anderson localization revealed by the resistivity, transverse magnetoresistance and Hall effect measured on thin Cu films deposited on mica.**

Eva Díaz<sup>1</sup>, Guillermo Herrera<sup>1+</sup>, Simón Oyarzún<sup>2</sup> and Raul C. Muñoz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile

Blanco Encalada 2008, Casilla 487-3

Santiago 8370449, Chile

<sup>2</sup>Departamento de Física, CEDENNA, Universidad de Santiago de Chile, USACH,

Av. Ecuador 3493, Santiago 9170124, Chile

**Abstract.** We report the resistivity of 5 Cu films approximately 65 nm thick, measured between 5 K and 290 K, and the transverse magnetoresistance and Hall effect measured at temperatures 5 K < T < 50 K. The mean grain diameters are  $D=(8.9, 9.8, 20.2, 31.5, 34.7)$  nm, respectively.

The magnetoresistance signal is positive in samples where  $D > L/2$  (where  $L=39$  nm is the electron mean free path in the bulk at room temperature), and negative in samples where  $D < L/2$ . The sample where  $D=20.2$  nm exhibits a negative magnetoresistance at  $B < 2$  Tesla and a positive magnetoresistance at  $B > 3$  Tesla. A negative magnetoresistance in Cu films has been considered evidence of charge transport involving weak Anderson localization. These experiments reveal that *electron scattering by disordered grain boundaries found along  $L$  leads to weak Anderson localization*, confirming the localization phenomenon predicted by the quantum theory of resistivity of nanometric metallic connectors. *Anderson localization becomes a severe obstacle for the successful development of the circuit miniaturization effort pursued by the electronic industry, for it leads to a steep rise in the resistivity of nanometric metallic connectors with decreasing wire dimensions ( $D < L/2$ ) employed in the design of Integrated Circuits.*

(Submitted to Scientific Reports)

## Introduction.

Gordon Moore, cofounder of INTEL, proposed several decades ago an empirical relation (intended to describe advances and the evolution of the circuit miniaturization effort pursued by the electronic industry at the time), that became known as “Moore’s law”. This “law” stated that the number of transistors per unit area contained in a Si wafer doubled approximately every 24 months. However, the resistivity of Cu interconnects has been observed to increase with shrinking dimensions. This fact prompted INTEL in 2016 to announce that “Moore’s law” is coming to a halt. Although the increase in resistivity with shrinking wire dimensions seems an accepted fact, the reasons why such an increase takes place remain unknown; this has become a major obstacle that must be overcome to warrant the success of the continuing effort of circuit miniaturization. According to the road map provided by the IDRS, interconnects are expected to reach widths on the range of 10 to 20 nm within the next decade [1]. Therefore, elucidating and understanding why such an increase takes place has become a central problem within the electronic industry.

We published the first quantum theory of resistivity of nanometric metallic structures arising from electron scattering by grain boundaries and by rough surfaces [2, 3], that allows an estimation of the resistivity of nanometric metallic wires of rectangular cross section in terms of the reflection coefficient  $R$  that describes electron scattering *from a single grain boundary*, and in terms of the statistical parameters that describe both the roughness of the surfaces limiting the wire as well as the positional disorder of the grain boundaries within the wire; these statistical parameters are directly measurable on the metallic specimen. This quantum theory (when applied to Cu wires of rectangular cross section)—employing no adjustable parameters—provides the first explanation for the increase in resistivity of about an order of magnitude with shrinking lateral dimensions measured in these wires at room temperature: *Such increase in resistivity is to be expected, for it arises from size effects* (from electron scattering by the rough surfaces limiting the wires as well as by electron scattering from disordered grain boundaries found along an electron mean free path in the bulk) [4].

A peculiar feature of this quantum theory, is that it predicts that when the mean grain diameter  $D$  characterizing the grain size distribution in the nanometric metallic connector is appreciably smaller than  $L(T)$ , the electron mean free path in the bulk at temperature  $T$ , then electron scattering by successive disordered grain boundaries found along a mean free path

becomes dominant, and contributes significantly to the increase in resistivity with shrinking wire dimensions, leading to weak Anderson localization. *A distinctive feature of weak Anderson localization is that it gives rise to a negative transverse magnetoresistance.*

In previous research work we measured the magnetoresistance as well as the Hall voltage and the Hall constant on a family of thin gold films deposited onto cleaved mica substrates [5-9]. Most of this work dealt with the magnetoresistance measured on gold films deposited onto mica substrates where the samples were made out of columnar grains extending from the top to the bottom surface of the film [5-9]; only in Ref. 10 we measured these transport coefficients (magnetoresistance and Hall voltage) in samples made out of both columnar grains as well as samples made out of grains whose typical diameter  $D$  was smaller than the film thickness  $t$ . The measurement of the Hall voltage in these gold films provides some strong empirical evidence that allows elucidating whether charge transport across the sample is controlled by electron-surface scattering (as indicated by a Hall mobility that increases linearly with film thickness  $t$  in samples made out of columnar grains), or by electron-grain boundary scattering (as indicated by a Hall mobility that increases linearly with the grain diameter  $D$  making up the samples when  $D < t$ ). The measurement of the Hall effect in gold samples made out of columnar grains, can also be used to measure nondestructively, the thickness  $t$  of the sample, by measuring its Hall voltage [7]. Based upon these results we decided to measure the Hall voltage, the transverse magnetoresistance and the Hall constant in thin Cu films deposited onto cleaved mica substrates varying the mean grain diameter  $D$  making up the samples. In this paper we report such measurements.

The content of the paper is organized as follows: In Section 2 we describe briefly the experimental method. In Section 3 we present the results regarding the resistivity of the samples measured between 5 K and 290 K, as well as the transverse magnetoresistance, the Hall voltage, the Hall mobility and the Hall constant measured between 5 K and 50 K. In Section 4 we present the theory used to describe the negative magnetoresistance, that has been considered the “fingerprint” of weak electron localization in thin films. In Section 5 we present a discussion of the results.

## **Experimental.**

The experimental set up used to prepare a family of Cu films approximately 65 nm thick evaporated onto cleaved mica substrates employing Cu 99.9999% pure as a starting material, using a UHV evaporation station, has been briefly described in Section 3 of Ref. 4, and is schematically

displayed in Figure 2 of Ref. 4. Changing the substrate temperature from  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  to some  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , we were able to control the mean grain diameter  $D$  making up the samples from some  $9\text{ nm}$  to about  $35\text{ nm}$ . Following results published by Zarate et al. [11], the Cu films were covered with a  $3\text{ nm}$  thick TiO film at room temperature to passivate the samples before transferring them to a cryostat, in order to perform transport measurements. The mask employed to evaporate the Cu films onto freshly cleaved mica, is displayed in Figure 1.

Transport measurements were performed by the four-probe method using a Mini Cryogen Free system from Cryogenic Ltd. We measured the temperature dependence of the resistivity for the entire set of samples between  $5\text{ K}$  and  $290\text{ K}$ , as well as the transverse magnetoresistance and the Hall effect between  $5\text{ K}$  and  $50\text{ K}$ , the results are reported below.

## Results.

We prepared a family of 5 Cu films deposited on mica, whose characteristics are displayed in Table 1.

### A. Temperature dependence of the resistivity.

The temperature dependence of the resistivity of different samples is displayed in Figure 2, and in the inset the resistivity of the samples measured at  $5\text{ K}$  and  $290\text{ K}$  is plotted as a function of the average grain size  $D$ .

### B. Transverse magnetoresistance.

Let us consider a film oriented along the  $(x, y)$  plane, with a magnetic field of strength  $B$  oriented along  $z$ . The magnetoresistance at temperature  $T$  is defined as the fractional change in resistivity  $\rho(B, T)$  induced by the presence of the magnetic field  $B$

$$\frac{\Delta\rho(B, T)}{\rho(0, T)} = \frac{\rho(B, T) - \rho(0, T)}{\rho(0, T)}$$

where  $\rho(B, T)$  is the resistivity measured at temperature  $T$  under an applied magnetic field of strength  $B$ .

The transverse magnetoresistance of the samples measured at  $5\text{ K}$  is displayed in Figure 3, and the magnetoresistance plotted as a function of temperature is displayed in Figure 4.

### C. Hall mobility.

Carriers moving under the presence of an electric field  $\vec{E}$  and a magnetic field  $\vec{B}$  experience a Lorentz force that results in an average velocity

$$\langle \vec{v} \rangle = \mu_D \vec{E} + \mu_D \mu_H \vec{E} \times \vec{B}$$

where  $\mu_D$  is the drift mobility and  $\mu_H$  is the Hall mobility. Under an applied electric field  $\vec{E}=(E_x, E_y, 0)$  and  $\vec{B}=(0, 0, B)$ , we have  $(\langle v_x \rangle, \langle v_y \rangle, \langle v_z \rangle) = (E_x + \mu_H E_y B, E_y - \mu_H E_x B, 0)$ . The Hall field  $E_H$  is defined as the transverse field needed to cancel out the transverse component of the drift velocity  $\langle v_y \rangle = 0$ ; it is given by  $E_H = \mu_H E_x B$ . The Hall tangent is defined by  $\tan \theta_H = \frac{E_H}{E_x} = \mu_H B$  and the Hall mobility is defined by  $\mu_H = \frac{\partial \tan \theta_H}{\partial B}$

The Hall tangent measured for the entire set of samples at 5 K is displayed in Figure 5, and in the inset the Hall mobility measured at 5 K is plotted as a function of the average grain diameter  $D$ . The temperature dependence of the Hall mobility of different samples is displayed in Figure 6.

#### D. Hall constant.

The Hall constant is defined as

$$R_H = \frac{E_H}{\sigma E_x B} = -\frac{1}{ne} \frac{\mu_H}{\mu_D} = \frac{R_0 \tan \theta_H}{\mu_D B} = \rho \mu_H = R_0 r$$

where  $R_0 = -\frac{1}{ne}$  represents the Hall constant corresponding to the electron gas in Cu;  $R_H/R_0$  is the normalized Hall constant. Here  $e$  is the electron charge,  $n$  the electron density, and  $r$  is the mobility ratio [ $r = \mu_H/\mu_D$ ]. The normalized Hall constant at 5 K plotted as a function of mean grain diameter  $D$  is displayed in Figure 7; in the inset we plot the magnetic field dependence of the normalized Hall constant measured at 5K. The temperature dependence of the normalized Hall constant is plotted in Figure 8.

#### Theory.

The theory of quantum corrections to the conductivity arising from the spin orbit interaction in a two-dimensional system containing a random potential leading to a negative magnetoresistance was developed in the early eighties [12, 13]. The theory has been applied to explain the negative magnetoresistance in thin Cu films reported by several authors [14-18].



The basic result is that obtained by Hikami, Larkin and Nagaoka (HLN) [12], where in absence of magnetic impurities and under a weak spin-orbit interaction, the magneto-conductivity  $\Delta\sigma_{\perp}$  is [eq. (18) in Ref. 12]

$$\Delta\sigma_{\perp} = -\frac{\alpha e^2}{2\pi^2\hbar} \left[ \ln\left(\frac{B\phi}{B}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{B\phi}{B}\right) \right] \quad (1)$$

Here  $B$  is the applied magnetic field,  $e$  the elementary electron charge,  $\alpha$  a scaling factor and  $\psi$  the digamma function. The characteristic magnetic field  $B_{\phi}$  is defined by  $B_{\phi} = \frac{\hbar}{4el_{\phi}^2}$ , where  $l_{\phi}$  corresponds to the phase coherence length.

### Discussion.

It seems interesting to note that when the mean grain diameter  $D$  decreases from 34.7 nm to 8.9 nm, the resistivity at 5 K increases by nearly one order of magnitude, and it increases monotonically with increasing temperature  $T$ . The Hall mobility  $\mu_H$  at 5 K also increases by nearly one order of magnitude with increasing  $D$  from 8.9 nm to 34.7 nm, and it decreases with increasing temperature. This is in sharp contrast to the normalized Hall constant  $R_H/R_0$  that exhibits a rather mild dependence both on  $T$  and on  $D$ , and turns out to be independent of the strength of the magnetic field  $B$ .

This sharp distinction between the grain size dependence of the resistivity and Hall mobility on the one hand, and the Hall constant on the other, is reminiscent of the classical theory of mobility developed in crystalline semiconductors characterized by a spherical Fermi surface, employing solutions of the Boltzmann Transport Equation within the relaxation time approximation  $\tau(\varepsilon)$ . The mobility ratio turns out to be  $r = \mu_H / \mu_D = \langle \tau(\varepsilon)^2 \rangle / \langle \tau(\varepsilon) \rangle^2$ , where the bracket indicates the average of the energy-dependent relaxation time  $\tau(\varepsilon)$  employing a weighting function involving the equilibrium electron distribution function  $f_0(\varepsilon)$  [7, 19].

If we were to apply these arguments to a metallic specimen endowed with a spherical Fermi surface (rather than to a semiconductor), since the carriers involved in charge transport are those located on the Fermi sphere, we would arrive at the conclusion that  $r = \langle \tau(\varepsilon)^2 \rangle / \langle \tau(\varepsilon) \rangle^2$ , hence  $r = 1$  and  $R_H = R_0$ . However, Cu is characterized by a Fermi surface that is not a perfect sphere, but consists instead of a sphere plus some necks that bulge out in the  $\langle 1,1,1 \rangle$ ,  $\langle -1,1,1 \rangle$ ,  $\langle 1,-1,1 \rangle$  and  $\langle 1,1,-1 \rangle$  directions. The experimental results displayed in Figures 7 and 8 indicate that the

normalized Hall constant is roughly independent of  $B$  and it exhibits a mild temperature dependence (within the range  $1 \text{ Tesla} < B < 5 \text{ Tesla}$ ,  $5 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$ ), despite the fact that the charge transport process involves several microscopic electron scattering mechanisms (some of which are temperature-dependent) that are characterized by quite different strengths on the different samples; this point will be revisited below.

However, the most interesting and intriguing result of measuring these magneto transport coefficients, is the remarkable change of sign of the magnetoresistance measured at 5 K displayed in Figure 3, that is positive for the samples made up of grains where the average diameter is  $D = 31.5 \text{ nm}$  and  $34.7 \text{ nm}$ , and is negative on the samples where  $D = 8.9 \text{ nm}$  and  $9.8 \text{ nm}$ . In the sample where  $D = 20.2 \text{ nm}$ , there is a mixed behavior, a magnetoresistance that is initially negative at small magnetic fields  $B < 2 \text{ T}$  and then becomes positive as the strength of the magnetic field grows larger than  $3 \text{ T}$ .

A positive magnetoresistance means that the resistivity increases upon the application of a magnetic field  $B$  perpendicular to the film. A negative magnetoresistance, however, means that *the resistivity decreases (and hence the conductivity increases) upon applying a magnetic field*. Such increase in conductivity has been considered a signature of (weak) Anderson localization, and arises when the destructive interference between the wave packets representing the charge carriers interacting with several disordered scattering centers is suppressed because the magnetic field induces a phase factor that *reduces the amount of destructive interference* between these two wave packets [one traveling in the forward and the other traveling in the backwards (reverse) order], hence *the conductivity increases* [12]. Reports of weak localization in thin Cu films have already been published [13-18]. Nevertheless, in the films reported in the present work, the negative magnetoresistance is attributed to electron scattering that becomes dominant as the average size  $D$  of the grains making up the sample becomes appreciably smaller than the electronic mean free path  $L$  in the bulk, say  $D < L/2$ .

We employed the HLN theory to describe the magneto conductivity curves at 5K by fitting equation (1) and using as free parameters the phase coherence length  $l_\phi$  and the scaling factor  $\alpha$ . In Figure 9 we display the magneto conductivity curves and the fits as a function of the applied magnetic field in the range from  $-1 \text{ T}$  to  $1 \text{ T}$ , obtaining  $l_\phi$  for the three samples where weak

localization is present. We observe a good agreement between the data and the fits, where the values obtained for  $l_\phi$  are larger than the film thickness, justifying the use of the 2D HLN model.

The new and perhaps the most interesting results reported here, can be summarized as follows: When the mean grain diameter  $D$  of grains making up the Cu films (approximately 65 nm thick, deposited onto cleaved mica substrates) decreases from 34.7 nm to 8.9 nm, then: (i) the resistivity measured at 5 K increases by nearly one order of magnitude; (ii) the Hall mobility at 5 K decreases by about one order of magnitude; (iii) the transverse magnetoresistance is positive when  $D > L/2$  but becomes negative when  $D < L/2$ . Here we have considered  $L = 39$  nm to be the electron mean free path set by electron-phonon scattering in a crystalline sample made out of ultra-pure Cu at room temperature. However  $L$  is temperature dependent, it will decrease at higher temperatures and will increase at lower temperatures, although at very low temperatures, such increase may be limited by the mean free path set by electron scattering by impurities/point defects (rather than by electron-phonon scattering) that might be present in a metallic specimen. The reason for choosing  $\frac{1}{2}$  as a multiplier of  $L$ , is because to give rise to localization (when electrons move across a set of disordered grain boundaries found within  $L$ ), it is required that the electron wave function traveling forwards in time must interfere with the electron wave function traveling backwards, such that the order in which the electron traverses the barriers is reversed; this phenomenon necessitates a minimum of 2 (or more) grain boundaries found within  $L$ . Therefore, *for such interference to take place, the carrier has to traverse at least 2 grain boundaries*. This argument seems consistent and coherent with the crossover, with the tendency of the magnetoresistance to decrease/increase as the strength of the magnetic field  $B$  is increased below/above 2.5 Tesla in the sample where  $D = 20.2$  nm displayed in Fig. 3.

We note that there are 2 theories available that describe the resistivity of thin metallic films that include the contribution to the resistivity arising from electron-grain boundary scattering: The classical theory of Mayadas and Shatzkes (MS, Ref. 20), and the quantum theory of resistivity contained in Refs. 2, 3. In the classical MS theory the current density is computed by calculating the average velocity of the carriers using an electron distribution function that is a solution of the Boltzmann Transport Equation, BTE. In the quantum theory, the conductivity is computed by calculating the velocity autocorrelation of the carriers as prescribed by Kubo's linear response

formalism, employing the Green's function describing the electrons gas confined within the metallic specimen.

In the classical MS theory, when the electric field is oriented along  $x$ , the grain boundaries are  $(y, z)$  planes located at positions  $x=x_n$  represented by a series of delta function potentials  $S\delta(x-x_n)$  of equal strength  $S$  that are, initially, equally spaced, that is  $x_n=nD$ . Compared to the potential describing the other electron scattering mechanisms that give rise to the resistivity of the bulk, the potential  $V(x)$  representing the series of grain boundaries may be considered as a perturbation. In fact, MS employed perturbation theory to calculate a first order correction to the energy of the electron gas, using plane waves to represent the electron wave function. The increase in resistivity (of about an order of magnitude) measured at 5 K when  $D$  is decreased from 34.7 nm to 8.9 nm, *suggests that the effect of electron grain boundary scattering on the resistivity of the samples is rather large and perhaps should not be considered as a perturbation.* Since MS used plane waves to represent the electron wave function, the transmission coefficient  $T_N$  (describing an electron traversing  $N$  consecutive grain boundaries found within  $L$  when  $D < L/2$ ), is  $T_N=1$ .

However, if the grain boundaries are equally spaced, then they gives rise to a Kronig-Penney (KP) periodic potential that is superposed onto the periodicity of the crystalline lattice, and hence the electron states become Bloch functions that also exhibit the periodicity  $D$  of the lattice of grain boundaries. In MS theory, when  $D < L/2$ , *all of the increase in resistivity (arising from electron-grain boundary scattering) is attributed to the collision between an electron and the very first element (grain boundary) of this KP potential;* the collective effect of electrons traversing successive grain boundaries found within  $L$  is entirely ignored because  $T_N=1$ . The assumption that *all of the increase in resistivity arising from electron-grain boundary scattering arises from the collision between the electron and the very first grain boundary belonging to this periodic lattice of grain boundaries, may be considered a conceptual error.* This error becomes particularly severe in samples made up of small grains,  $D < L/2$ , for the results reported in this paper indicate that under these conditions, electron-grain boundary scattering plays a dominant role in charge transport.

As discussed in Refs. 2 and 3, this (and other) conceptual errors in MS theory have far reaching implications, such as: (a) When MS theory is employed to describe the temperature dependence of the resistivity data measured between 4 K and 300 K in a 49 nm thick gold film where  $D=11.1$  nm—in Au,  $L=38$  nm at room temperature—a large reflection coefficient  $R$  is

needed ( $R$  of the order of 0.3 to 0.4 or even higher), *and the value of  $R$  turns out to depend on the choice of the other parameters inserted into the classical theory* [Ref. 3, and Table 2 from Ref. 21]; (b) Consequently, the fitting parameters contained in MS theory have a questionable validity [2, 3]; (c) Further exploration regarding parameter fitting using MS model reveals that *the resistivity data corresponding to the same sample can be described using a variety of very different fitting parameters contained in the classical theory* (Fig. 22 in Ref. 2). *Hence, the MS theory has no predicting power* [2, 3]; (d) By setting  $T_N=1$ , the MS theory severely underestimates the effect of grain boundary disorder and eliminates any possibility of quantum interference between the electron wave function (traversing several consecutive grain boundaries) traveling forwards and the wave function traveling backwards in time.

On the contrary, in the quantum theory,  $T_N \sim (1-R)^N$ —where  $R$  is *the reflection coefficient of an electron colliding with a single grain boundary* [4]. The Green's function used to compute the conductivity in the quantum theory, was built from the solutions of the Schrodinger equation in the KP periodic potential  $V(x)$  made out of grain boundaries equally spaced; thus it naturally includes the allowed and forbidden regions on the Fermi sphere induced by this KP periodicity. And when  $D < L/2$ , the quantum theory naturally includes contributions to charge transport arising from carriers that traverse several consecutive grain boundaries. Therefore, the quantum theory is the only theory of resistivity available that leads to weak Anderson localization taking place in samples where the grain diameter  $D$  is small enough such that the charge carrier finds 2 or more consecutive grain boundaries within an electronic mean free path  $L$ .

In the Cu films reported in this work, one may expect a thin oxide layer to be present between the grains. If the oxide layer has any effect on charge transport, then it should induce a significant increase in the reflection coefficient  $R$  needed to describe the temperature dependent resistivity data employing the quantum transport theory (an increase in  $R$  over and above *the reflection coefficient that would be needed to describe electrons reflected at a grain boundary as a consequence of the misalignment in the crystalline orientation across two adjacent grains in the absence of an oxide layer*). However, the resistivity of a Cu film approximately 63 nm thick made up of grains where  $D=10.5$  nm measured between 5 K and 290 K reported in Fig. 3 of Ref. 4, can be accurately described employing the quantum theory and a (single grain boundary) reflection coefficient of  $R=0.12$ . This is quite close to  $R=0.11$  needed to describe the resistivity of a gold film 49 nm thick

made up of grains where  $D=11.1$  nm measured between 4 K and 300 K employing precisely the same theory [2, 3, 21]. Since these two reflection coefficients ( $R=0.11$  for the 49 nm thick Au film deposited on mica,  $R=0.12$  for the 63 nm thick Cu film deposited on mica) are very close to each other—and we certainly do not expect an oxide layer to be present between the grains of the Au film—we conclude that, if an oxide layer was present between the grains of the Cu films reported in this work, then its effect on the charge transport process can be neglected.

There is yet another sharp distinction between the classical and the quantum theory. Although MS theory was published over 5 decades ago, a classical theory (based upon solutions of BTE) *has not been used to calculate the conductivity of metallic wires of rectangular cross section*. This is in sharp contrast to the quantum theory, where the Green's function used to calculate the conductivity can be naturally split into a factor  $g(x)$  [built out from the solutions of the Schrodinger equation appropriate to the KP potential  $V(x)$  that carries the information regarding equally spaced grain boundaries], multiplied by a function  $f(y, z)$  that represents the Green's function describing the electron gas within the sample.

The function  $f(y, z)$  can be chosen to describe electrons confined within two planes parallel to  $(x, y)$ , appropriate to describe electrons confined in a thin film, or electrons confined between two sets of planes parallel to  $(x, y)$  and to  $(x, z)$ , respectively, appropriate to describe electrons confined within a wire of rectangular cross section. The conductivity in the former case is given by eq. (41) in Ref. 2; the conductivity of the latter case is given by eq. (42) in Ref. 2. We note that the conductivity of such metallic wires can be computed employing as input the statistical parameters that characterize the roughness of the surfaces limiting the wire as well as the grain size distribution found within the wire. *These parameters are no longer adjustable but can, instead, be measured on a metallic specimen employing a scanning probe microscope*. Such extension of the theory has already been applied to describe—without adjustable parameters—the resistivity of Cu wires of rectangular cross section measured at room temperature recently published; these wires are intended to be used as interconnects in the design and construction of integrated circuits corresponding to the 2 nm, 3 nm, 5 nm, 7 nm, 10 nm and 14 nm nodes, respectively [4].

Summarizing, *the results reported in this paper can be considered as the first experimental evidence indicating that the weak Anderson localization predicted by the quantum theory does, indeed, take place, when electrons traverse several consecutive disordered grain boundaries found*

*within an electron mean free path in a Cu film. We underline the fact that such evidence confirming weak Anderson localization, arises from completely independent experiments.* We expect that this phenomenon will play a major role in the charge transport process across a set of disordered grain boundaries, giving rise to an increase in the resistivity observed in a nanometric Cu connector.

This, together with the break-down of Moore's law observed with shrinking wire dimensions correctly predicted by theory [4], may be considered as a strong evidence that supports and justifies the description of electron motion upon which the theory of resistivity of nanometric metallic connectors recently published was built. The theory includes a quantum description of each of the following microscopic electron scattering mechanisms that give rise to the observed resistivity: (a) scattering by impurities/point defects, (b) scattering by acoustic phonons, (c) scattering by the rough surfaces limiting the sample and (d) scattering by disordered grain boundaries [2, 3]. The published "fingerprint" of the latter mechanism—of weak Anderson localization arising from electron scattering by disordered grain boundaries—is unambiguously revealed by the experiments reported here, in samples where the average grain diameter  $D$  becomes appreciably smaller than the electron mean free path  $L$  in the bulk.

The implications for the effort of circuit miniaturization pursued by the electronic industry worldwide are severe, for it turns out that the break-down of Moore's law observed with shrinking wire dimensions—a huge obstacle that stands on the way of successfully continuing the effort of circuit miniaturization—is a natural phenomena correctly predicted by the quantum description of electron transport employing no adjustable parameters [4]. According to the description of electron motion contained in this quantum transport theory, in nanometric metallic connectors where  $D < L \ll \lambda$ , electron scattering by disordered grain boundaries and electron scattering by the rough surfaces that limit the connector will become dominant and will lead to steep increase in resistivity (of at least an order of magnitude) observed upon shrinking the lateral dimensions of the metallic connector (with decreasing  $D < L \ll \lambda$ ) to a few nm. This is the reason that explains and quantitatively describes the breakdown of Moore's law.

## References.

1. International Road Map for Devices and Systems, 2020 edition.  
<https://irds.ieee.org/editions/2020>.

2. Munoz R. C. and Arenas C., Size effects and charge transport in metals: Quantum theory of the resistivity of nanometric metallic structures arising from electron scattering by grain boundaries and by rough surfaces, *Applied Physics Reviews* **4**, 011102 (2017).
3. Arenas C., Henriquez R., Moraga L., Muñoz E. and Munoz R. C., The effect of electron scattering from disordered grain boundaries on the resistivity of metallic nanostructures, *Applied Surface Science* **329**, 184 (2015).
4. Arenas C., Herrera G., Munoz E. and Munoz R. C., The breakdown of Moore's law induced by weak Anderson localization and by size effects in nano-scale metallic connectors, *Materials Research Express* **8**, 015026 (2021).
5. Oyarzun S. et al, Transverse magnetoresistance induced by electron-surface scattering in thin gold films: Experiment and theory, *Applied Surface Science* **289**, 167 (2014).
6. Munoz R. C., et al., Size Effects under a Strong Magnetic Field: Hall Effect Induced by Electron-Surface Scattering on Thin Gold Films Deposited onto Mica Substrates under High Vacuum, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 206803 (2006).
7. Henriquez R. et al., Size effects on the Hall constant in thin gold films, *J. Appl. Phys.* **108**, 123704 (2010).
8. Munoz R. C., et al., Size effects under a strong magnetic field: transverse magnetoresistance of thin gold films deposited on mica, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 3401 (2006).
9. Munoz R. C., et al., Longitudinal magnetoresistance of thin gold films deposited on mica arising from electron-surface scattering, *Phys. Rev.* **B81**, 165408 (2010).
10. Henriquez R., et al., Size effects in thin gold films: Discrimination between electron-surface and electron-grain boundary scattering by measuring the Hall effect at 4K, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 051608 (2013).
11. Zarate R. A. and Fuenzalida V., Titanium monoxide ultra-thin coatings evaporated onto polycrystalline copper films, *Vacuum* **76**, 13 (2004).
12. Hikami S., Larkin A. I. and Nagaoka Y., Spin-orbit interaction and magnetoresistance in the two dimensional system, *Prog. Theor. Physics* **63**, 707 (1980), Physical Society of Japan.
13. Bergmann G., Weak localization in thin films, *Physics Reports* **107**, 1 (1984).
14. Van Haesendonck C., Van der dries L. and Bruynseraede Y., Localization and negative magnetoresistancer in thin copper films, *Phys. Rev.* **B25**, 5090 (1982).



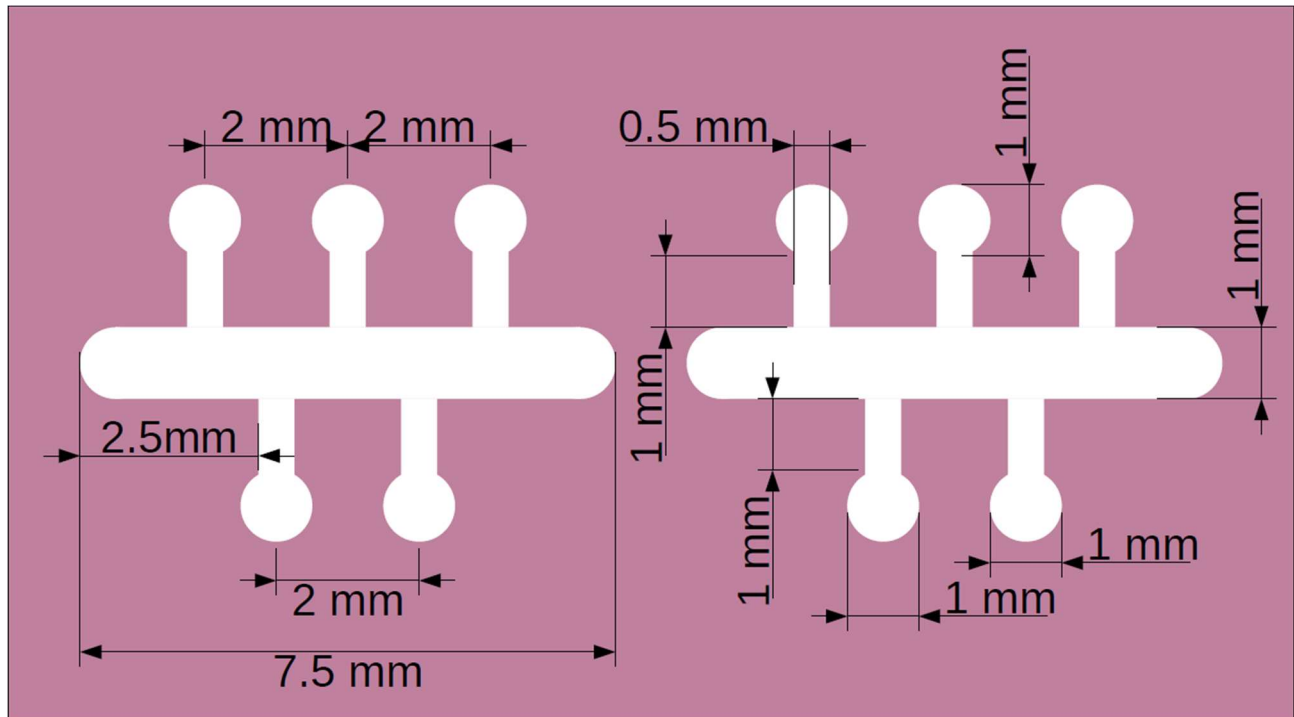
15. Van der dries L., Van Haesendonck C., Bruynseraede Y. and Deutscher G., Two-dimensional localization in thin copper films, *Phys. Rev. Lett.* **46** 565 (1981).
16. Abraham D. and Rosenbaum R., Magnetoresistance of thin copper films, *Phys. Rev.* **B26**, 1413 (1983).
17. Dai J. and Tang J., weak localization and magnetoresistance in island-like thin copper films, *J. Appl. Phys.* **92**, 6047 (2002).
18. Gershenson M. E., Gubankov B. N. and Zhuravlev Y. E. , Effect of weak localization and of electron-electron interactions in thin copper and silver films, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **83**, 2348 (1982).
19. Smith R. A., *Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge (1961). Chap. V.
20. Mayadas A. F. and Shatzkes M., Electrical resistivity model for polycrystalline films: The case of arbitrary reflection at external surfaces, *Phys. Rev.* **B1**, 1382 (1970).
21. Henriquez R., Flores M., Moraga L., Kremer G., Gonzalez-Fuentes C. and Munoz R. C., Electron scattering at surfaces and grain boundaries in thin Au films, *Applied Surface Science* **273**, 315 (2013).

**Author Contributions.** G. H. prepared the first samples having a grain diameter  $D < 10$  nm, and together with S. O. performed the exploratory experiments where the negative magnetoresistance was first detected at 5 K. E. D. performed the systematic sample preparation (involving over 10 samples), and carried out the detailed measurement and analysis of the grain size distribution employing an AFM. E. D. performed, with S. O., the measurement of resistivity, magnetoresistance and Hall effect employing the closed cycle cryostat. S. O. wrote the code and the section describing the analysis of the negative magnetoresistance data. R. M. participated in the planning and design of these experiments, and wrote the manuscript together with S. O.; the manuscript was reviewed by G. H. and E. D.

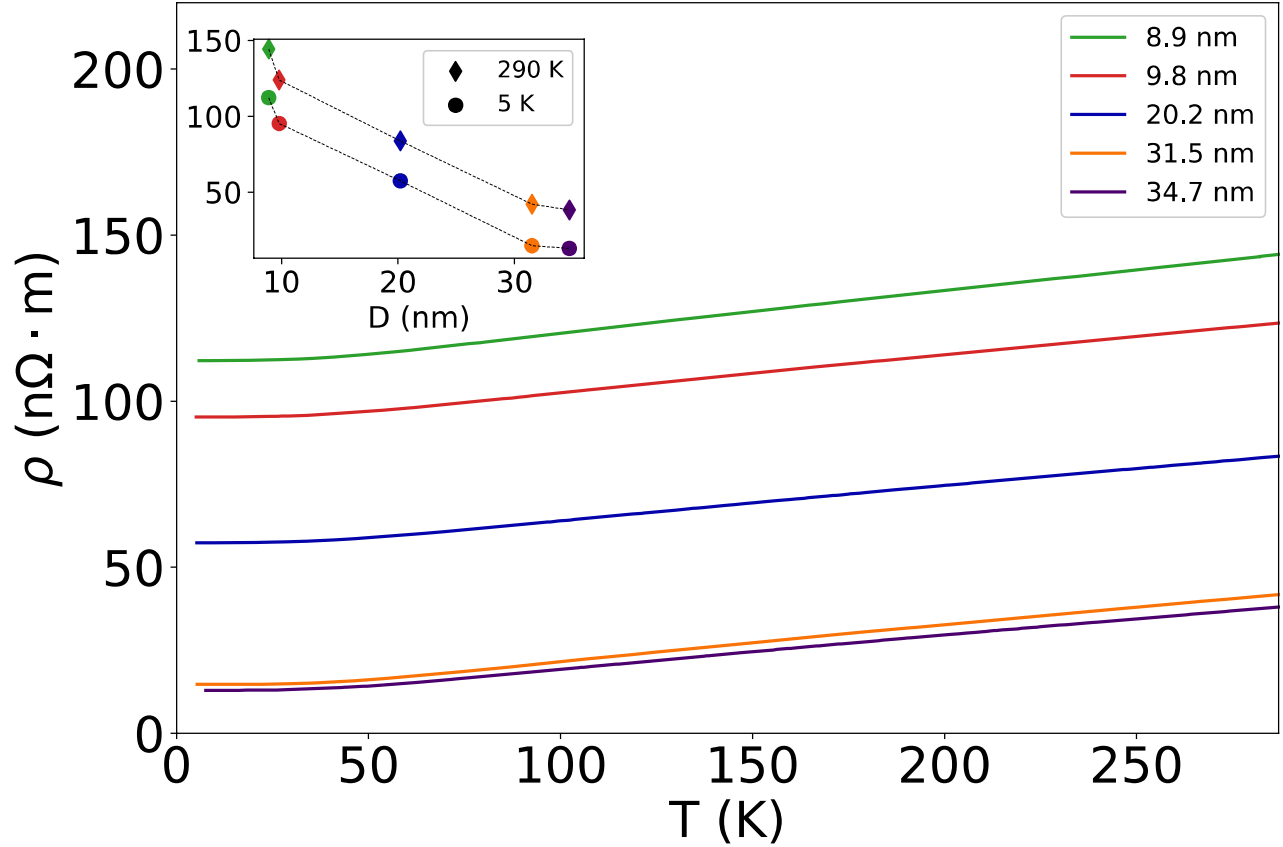
**Competing interests.** The authors declare no competing interests.

**Table 1.** Morphological parameters of the Cu films deposited onto mica substrates.  $t$  is the film thickness. The histogram describing the grain size distribution of each sample (measured with an AFM), was fitted to a Gaussian distribution having an average grain diameter  $D$  and a standard deviation  $\sigma_D$ , using a set of images of over 1000 grains on samples S1, S2, S4 and S5, and a set of images of 655 grains on S3.  $R(5)$  is the resistance of the sample measured at 5 K;  $R(290)$  is the resistance of the sample measured at 290 K;  $l_\phi$  is the phase coherence length obtained from fits using the HLN model.

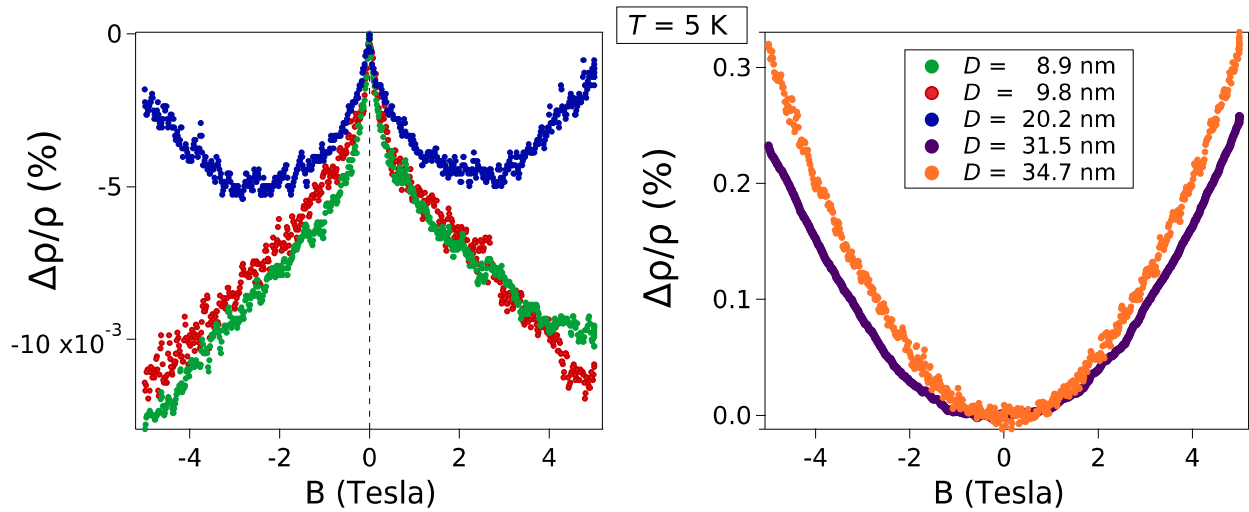
Sample	$t$ [nm]	$D$ [nm]	$\sigma_D$ [nm]	$R(5)$ [ $\Omega$ ]	$R(290)$ [ $\Omega$ ]	$l_\phi$ [nm]
S1	67.6	8.9	2.6	3.32	4.27	154
S2	65.4	9.8	2.5	2.91	3.79	127
S3	63.2	20.2	5.7	1.82	2.65	109
S4	69.5	31.5	6.6	0.424	1.21	-
S5	65.3	34.7	8.5	0.397	1.17	-



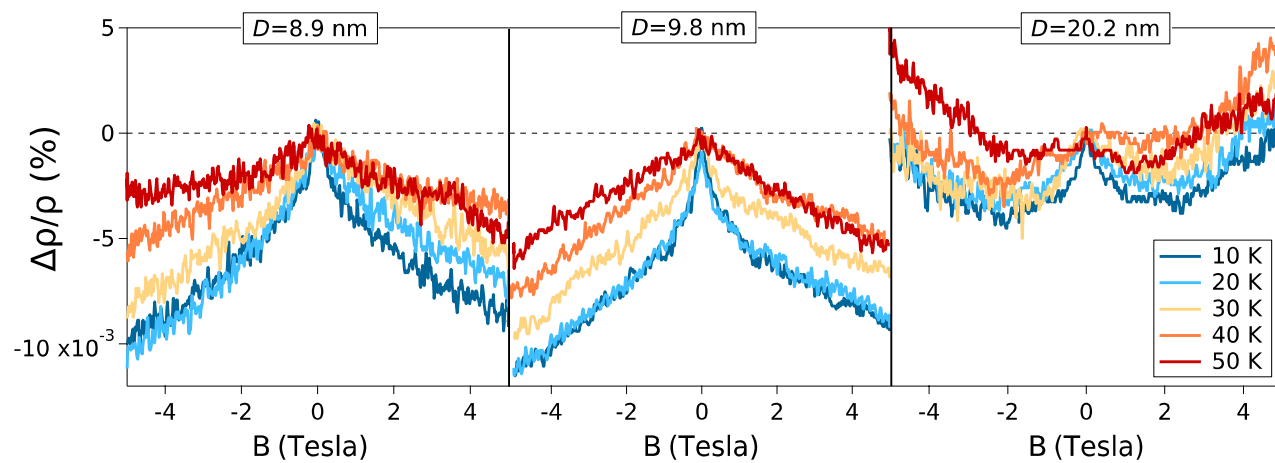
**Figure 1.** Evaporation mask used to deposit Cu films onto freshly cleaved mica.



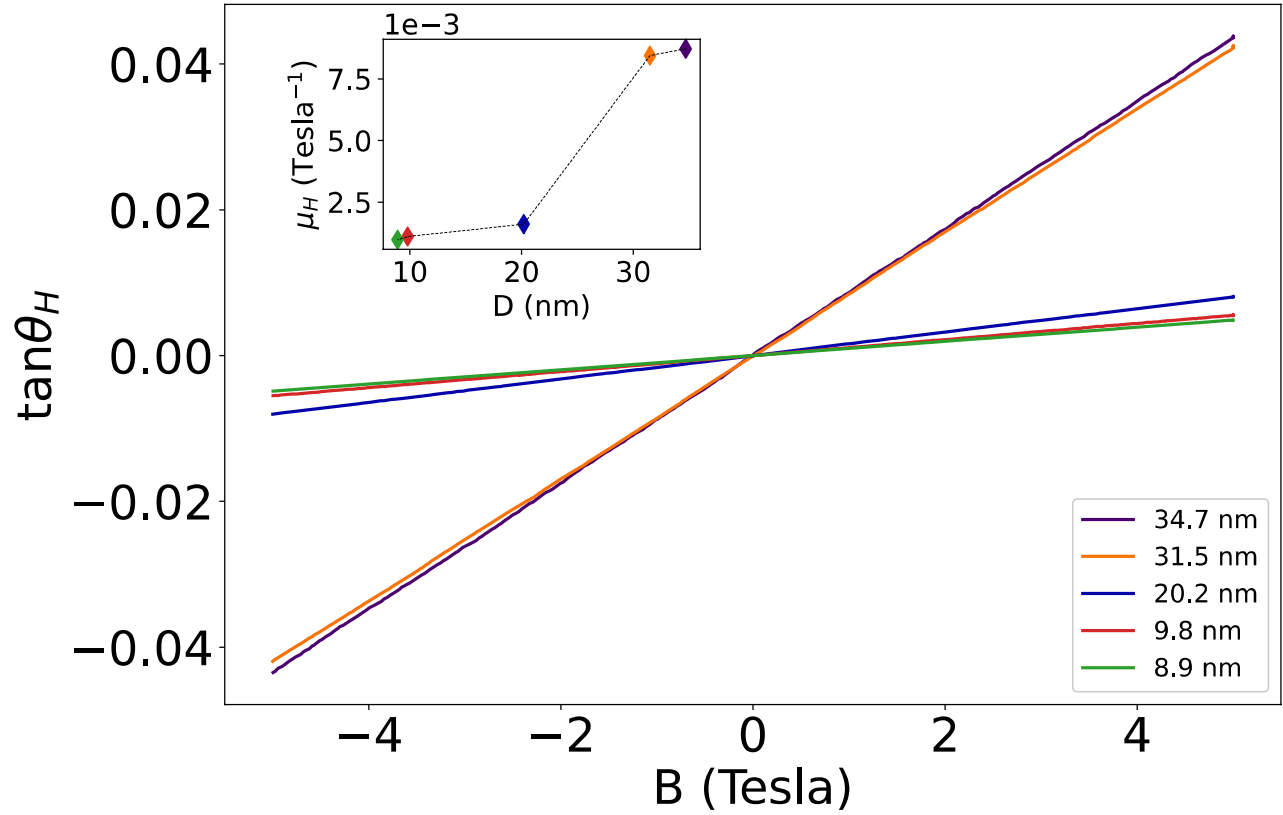
**Figure 2.** Temperature dependence of the resistivity of the samples measured between 5 K and 290 K. In the inset is displayed the resistivity of the samples measured at 5 K and at 290 K, plotted as a function of the mean grain diameter  $D$ .



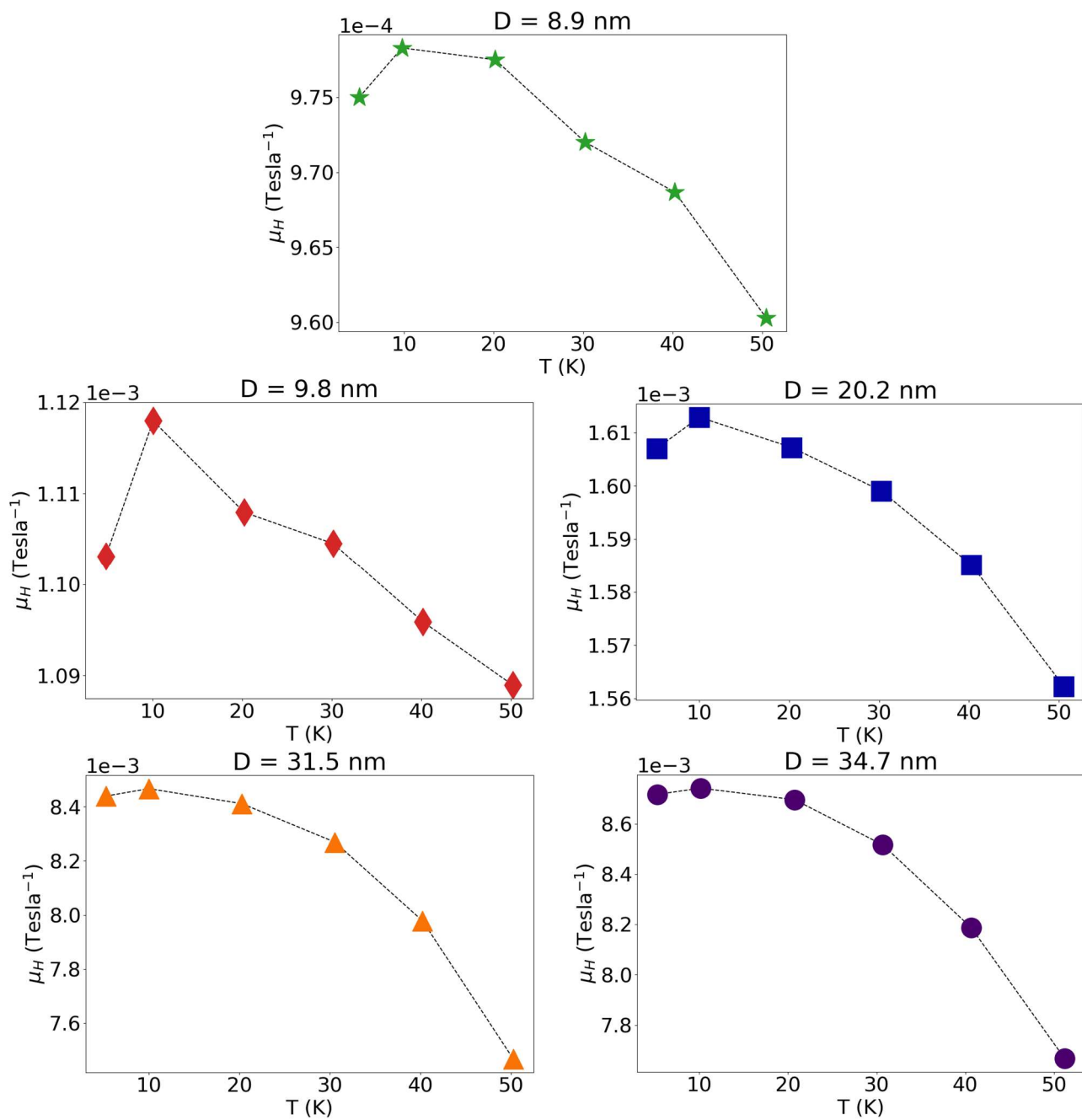
**Figure 3.** Transverse magnetoresistance of the samples measured at 5 K.



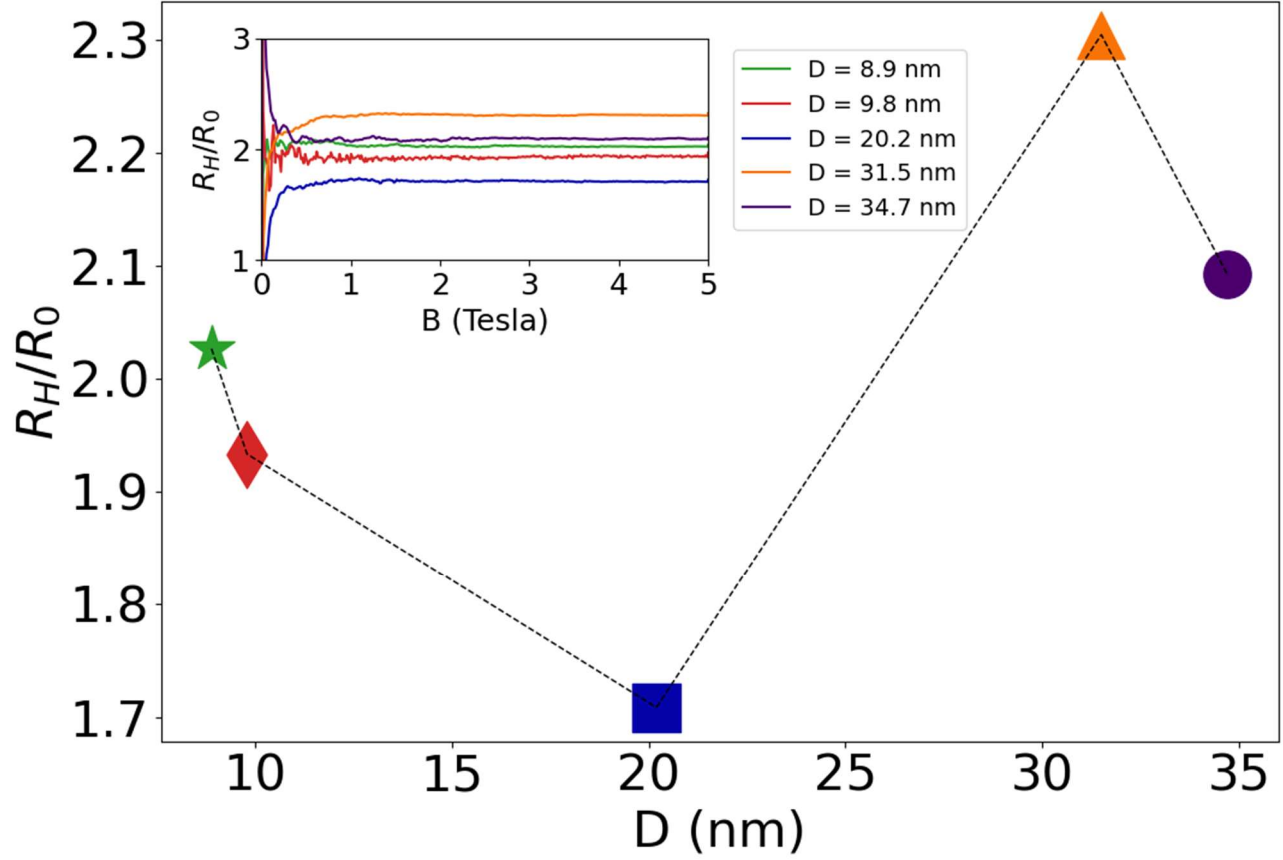
**Figure 4.** Temperature dependence of the magnetoresistance of the samples for  $D = 8.9$  nm, 9.8 nm and 20.2 nm.



**Figure 5.** The Hall tangent measured on different samples at 5 K, plotted as a function of magnetic field strength  $B$ . In the inset is plotted the Hall mobility measured on different samples at 5K, as a function of the mean grain diameter.

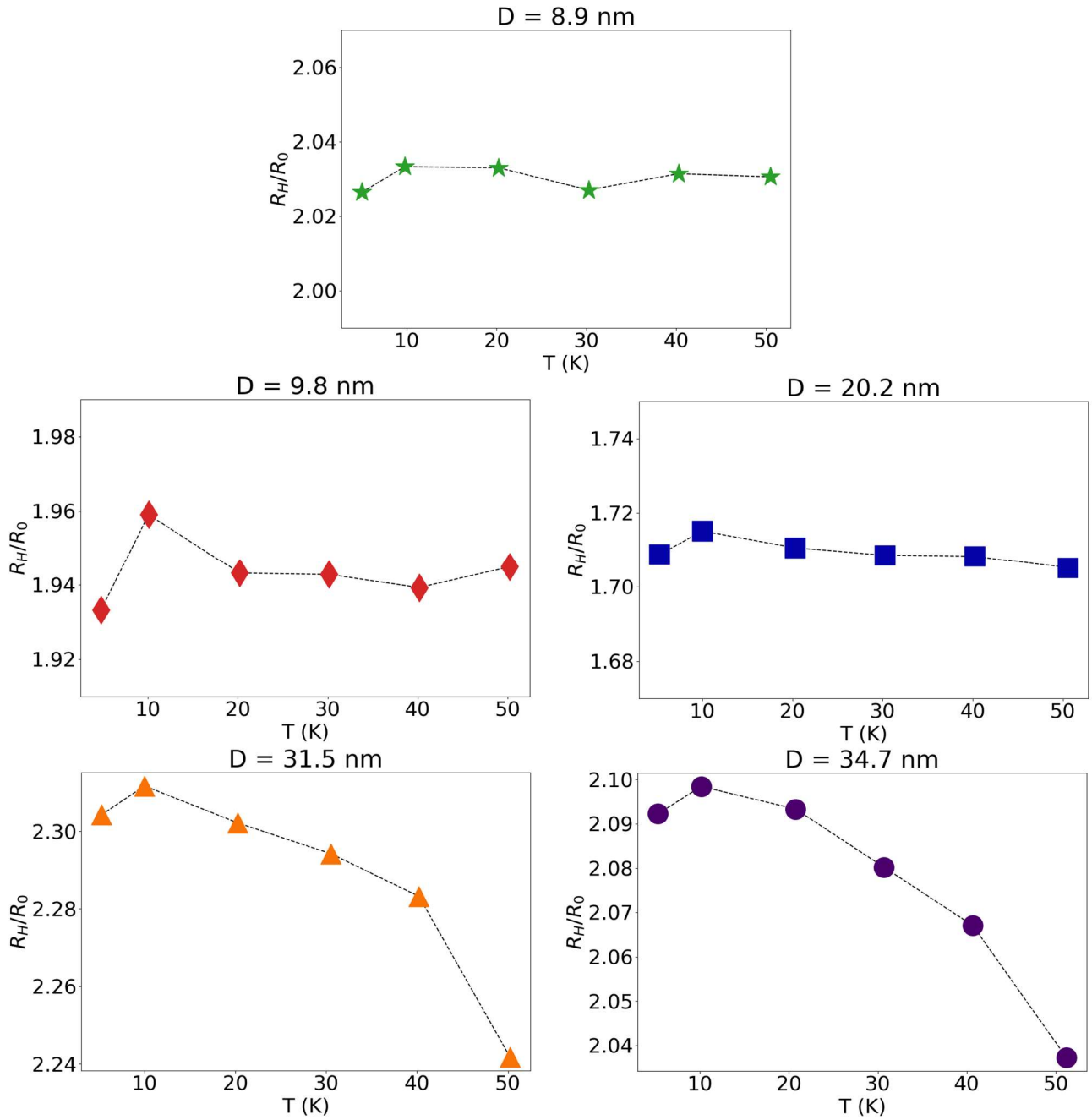


**Figure 6.** Temperature dependence of the Hall mobility for all samples.

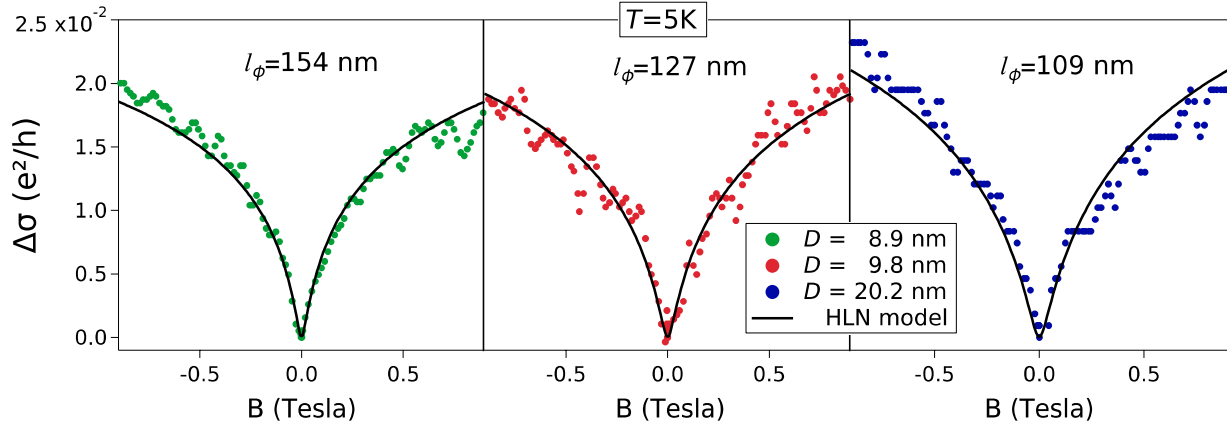


**Figure 7.** The normalized Hall constant of the samples measured at 5 K plotted as a function of the average grain diameter  $D$ , computed from  $R_H = \rho\mu_H$ . In the inset we plot the magnetic field dependence of the normalized Hall constant measured at 5 K, computed from  $R_H = R_0 \frac{\tan \theta_H}{B}$





**Figure 8.** Temperature dependence of the normalized Hall constant for different samples measured at different temperatures, computed from  $R_H = \rho\mu_H$ .



**Figure 9.** Magnetoconductance curves at 5 K as a function of the applied magnetic field  $B$ . The solid lines represent the fitted curves using the HLN model (Ref. 12), equation (1). For the fitted curves we obtained  $l_\phi = 154$  nm, 127 nm, 109 nm and  $\alpha = -511, -604, -747$  for the samples S1, S2 and S3, respectively.