



Pontificia Universidad Católica de Chile
Facultad de Física
Diciembre 2023

Análisis de resistividad en películas granulares y compuestas como método de diagnóstico de su estado en procesos de catálisis heterogénea

Informe de práctica de Licenciatura, Sebastián Elgueta Ugarte

Profesores Guía: Dr. Alejandro Cabrera
Dr. Enrique Muñoz
Comité Evaluador: Dr. Griselda García
Dr. Ulrich Volkmann

Resumen

Este informe describe el análisis bajo ideas semiclásicas de transporte electrónico en aglomerados de pequeñas partículas metálicas, con el propósito de esclarecer al menos parcialmente cuales son los distintos mecanismos que hacen que los electrones de conducción sometidos a un campo eléctrico externo disipen el momento que este les imparte. Una mejor comprensión del papel de cada mecanismo permitiría en principio evaluar variaciones de resistividad a una determinada presión parcial y asociarlas al estado del sistema en lo que respecta a la proporción de átomos en fases fisisorbidas o ocupando sitios intersticiales. Tal información se puede utilizar para entender de mejor manera procesos de catálisis heterogénea para reacciones en fase gaseosa.

1. Introducción

1.1. Descripción del problema y contextualización

El objetivo de este informe es documentar el proceso de desarrollo de un modelo que permita extrapolar la injerencia de gases absorbidos y adsorbidos en la resistividad eléctrica de aglomerados de clusters de Co cubiertos por Pd, con el fin de eventualmente ser capaces de interpretar datos experimentales de resistividad y su relación con el estado del sistema. La motivación detrás del problema reside en [1]. Tal publicación describe la caracterización mediante cambios en la resistencia eléctrica y espectroscopia en la región visible de este tipo de sistema, fabricado mediante la técnica de *Low Energy Cluster Beam Deposition* (LECBD) y posterior evaporación resistiva ex-situ.

Resulta que el cobalto tiene utilización industrial en reacciones de hidrogenación de CO con el fin de generar hidrocarburos más largos (básicamente síntesis de gasolina), donde actúa como catalizador heterogéneo en la llamada reacción de Fischer-Tropsch [2]. La optimización de $\text{aq}[11\text{pt}]$ $\text{article}[\text{left}=1.5\text{cm},\text{top}=2.5\text{cm},\text{right}=1.5\text{cm},\text{bottom}=2.5\text{cm}]$ del proceso (particularmente en cuanto a la eficiencia energética de la conversión) puede constituir una herramienta importante para acelerar y hacer más viable económicamente la transición hacia una matriz energética basada en el almacenamiento químico de energía producida a partir de fuentes renovables.

Uno de los factores claves en la cinética de una reacción heterogéneamente catalizada es el área superficial expuesta del catalizador. Debido a que la energía cinética de los clusters al momento de coalescer en el sustrato es considerablemente menor que la energía de disociación de los átomos que componen el cluster [3], estos tienden a mantener en gran parte su morfología y estructura individual. En consecuencia, las películas formadas mediante LECBD tienden a tener relaciones área/volumen extremadamente favorables para procesos de catálisis. Además, este tipo de estructuras presentan una fuerte dependencia de su configuración electrónica respecto a su tamaño/número de átomos, permitiendo ajustar su capacidad de ser intermediarios en diversas reacciones químicas (ver por ejemplo [4] o [5]).

Una consecuencia no deseada de esta alta razón área/volumen es que hace que en presencia una determinada presión parcial de oxígeno conlleva rápidamente a la formación de óxidos de cobalto en la superficie del agregado que actúan como una barrera que inhibe la reacción deseada. La aplicación de una capa superficial de Pd no solo es una solución para el problema de oxidación ante la exposición a atmósferas reactivas, sino que ha mostrado en otras circunstancias [6] favorecer el flujo de hidrógeno hacia la capa inferior de películas compuestas al promover la disociación del H_2 en su superficie y no obstaculizar su posterior difusión.

En consideración de las respectivas propiedades, la combinación de ambos sistemas resulta un candidato natural para optimizar el rendimiento y viabilidad de procesos asociados a síntesis de hidrocarburos pesados.

1.2. Una breve nota sobre la estructura del texto

Los conceptos para describir el potencial efecto de gases absorbidos y adsorbidos en las estructuras a considerar utilizados en este informe están basados en la teoría semiclásica de conducción electrónica en metales junto con correcciones a la ecuación de transporte de Boltzmann asociados a efectos dimensionales. Con el fin de que el texto sea autocontenido para alguien con los conocimientos generales impartidos en la licenciatura, se incluye un breve repaso de las ideas y resultados generales de ambas teorías. Particularmente la sección 4 contiene resultados cuya presencia en libros de física del estado sólido es más bien estándar, de forma que al lector con cierta experiencia en el tema puede parecerle redundante. La sección 5 incluye un repaso de una serie de teorías simples que buscan adaptar las expresiones semiclásicas a estructuras cuyas dimensiones están en un rango que abarca dos ordenes de magnitud por debajo y por encima del camino libre medio de los electrones de conducción en metales. El contenido es un poco menos usual, pero los resultados utilizados se pueden resumir convenientemente en un par de fórmulas que están debidamente referenciadas al momento de utilizarse.

En tal sentido la discusión del modelo empieza propiamente en la sección 6.

2. Cambios de resistividad como herramienta de diagnóstico de cinética de absorción y difusión gaseosa en metales

A pesar de la aparente simplicidad de las relaciones campo-transporte de carga que se suele asumir para sólidos 'conductores' (respuesta lineal en la ley de Ohm), las características de transporte electrónico de un sistema son resultantes de una serie de factores que resultan básicamente de la interacción de campos electromagnéticos y gradientes térmicas con los estados electrónicos determinados esencialmente por la posiciones en equilibrio de los núcleos atómicos y descrito en términos probabilísticos por la solución a la ecuación de onda (o más bien en alguna de las aproximaciones a la ecuación que hacen el problema tratable). Tales perturbaciones generan cambios en las funciones de densidad probabilística que describen en el límite termodinámico el estado y respuesta del sistema.

En consecuencia, un estudio detallado de la respuesta a un voltaje aplicado puede ser una importante herramienta de diagnóstico para diversos procesos, actuando efectivamente como un 'microscopio subatómico' [7] que entrega información de como el sólido trata a sus electrones (y huecos). Es posible obtener tanto información intrínseca del material, propiedades derivadas de su estructura [8] e incluso permitir diagnóstico de procesos donde la estructura interactúa con otras partes de un sistema.

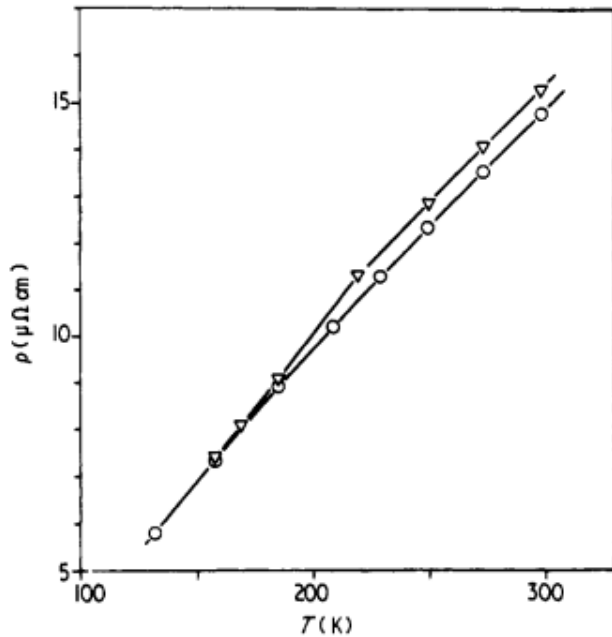


Figura 1: Resistividad en función de la temperatura para Nb previo (○) y luego de ser 'cargado' con 0.8at % de H (▽). Figura obtenida de [8]

El procedimiento utilizado [8] entonces consiste en 'cargar' el material con hidrógeno, en este caso mediante una técnica electrolítica ¹. La cantidad de hidrógeno que entra al bulk se mide posteriormente mediante un análisis de desorción inducida térmicamente en vacío, para entonces poder extrapolar la cantidad de hidrógeno con los parámetros de el proceso de hidrogenación electrolítica.

¹Esencialmente utilizar la muestra como cátodo en una celda galvánica, siendo el ánodo un metal noble y utilizando un electrolito ácido. Así la aplicación de un potencial hace fluir los iones hidronio (H_3O^+) hacia el Nb de tal forma que en el traspaso de portadores de carga se logra 'vencer' la barrera potencial generada por el óxido o capa de pasivación

Una de las ventajas inherentes de esta técnica de caracterización radica en que a diferencia de otras técnicas experimentales (ver [9] para una discusión de diversos métodos analíticos para determinar la densidad espacial de gases disueltos en metales) es bastante laxa en cuanto a requerimientos de condiciones externas, permitiendo por tanto realizar diagnósticos en condiciones análogas a las de su posterior aplicación en un reactor, por ejemplo. Adicionalmente, su implementación es relativamente sencilla y con instrumentación adecuada permite una alta resolución temporal y sensibilidad.

Para ejemplificar el proceso de diagnóstico, consideremos los estudios de Pfeiffer y Witpf [8] y de Pick et al. [6], enfocados de la influencia de dopantes en la solubilidad y difusión de H en el bulk de Nb; y en la cinética de tal proceso, respectivamente.

La primera incógnita a resolver es como afecta una distribución homogénea de hidrógeno disuelto en la resistividad del material. A diferencia del Pd, el Nb tiende a formar óxidos superficiales que actúan como una barrera efectiva a los flujos de H a través de su superficie [6], al menos en la escala de tiempo de los experimentos y para condiciones termodinámicas cercanas a condiciones estándar de presión y temperatura.

Conociendo entonces la cantidad neta de hidrógeno introducido y los parámetros geométricos de la muestra, y considerando que la distribución de hidrógeno debe ser espacialmente uniforme por su alta difusividad, es posible realizar mediciones de resistencia (y en consecuencia obtener la resistividad) en función de la concentración de H y temperatura (esta última dentro de un rango donde la probabilidad de difusión a través de la capa de pasivación sea despreciable). Tal información se encuentra en la figura 1. Como se puede notar al comparar la diferencia entre las dos curvas, una de las características fundamentales de las variaciones de resistividad en metales inducidas por absorción de hidrógeno es que hay un rango importante de temperaturas donde la variación es independiente de estas. El análisis de distintas concentraciones (Ver figura 2 de la mencionada publicación) muestra una conveniente relación lineal entre el cambio de resistividad y la concentración, que de acuerdo Pfeiffer y Wipf corresponde a $\Delta\rho = 0,64 \pm 0,06 \Omega\text{cm/at \%H}$.² Como referencia, la resistividad a temperatura ambiente del Nb es de $15,2 \Omega\text{cm}$, de forma que la variación por concentración de H es bastante pronunciada y es posible diagnosticar entonces concentraciones de H bastante bajas.

El estudio de Pick et al. [6] utiliza tales ideas para caracterizar la cinética del sistema compuesto por láminas de Nb y Ta (cada una de $25\mu\text{m}$ de grosor) a las cuales se les deposita una delgada capa de Pd mediante evaporación resistiva y se las expone a una presión parcial de H_2 correspondiente a $\sim 2,2 \times 10^{-5}$ torr (el resto de la atmósfera correspondiendo a impurezas en el orden de 10^{-9} torr). A diferencia de el estudio previamente mencionado, en este caso el metal no posee una cantidad fija de H, y más bien estamos ante un sistema que avanza hacia su distribución de hidrógeno de equilibrio, donde en función de la presión parcial y la temperatura se debiese alcanzar una determinada razón entre adátomos fisisorbidos en la superficie e hidrógeno en sitios intersticiales de la red cristalina de cada una de las fases estacionarias del sistema.

Bajo la hipótesis de que como difusividad del hidrógeno en el bulk de Nb es relativamente alta [9] entonces la gradiente de concentración espacial de átomos intersticiales no debiese ser muy pronunciada, y por tanto es esperable que las variaciones de resistividad reflejen bastante bien la cantidad efectiva de hidrógeno absorbido. Así se pueden obtener datos como los de la figura 2, donde podemos ver la variación temporal de la fracción atómica de hidrógeno en distintas estructuras, de forma de poder luego hacer conjeturas apropiadas acerca de los mecanismos físicos que explican el proceso.

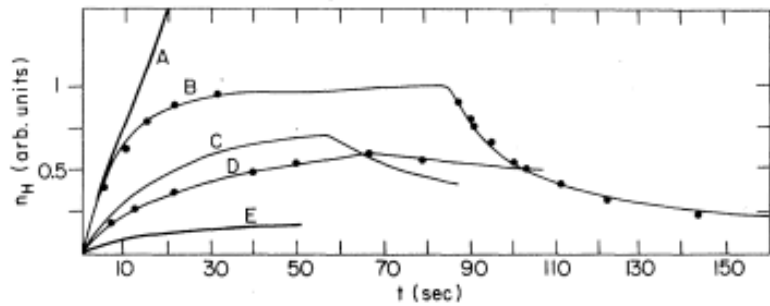


Figura 2: Curvas sólidas representan fracción atómica de H absorbido para distintas estructuras (E corresponde a las láminas de Nb puro a 310K, mientras B es una lámina de Nb con 6 monocapas de Pd a 455K por ejemplo) en función del tiempo expuestos a una determinada presión parcial de H_2 , extrapolado a partir de variaciones en la resistividad. Figura obtenida de [6]

²Unidad correspondiente a porcentaje de los átomos del sistema que corresponden a H disuelto

2.1. Comparando algunos datos experimentales

Para ilustrar como distintos mecanismos relacionados con la interacción del sistema metálico con gases producen efectos con diferente dependencia dimensional, procedamos a comparar los datos expuestos en el cuadro 1 con los datos de la figura 3 que responden a situaciones similares pero con una marcada diferencia en comportamiento.

Los datos del cuadro 1 corresponden a las variaciones absolutas y relativas para muestras de distinto grosor al alcanzar un estado de equilibrio luego de ser expuestas a una cierta cantidad de CO. Si supusiésemos que la respuesta de las películas a la presencia de CO corresponde a una relación lineal como la encontrada para Nb en bulk con intersticiales de H , entonces no hay cómo explicar las notorias diferencias relativas para distintos espesores.

Por otro lado, el comportamiento de las variaciones relativas de resistencia en películas de Pd de distintos grosores (~ 11 , ~ 30 y ~ 54 nm) evaporadas sobre un sustrato de mica y sometidas a distintas presiones parciales de H_2 , obtenidas de [11], muestran también cambios que no siguen la tendencia del bulk, y donde la variación tiene una tendencia inversa respecto al grosor que el caso de las películas de Co.

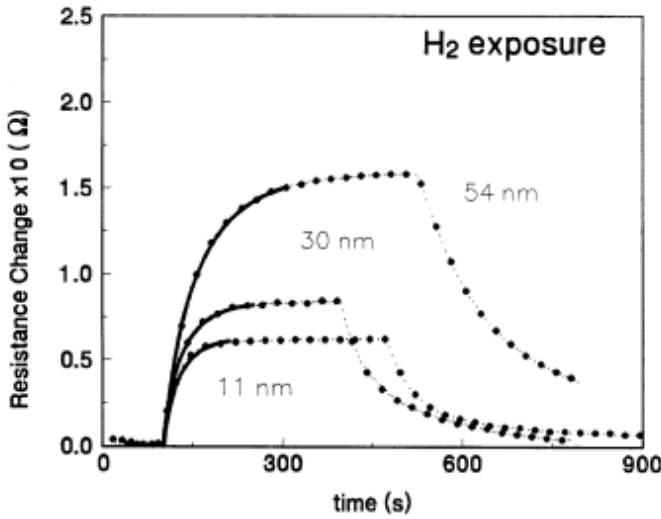


Figura 3: Variación en la resistencia de película vs tiempo a una determinada presión parcial de hidrógeno: 2.5 torr para 11nm, 2 torr para 30nm y 4 torr para 54 nm. Correspondiente a fig. 3 de [10]

eléctrica de las características de el sistema gas-película metálica debe tomar en cuenta esta y otras consideraciones para poder luego establecer las relaciones que permitan realizar extrapolaciones como la revisada en la figura 2 en casos donde la relación entre resistividad y concentración de gas disuelto sea más compleja que una relación lineal.

Como veremos a través de este trabajo, las estructuras de agregados de clusters corresponden a un caso

Cuadro 1: Datos para cambios de resistencia de películas de Co expuestas a 1000L de CO, tomados de [10]

Grosor(nm)	R (Ω)	$\Delta R(\Omega)$	$\frac{\Delta R}{R} \times 100$
6	4.10	0.040	0.98
15	5.34	0.010	0.49
30	10.7	0.002	0.24

A diferencia de los casos expuestos previamente, estamos en presencia de estructuras donde su grosor es relativamente cercano al largo medio de las trayectorias entre colisiones sucesivas que recorre un electrón que participa en el transporte de carga³, lo que se suele denominar camino libre medio. Una característica de este tipo de estructuras es que presentan conductividades notoriamente menores a las del mismo material en el bulk, además de un menor dependencia de su resistividad respecto a la temperatura (menor TCR, definido como $\frac{1}{T} \frac{\partial \rho}{\partial T}$).

Es posible explicar estos resultados a partir de modelos que asocian la conductividad de una estructura dimensionalmente pequeña a parámetros que describen la variación del camino libre medio por colisiones con las superficies que limitan el espécimen. Más adelante veremos que estas consideraciones permiten diferenciar como la exposición del cobalto a atmósferas de CO deriva en la adsorción del gas en la superficie, mientras que el hidrógeno difunde a través de todo el paladio.

El diagnóstico apropiado mediante conductividad

³para Pd en bulk a 300K este corresponde a aproximadamente 10.7 nm, según [12], mientras que para Co el largo de la trayectoria depende de el spin y corresponde a 11.8/7.7 nm según [13]. Si bien la cantidad es relativamente intuitiva para una imagen mecánica de la conductividad, su definición apropiada depende del formalismo utilizado y esta lejos de ser fácil de obtener.

donde no solo la relación entre los parámetros que definen la presencia de gas en el sistema y la variación de la resistividad son notoriamente más complejos, sino que incluso la obtención de la resistividad a partir de la resistencia requiere de especial cuidado.

3. Aspectos generales del problema

Resulta evidente la conveniencia de separar a priori los componentes de la película para su tratamiento teórico. Cada una de las capas de la muestra presenta complejidades particulares en lo relativo a sus propiedades de transporte electrónico intrínsecas y como se ve afectado por interacciones con gases adsorbidos o disueltos.

En primer lugar, el agregado de clusters de cobalto presenta una serie de incógnitas que están lejos de ser triviales. Resulta interesante comprender como la morfología y agregación de la película influye en las propiedades de la muestra, en el sentido de si se mantienen una cierta 'memoria' las características de los clusters individuales o se empieza a observar una transición hacia propiedades más similares al cobalto en bulk. [3]. Esto resulta especialmente relevante para el campo de la catálisis heterogénea, considerando que existen múltiples reportes de una fuerte dependencia respecto al tamaño de agregados metálicos y su actividad catalítica, atribuible principalmente a la variación de su estructura electrónica. [4]

En términos generales, y a diferencia de agregados de clusters de carbono tipo diamante⁴, por ejemplo, las películas de clusters metálicos no parecen mostrar este efecto de memoria de su estructura de cluster libre [14], posiblemente debido a menores fuerzas de cohesión y a efectos de delocalización electrónica.

El que tales efectos no se hayan observado parece indicar que a pesar de que los clusters individuales se encuentran en el rango de tamaño donde se suelen encontrar fuertes anomalías en sus propiedades electrónicas (ver por ejemplo [15] o [16]), y que constituyen un sistema completamente desordenado, es razonable utilizar técnicas semiclásicas para hacer descripciones de las propiedades electrónicas pertinentes a nuestros propósitos, en vez de hacer cálculos a partir de la estructuras electrónicas de cada cluster.

Una de las complicaciones inherentes de diagnosticar este tipo de materiales es que están esencialmente fuera del equilibrio [17], y por tanto es esperable que sus propiedades tengan una dependencia importante de su modo de preparación y su historia térmica. [18]

Por otra parte, y a pesar de que existe una comprensión relativamente profunda sobre las particularidades del sistema Pd-H, la presencia de la capa de Pd introduce importantes interrogantes respecto a las correlaciones morfológicas entre ambas fases, efectos electrónicos e incluso las contribuciones relativas a la corriente necesarias para obtener la resistividad para un voltaje y geometría dados.

3.1. Morfología de los agregados de *Clusters* de Co

De acuerdo a [1], los clusters de cobalto fueron generados a partir de la condensación forzada de un vapor de Co formado a partir de la ablación con láser pulsado de un blanco sólido (LECBD). Estos clusters llegan al sustrato de $Al_2O_{3(cr)}$ con energías de 0,2 eV/átomo y cuya distribución de masa es monitoreada mediante un espectrómetro de masa de tiempo de vuelo (TOF-MS). Los detalles de la configuración experimental se pueden encontrar en [19]. A partir de la distribución de masas se infiere el tamaño de los clusters mediante el diámetro de Wigner-Seitz del Co ($\sim 0,13nm$). Trabajos previos [20] para caracterizar la estructura de las películas muestran que los clusters son aproximadamente esféricos y mantienen la distribución de tamaños presente en la fase gaseosa después del empezar aglomerarse en el sustrato, aunque es esperable la temperatura de este influya en la migración a estructuras más estables.

Los procesos de nucleación y crecimiento característicos de los métodos usuales de deposición física de vapor (PVD) en sustratos con baja promoción de epitaxia (diferencias importantes en los parámetros físicos

⁴En este sentido lo relevante es si las funciones de onda que describen a los electrones (si es que es adecuado tratarlos por separado) son más similares a las del material en bulk o a las que describen el cluster individual

o afinidad química entre sustrato y material depositado) tienden a explicarse por un grado importante de movilidad de los adátomos previos a la formación de una monocapa; particularmente si la fase gaseosa posee energías medias por átomo que no promuevan la inserción o implantación en el sustrato. A pesar de cumplir esta última condición, las capas iniciales de un proceso de LECBD presentan una movilidad mucho menor. Consideremos por ejemplo los resultados de Melinon et al. [21], ilustrados en la fig. 5 donde se muestran el logaritmo de la corriente en función del espesor para películas de $Sn_{[n]}$, $n = 4$ vs 1850; a un voltaje constante (monitoreado por una microbalanza de cristal de cuarzo (QCM), de modo que el 'espesor' mencionado como variable independiente corresponde al equivalente en masa por unidad de área para la densidad del Sn en bulk).

El cambio exponencial en la magnitud de la conductividad se suele asociar al cambio desde una conductividad parcialmente mediada por tunelamiento entre estructuras topológicamente desconectadas (ver por ejemplo [22]) a una en que el transporte de carga es realizado a través de caminos continuos entre los electrodos. La idea es que existe un rango donde la densidad de tales caminos aumenta explosivamente, definiendo lo que se suele denominar umbral de percolación.

De forma muy general se suele entender la morfología de una película como el resultado la interacción de las características de el proceso de deposición (tamaño de las partículas, material, distribución espacial del flujo) y el comportamiento de las partículas sobre la estructura ya existente (difusión, coalescencia, agregación), entre otras variables. Uno de los fenómenos de los cuales resulta la formación de estructuras donde prima la conducción por tunelamiento (correspondiente a estructuras topológicamente aisladas) es la coalescencia de partículas pequeñas y de alta movilidad, que difunden sobre la superficie y tienden a unirse formando 'islas'. Bajo esta imagen física, se puede entender los resultados de la fig. 5 si consideramos que los clusters debiesen mantener su estructura, y por tanto disminuir su movilidad. Esta falta de capacidad de difusión hace que se formen estructuras más conexas. Cabe recalcar eso si que estas diferencias de la densidad de masa depositada necesaria para alcanzar el umbral de percolación entre distintos tamaños de agregados tiene una dependencia importante en las interacciones entre los adátomos y el sustrato, y por tanto el comportamiento relativo observado varía para diferentes materiales.

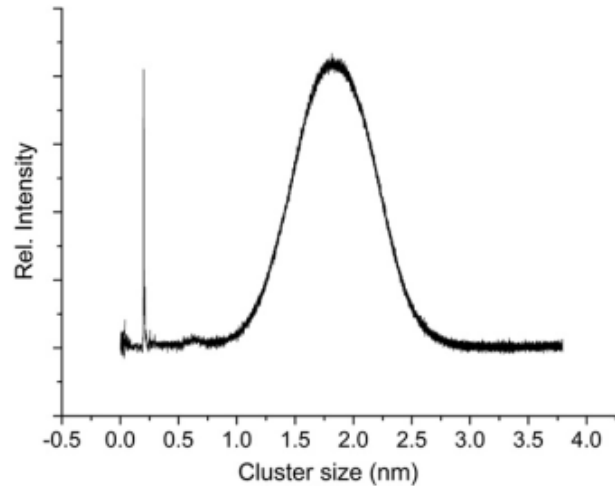


Figura 4: Distribución de tamaño de los clusters en fase gaseosa, extrapolado a partir del espectro de masas. 'Peak' inicial corresponde a la masa asociada a átomos de cobalto individuales. Correspondiente a la Fig. 1 de la publicación [1]

4. Ideas generales de transporte electrónico en metales

Puede resultar útil ir revisando de forma progresiva los conceptos teóricos involucrados en el cálculo de las características del transporte electrónico en las estructuras a considerar, agregando o modificando los modelos conforme se tomen en cuenta nuevos mecanismos o se impongan condiciones.

La idea general de una teoría de transporte electrónico en sólidos consiste en considerar un sistema de electrones que satisfacen una cierta distribución estadística según las condiciones termodinámicas, y determinados esencialmente por la soluciones del providencial hamiltoniano de estado sólido en la aproximación de

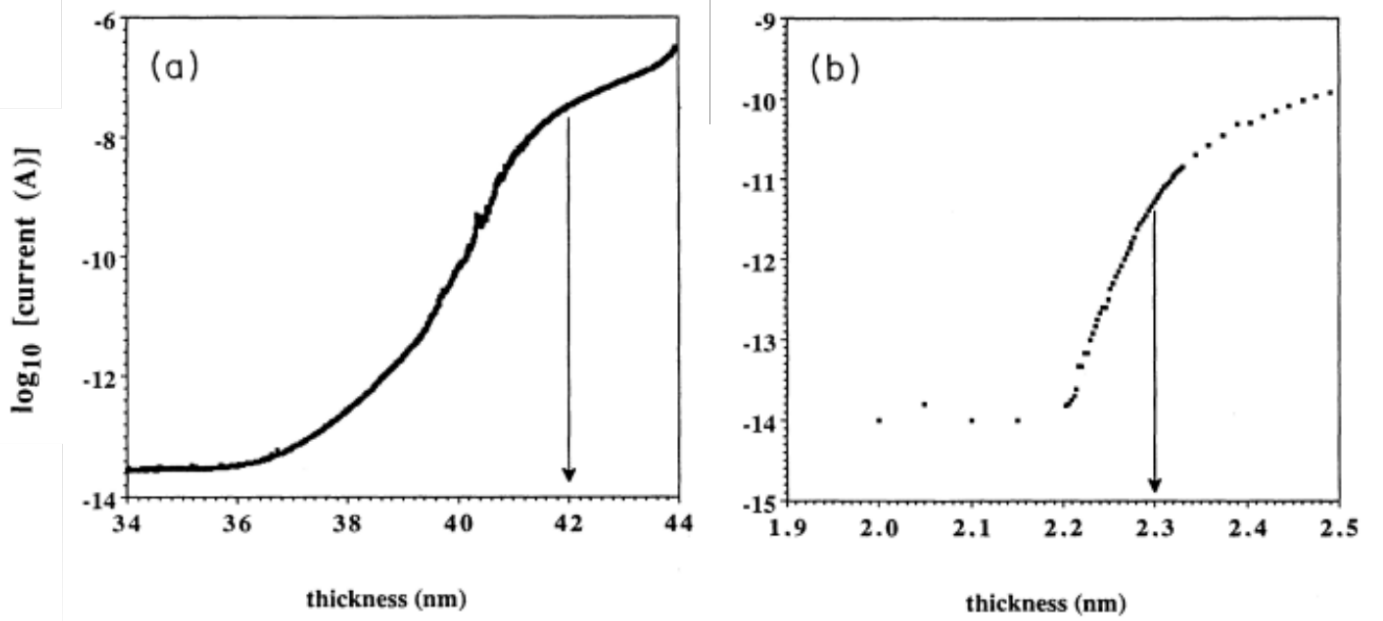


Figura 5: Logaritmo de la corriente vs espesor efectivo para A $Sn_{[4]}$ y B Sn_{1850} . Notar como el cambio umbral de percolación ocurre a una menor espesor efectivo para las estructuras menos móviles. Fig. 1 de [21]

Born-Oppenheimer:

$$H = \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_i^N \mathcal{U}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i,j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1)$$

sujeto a una serie de aproximaciones razonables según las particularidades del sistema que permitan obtener soluciones a los posibles niveles de energía electrónicos. La aplicación de un campos eléctricos, magnéticos o gradientes térmicas genera un cambio en la distribución, que es resistido por eventos de scattering y otras interacciones internas, en el sentido de que si se relaja el campo o perturbación ejercida estos eventos promueven el retorno a la distribución de equilibrio (de no existir efectos de histéresis).

Para ejemplificar este esquema general, consideremos en principio la teoría clásica de Drude-Lorentz, para luego ir extendiendo las ideas.

4.1. Modelo de Drude-Lorentz

Drude fue el primero en generar un modelo de conducción en metales basado en fenómenos microscópicos. Su teoría considera los electrones de valencia dentro del metal como un gas ideal, y restringe el efecto de los iones (núcleos atómicos + capas cerradas) a generar un potencial que simplemente impide que los electrones escapen del volumen, además de ser centros de scattering. En este sentido la idea es encontrar la conductividad σ , definida para materiales isotrópicos mediante la relación

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (2)$$

donde \mathbf{E} es el campo eléctrico y \mathbf{J} la densidad de corriente. El considerar el flujo de corriente por un cable de sección transversal A y largo L , de forma que $I = JA$, $V = E/L$, nos lleva a la expresión familiar para la ley de Ohm $I = \frac{V\sigma A}{L} = \frac{V}{R}$. Si asumimos el movimiento de electrones como el único mecanismo de transporte de carga, podemos encontrar la densidad de corriente dentro de un volumen infinitesimal $d^3\mathbf{r}$ al sumar la velocidad de

cada uno de los electrones en el volumen

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = e \sum_{d\mathbf{r}} \mathbf{v}_i = en\hat{\mathbf{v}} \quad (3)$$

donde n es la densidad volumétrica de electrones en $d^3\mathbf{r}$. Drude supone que en ausencia de campo eléctrico y gradientes térmicas en el sólido, $\hat{\mathbf{v}} = 0$. La aplicación de un campo eléctrico genera una aceleración en los electrones que es resistida por las colisiones con los núcleos, que para propósitos de la teoría tienden a dejar a los electrones con velocidades que pueden ser descritas por la distribución en equilibrio. Es conveniente introducir el concepto de tiempo de relajación τ , que técnicamente se relaciona con el tiempo en que se disipa el efecto de una perturbación, y en lo que concierne al modelo de Drude guarda estrecha relación con la idea de tiempo medio entre las colisiones. Se puede pensar entonces en que la velocidad media cumple una ecuación de movimiento dada por

$$m_e \left(\frac{d\hat{\mathbf{v}}}{dt} + \frac{\hat{\mathbf{v}}}{\tau} \right) = e\mathbf{E} \quad (4)$$

Más adelante se derivara esta ecuación dentro de un formalismo más general. Luego de un efecto transiente (solución general $\hat{\mathbf{v}} = \frac{e\tau\mathbf{E}}{m}(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$), la solución se estabiliza en

$$\hat{\mathbf{v}} = \frac{e\tau\mathbf{E}}{m} \quad (5)$$

de forma que comparando con (2) y (3) podemos expresar la conductividad como

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (6)$$

Esta expresión es coherente con la ley de Ohm, aunque deja como incógnita los valores de explícitos de τ y de la densidad n de electrones por unidad de volumen. Para propósitos comparativos, Drude considero que este último valor debiese ser del mismo orden de magnitud que el producto entre la densidad atómica y la valencia del metal.

Haciendo tal substitución y comparando con los valores experimentales para la conductividad de diversos metales se obtienen tiempos de relajación tales que al considerar el producto $\tau \cdot |\hat{v}|$, este último término obtenido de acuerdo al teorema de equipartición evaluado sobre una distribución de Maxwell-Boltzmann, se obtienen distancias medias entre colisiones del mismo orden de magnitud que las constantes de red cristalina, apoyando la idea de que efectivamente eran los iones de la red las que principalmente provocaban los eventos de colisión. Adicionalmente, este modelo mecanístico predice la ley empírica de Wiedemann-Franz, que relaciona la razón entre conductividad térmica y eléctrica de un metal.

En realidad la ecuación (4) se puede entender como un caso particular de la ecuación de transporte de Boltzmann (BTE), planteada para intentar describir la perturbación causada por una fuerza o gradiente a una cierta distribución de equilibrio. En efecto si suponemos que no hay interacción alguna entre los electrones, esperaríamos que al aplicar un campo externo se cumpliese que después de un tiempo δt

$$f\left(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{p}}{m}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, t + \delta t\right) = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \quad (7)$$

El idea de Boltzmann es considerar los eventos que previenen que se cumpla tal condición

$$f\left(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{p}}{m}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, t + \delta t\right) = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{coll} \delta t \quad (8)$$

de forma que al expandir en 1er orden en el tiempo obtenemos que

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p} \cdot \nabla_r}{m} + \mathbf{F} \cdot \nabla_p \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{coll} \quad (9)$$

Según la naturaleza del sistema en consideración se modela la forma de $\left[\frac{\partial f}{\partial t}\right]_{coll}$, aunque para una discusión general donde no existe histéresis y los eventos de scattering son elásticos podemos considerar que a primer orden $\left[\frac{\partial f}{\partial t}\right]_{coll} \propto f - f_0$, donde se introduce el tiempo de relajación τ de tal forma que

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p} \cdot \nabla_r}{m} + \mathbf{F} \cdot \nabla_p\right) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{f_0 - f}{\tau} \quad (10)$$

La ecuación (4) sale como caso particular donde suponemos que f no depende de \mathbf{r} y la fuerza es un campo eléctrico uniforme $\mathbf{F} = -e\mathbf{E} = -eE\hat{x}$, de forma que (10) se reduce a

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial t} - eE \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial p_x} = \frac{f_0 - f}{\tau} \quad (11)$$

donde f_0 es la distribución de Maxwell-Boltzmann (66). Si hacemos el ejercicio tomar las velocidades medias a ambos lados y aplicamos la regla de Leibnitz

$$\frac{\partial}{\partial t} \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \cdot \mathbf{v} d\mathbf{v} - \frac{eE}{m_e} \int \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial v_x} \cdot \mathbf{v} d\mathbf{v} = -\frac{1}{\tau} \int (f_0 - f) \cdot \mathbf{v} d\mathbf{v} \quad (12)$$

Como $\hat{\mathbf{v}}_{\mathbf{MB}} = 0$, la ecuación de transporte para las condiciones dadas es idéntica a (4) salvo por el término $\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial v_x} \cdot \mathbf{v}$. De hecho este término contiene los efectos no lineales en la relación $\hat{\mathbf{v}}(E)$, hecho que podemos intuir si consideramos que tomando la aproximación $\frac{\partial f}{\partial v_x} \sim \frac{\partial f_0}{\partial v_x}$ podemos evaluar directamente (ver (66))

$$\int \frac{\partial f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial p_x} \cdot \mathbf{v} d\mathbf{v} = -\beta m_e \int v_x^2 f_0 dv_x = -\frac{m_e v_x^2}{k_B T} \quad (13)$$

Donde evaluando \hat{v}_x^2 mediante el teorema de equipartición obtenemos que la integral es igual a uno y en consiguiente (12) se reduce efectivamente a (4).

La relevancia de introducir tempranamente este formalismo radica en su posterior uso en la teoría de Fuchs-Sondheimer para calcular los efectos dimensionales en los coeficientes de transporte en estructuras pequeñas.

Uno de los principales problemas del modelo es que sobrestima de forma importante la contribución electrónica al calor específico, problema que fue resuelto satisfactoriamente con la introducción de funciones de distribución cuánticas que modelan de forma mucho más satisfactoria tal comportamiento; y entregan nueva luz a la densidad efectiva de portadores de carga y en consiguiente al tiempo de relajación τ .

4.2. Electrones libres de Sommerfeld

El modelo de electrones libres de Sommerfeld contiene parte importante de los elementos que se incluyen en cálculos de coeficientes de transporte en término de estructura electrónica que se utilizan para metales reales.

Sommerfeld consideró un sistema de N electrones que no interactúan entre sí (aproximación de electrones independientes) ni con los iones de la red cristalina (aproximación de electrones libres). Entonces el Hamiltoniano que describe el sistema esta dado por $H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e}$, y al hacerlo operar sobre la función de onda no es difícil notar que se puede descomponer la función de onda de todo el sistema en el producto de las funciones de ondas electrónicas individuales:

$$\begin{aligned}
\Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) &= \prod_{i=1}^N \Psi_i(\mathbf{r}_i, s_i) \\
\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi_i &= \epsilon_i \Psi_i \\
\Psi_i(\mathbf{r}_0) &= 0 \text{ si } \mathbf{r}_0 \in \partial\Omega
\end{aligned} \tag{14}$$

donde $\delta\Omega$ corresponde a el contorno del volumen Ω que define el material (el último apartado define las condiciones de Borde de Dirichlet, aunque se podrían haber utilizado condiciones de borde periódicas sin diferencia en el resultado del cálculo).

La solución corresponde a ondas de la forma $\Psi_i = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$, con $\mathbf{k}_i = \frac{\sqrt{2m_e \epsilon_i}}{\hbar}$, donde las condiciones de borde introducen una cuantización sobre los posibles valores de \mathbf{k} .

Las funciones Ψ_i son funciones propias del operador momento $\hat{p} = -\frac{\hbar}{i} \nabla$, por lo que el observable asociado es precisamente $\langle \mathbf{p}_i \rangle = \hbar \mathbf{k}_i$.

El considerar Ω como una caja cúbica de lado L , por ejemplo, fuerza a que los \mathbf{k} cumplan que

$$k_i = \frac{2\pi n_i}{L}, \quad n_i \in \mathbb{N}^+ \tag{15}$$

de forma que dando una energía total del sistema $E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$, los estados accesibles cumplen que

$$\begin{aligned}
\epsilon_i &= \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2] \\
E(\eta) &= \sum_{\eta} \epsilon_i
\end{aligned} \tag{16}$$

definiendo en el espacio k el octante $[+, +, +]$ de una esfera.

Podemos describir entonces la configuración del sistema especificando la cantidad de electrones que se encuentra en un estado definido por $[n_x, n_y, n_z, s]$. Por el principio de exclusión de Pauli, un máximo de un electrón puede utilizar el mismo estado⁵. Esto hace que el *ground state* del sistema quede definido por una configuración tal que los niveles con una energía $\epsilon_i < \epsilon_F$ estén completamente ocupados, mientras que los niveles con $\epsilon_i > \epsilon_F$ estén desocupados. Haciendo una aproximación al continuo para pasar desde el conteo de estados discretos a considerar volúmenes en el espacio recíproco (definido por los posibles vectores de onda) con una densidad uniforme estados, la condición previamente mencionada para el *ground state* define en efecto la conocida superficie de Fermi. De forma más general, los estados 'excitados' del sistema están caracterizados por algunos electrones ocupando niveles más allá de el nivel de Fermi. Por lo tanto sea η una M -tupla que define los estados de ocupación para un esquema de conteo arbitrario (ie $\eta \in a_1 \times a_2 \times a_3 \dots \times a_M$, $a_i = 0, 1$) y $\{\eta\}_N$ el conjunto de tuplas tales que $\sum_{\eta} a_i = N$. Suponiendo que el sistema se encuentra en equilibrio térmico con un reservorio, entonces podemos expresar su función partición como

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{\eta\}_N} e^{-\beta E(\eta)} \text{ donde } E(\eta) = \sum_{\eta} a_i \epsilon_i \tag{17}$$

La introducción de un potencial químico μ dentro del contexto del formalismo gran canónico usual permite liberar la restricción sobre los η de forma que podemos realizar la suma de la función partición sobre los niveles de ocupación a_i , de forma que después de un pequeño trabajo algebraico se obtiene la expresión

⁵Un tratamiento más formal considera la antisimetría de la función de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N)$ ante un cambio de coordenadas cualquiera, donde generalmente Ψ toma la forma del determinante de la matriz con los $\Psi_i(\mathbf{r}_i, s_i)$ como entradas. La expresión (14.1) es más abarcable y, en conjunto con el principio de exclusión como se menciona aquí, equivalente mientras los observables a calcular no dependan de múltiples coordenadas electrónicas.

$$\mathcal{Z} = \prod_{a_i} 1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \quad (18)$$

El evaluar $-k_b T \partial \ln(\mathcal{Z}) / \partial \epsilon_i$ permite encontrar la expresión para el valor esperado de ocupación del nivel n_i

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_i - \mu)}} \quad (19)$$

La energía de Fermi para un metal cualquiera es de una magnitud tal que se pueden describir aproximadamente sus propiedades electrónicas en un rango importante de temperaturas considerando la distribución a temperatura cercana a cero. Para conectar con la teoría de conductividad eléctrica, formalmente debiésemos introducir el campo externo como perturbación en el Hamiltoniano del sistema para obtener las variaciones en la función de onda. Realizar tal procedimiento tiende a oscurecer el simple hecho de que

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = e \mathbf{E} \quad (20)$$

Deducirlo requiere el teorema de masa efectiva y adicionalmente aplicar el principio de correspondencia, de forma de asociar al paquete de ondas electrónico un momento \mathbf{k} . La perturbación de las ondas por el campo \mathbf{E} genera una distorsión particular en cada una de los componentes, de forma tal que al considerar el efecto neto se obtiene (20). (Hay una buena discusión en cap. 2 de la referencia [23])

Considerando entonces la densidad de estados electrónicos en el espacio recíproco, notamos que de acuerdo a la ec. (15) el volumen ocupado por cada estado es de $(2\pi/L)^3$, por lo que si contamos la multiplicidad asociada a el spin tenemos que al tomar el límite al continuo la cantidad de estados en un volumen $d\mathbf{k}$, este será muy cercano a $\Omega/4\pi^3$. La cantidad efectiva de electrones ocupados estará dada entonces por la cantidad de estados disponible por la probabilidad de ocupación, dada por la ec. (19). Podemos expresar entonces que la distribución de estados ocupados en el espacio recíproco esta dada por

$$f(\mathbf{k}) = \frac{\Omega}{4\pi^3} \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon(\mathbf{k}) - \mu)}} d\mathbf{k} \quad (21)$$

Una de las ideas importantes de la teoría de Sommerfeld es que debido a la naturaleza abrupta de la distribución de Fermi-Dirac, solo los electrones que están en estados relativamente cercanos a la superficie de Fermi pueden cambiar de estados (algo similar a lo que ocurre para calcular la famosa contribución de los electrones al calor específico), de forma que podemos aproximar de manera satisfactoria la densidad volumétrica de portadores de carga para un rango importante de temperaturas mediante

$$n = \frac{1}{\Omega} \int_{S_f} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \simeq \frac{k_f^3}{3\pi^2} \quad (22)$$

Entonces, podemos resumir la teoría de Sommerfeld de conductividad en metales mediante las expresiones

$$\begin{aligned} n &= \frac{8\pi}{3} \left(\frac{m_e \hat{v}_f}{h} \right)^3 \\ \sigma_0 &= \frac{ne^2 \lambda_0}{m_e \hat{v}_f} \end{aligned} \quad (23)$$

Donde v_f es la rapidez para los estados que definen la superficie de Fermi.

En efecto la teoría de Sommerfeld produce resultados análogos a la teoría de Drude en lo que respecta a conducción electrónica, salvo por esclarecer la cantidad de portadores de carga en función de las particularidades de la estructura electrónica del sistema en consideración, y adicionalmente restringe substancialmente el rango de momentos de los electrones que participan en el transporte de carga, en cuanto a que solo los que están cerca

de la superficie de Fermi tienden a ser afectados de acuerdo a la relación (20). Esto permite definir el camino libre medio λ_0 de forma mucho más directa a partir del tiempo de relajación.

La evaluación numérica del camino libre medio mediante (23) sugiere distancias que son varios ordenes de magnitud superiores a las constantes de red, quitando fuerza a la idea de Drude de que los eventos de scattering ocurrían mediante interacciones entre los electrones y los iones de la red cristalina. De hecho, el posterior análisis de Bloch para la solución de un Hamiltoniano de la forma definida en (1) en que tan solo se desprecia la energía de interacción entre electrones y donde $\mathcal{U}(\mathbf{r}_i)$ es una función periódica indica que en ausencia de perturbaciones externas las funciones de onda tienden a anularse en la vecindad inmediata de los centros que generan tal potencial periódico, de forma que los eventos de scattering solo puede asociarse a defectos en la forma del potencial, ya sea por imperfecciones estáticas en la red o bien a raíz de cambios temporales asociados al movimiento de los iones respecto a su posición de equilibrio, los cuales se modelan colectivamente como un 'gas de excitaciones' llamados fonones, que siguen una distribución de Bose-Einstein y cuyas propiedades de dispersión dependen de las características de la red.

4.3. Inclusión de efectos de la red cristalina

En general las estructuras periódicas tienden a actuar como filtros dependientes de la frecuencia para perturbaciones que se propagan en su estructura. El formalismo es bastante general (ver [24]), y en su aplicación particular a ondas de probabilidad que describen electrones en un potencial periódico el resultado se mantiene, de forma que el potencial limita las características de las funciones de onda que se pueden propagar sin disipación, generando las conocidas estructuras de bandas. La aplicación de estadísticas de Fermi-Dirac sobre estos estados permite modelar de forma adecuada cierto numero de propiedades de sólidos con comportamientos mucho más variados que el observado en metales.

Dentro de este contexto, quizás la característica fundamental de los metales es que la superficie de Fermi se encuentra dentro de las bandas, de forma que los estados accesibles para un electrón dado sometido a un campo externo suele residir dentro de la misma banda de energía, haciendo que para rangos importantes de temperatura e intensidad de la perturbación externa el numero efectivo de electrones en cada banda y por tanto la relación de dispersión y movilidad de cada portador se mantengan relativamente constantes.

Sin embargo, la solución exacta del Hamiltoniano de estado sólido, aún obviando el termino de interacción interelectrónica, es intratable y en consecuencia es necesario recurrir a métodos numéricos y computacionales aplicados sobre potenciales idealizados para obtener una idea de la forma de las soluciones.

Más allá de la teoría general, es relevante para este trabajo recalcar una generalización a la ecuación (23) que sigue las mismas ideas expuestas en el apartado previo pero considerando las distintas bandas del material y las particulares masas efectivas y densidad de portadores en cada una de ellas para realizar los cálculos de conductividad total, pudiéndose incluso hacer un tratamiento independiente para el tiempo de relajación asociado a cada una de las bandas electrónicas de ser necesario.

$$\sigma_0 = \frac{2e^2}{8\pi\hbar} \sum_n \iint_{S_f^n} \frac{\tau_n(\mathbf{k}) v_{t,n}^2(\mathbf{k})}{|\mathbf{v}_n(\mathbf{k})|} dS \quad (24)$$

donde S_f^n es la superficie de Fermi de la n-ésima banda, $v_{t,n}$ la velocidad de los portadores en la dirección de transporte y $\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})$ la velocidad de los electrones.

Bajo una aproximación de camino libre medio, $\tau_n(\mathbf{k}) = \lambda_0/|\mathbf{v}_n(\mathbf{k})|$, de forma que

$$\sigma_0 = \frac{2e^2 \lambda_0}{8\pi\hbar} \sum_n \iint_{S_f^n} \frac{v_{t,n}^2(\mathbf{k})}{v_n^2(\mathbf{k})} dS \quad (25)$$

Esta última expresión se reduce a (14) si consideramos una superficie de Fermi esférica y con un único índice de bandas. Estas expresiones semiclásicas son las utilizadas para calcular por los valores para λ_0 en la

referencia [13], utilizados en el cuadro 2. El cálculo requiere la parametrización de la superficie de Fermi basada en cálculos *ab initio* para las soluciones al Hamiltoniano adecuado para la estructura cristalina característica del material.

Cabe destacar que la ecuación (10) tiene su análogo para distribuciones de electrones con un determinado 'momento cristalino'. Describiendo al sistema mediante una distribución $f_k(\mathbf{r})$ que describa la probabilidad de encontrar electrones en el estado definido por el número de onda \mathbf{k} en la vecindad de \mathbf{r} , podemos entender la variación de tal distribución ⁶ al introducir gradientes térmicos y de potencial eléctrico en términos de el equilibrio entre los distintos mecanismos que compiten para generar transiciones entre los estados:

$$f'_k = f'_k]_{scatt} + f'_k]_{diff} + f'_k]_{campo} \quad (26)$$

donde $f'_k]_{diff} = -v_k \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{r}}$ y $f'_k]_{campo} = \frac{-e}{\hbar} (\mathbf{E} + \frac{\mathbf{B}}{c} \times v_k) \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{k}}$. Nuevamente la complejidad radica en el término de scattering. Para una discusión detallada, ver capítulo 7 de [23]. Para nuestros propósitos, basta considerar la ecuación 26 como una especie de contabilidad entre los diferentes mecanismos en juego que promueven transiciones de estado electrónicos. La ecuación (57) es un ejemplo particular de esta idea.

4.4. Acerca de τ en la teoría de Drude-Lorentz-Sommerfeld

Hasta ahora hemos escondido en el tiempo de relajación τ todos los eventos que realmente caracterizan la trayectoria de los portadores de carga. Una descripción detallada de fenómenos de transporte electrónico bajo el formalismo de la ecuación de transporte de Boltzmann se basa en encontrar la forma explícita del término $\left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{coll}$. Esto requiere describir apropiadamente la estructura de los núcleos en equilibrio, en base a esta calcular la estructura electrónica y posteriormente modelar las excitaciones de la estructura mediante fonones, para así poder calcular la probabilidad de ocurrencia de los distintos eventos entre electrón-electrón y electrón-fonón. Para un ejemplo de este proceso ver por ejemplo [26].

La aproximación de utilizar un tiempo de relajación para modelar el conjunto de eventos de scattering es apropiada cuando el estado del sistema después de un tiempo breve (respecto a la capacidad de observar los efectos de la distribución perturbada) desde que se remueve la perturbación no depende de las características del estado perturbado.

Dicho esto, puede resultar útil reconocer como τ depende de las características inherentes del material/estructura y las condiciones particulares en las que se encuentra. Una excelente referencia en este tema corresponde al capítulo de conducción electrónica en metales de [23]. Para nuestros propósitos me parece importante rescatar una serie de ideas puntuales:

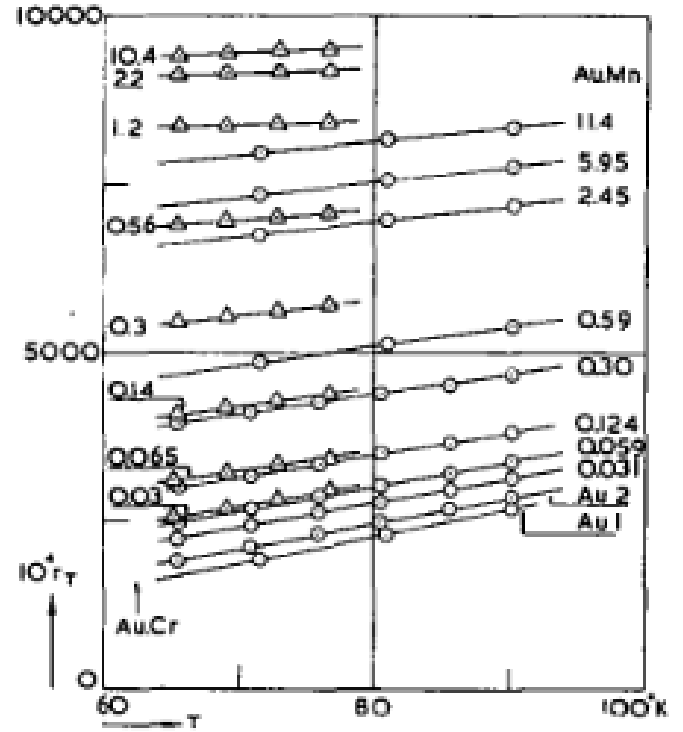


Figura 6: Coeficiente de térmico de resistividad ρ_T/ρ_{273K} para aleaciones de oro con cromo (Δ) y manganeso (\circ) para distintas concentraciones de soluto. Fig. 1 de [25]

⁶O, de forma algo más precisa, la forma explícita que define a una distribución para el proceso de transporte definido mediante un experimento donde se calcula un cantidad en estado estacionario

Para un metal de dimensiones mucho mayores que el camino libre medio electrónicos, se pueden reconocer dos componentes principales en la resistividad. El estudio de aleaciones metálicas llevo a Mathiessen (1862) a formular una regla empírica donde para concentraciones x del soluto pequeñas (aleaciones diluidas) se observa que:

$$\rho = \rho_L(T) + \rho_r(x) \quad (27)$$

Donde $\rho_L(T)$ es la resistividad asociada a eventos de scattering con la red cristalina, dependientes respecto a la temperatura mediante la distribución de fonones, y $\rho_r(x)$ es conocida como la resistividad residual. Una muy sugerente ilustración de esta regla sale de observar que $\partial\rho/\partial T$ no suele depender de la concentración de impurezas, como se ve en la figura 6. Una explicación de este comportamiento es que para aleaciones diluidas los eventos de scattering asociados a la red y a las impurezas son independientes (en cuanto a no existir correlación estadística en la ocurrencia de los respectivos sucesos) para todo fin práctico.

Puede resultar interesante intentar explicar los datos de la figura 1 bajo la imagen física planteada por esta regla dentro del marco de las teorías semiclásicas de conducción recién revisadas. La diferencia constante de la resistividad a temperaturas sobre $\sim 200\text{K}$ puede entenderse como una contribución a la resistividad residual, de forma que la presencia de átomos intersticiales corresponde esencialmente a una 'impureza' uniformemente distribuida que disminuye el camino libre medio λ_0 sin alterar significativamente la densidad electrónica. En tal caso resulta bastante anómalo que para temperaturas bajas el efecto del gas disuelto desaparezca. La razón de este comportamiento puede tener que ver con la formación de nuevas fases estables en tales condiciones termodinámicas, aunque evidentemente se requiere de una mejor comprensión del fenómeno.

El otro punto importante a considerar es que el camino libre medio incluye toda la dependencia de la temperatura de la teoría hasta ahora planteada, debido a que en metales los cambios en la cantidad de estados ocupados en cada banda varía muy poco para el rango de temperaturas de interés. La temperatura entra genéricamente en la distribución de Fermi-Dirac sobre los estados electrónicos, pero el efecto cuantitativo sobre la área de la superficie de Fermi no es particularmente relevante, lo que esencialmente implica que las ecuaciones (23) y (25) siguen siendo buenas aproximaciones. Donde el efecto si es perceptible es en el espectro de fonones y por tanto la contribución efectiva de scattering con la red cristalina al camino libre medio (o equivalentemente al tiempo de relajación). Los metales en bulk se suelen caracterizar por un coeficiente térmico de resistividad definido por una temperatura crítica (temperatura de Debye Θ) por sobre la cual tiene un comportamiento lineal, mientras que se suele observar una dependencia de T^5 por debajo de esta

$$\begin{aligned} \rho_L(T) &\propto T, \quad T > \Theta \\ \rho_L(T) &\propto T^5, \quad T < \Theta \end{aligned} \quad (28)$$

La explicación de este comportamiento es uno de los grandes éxitos de la introducción de estadísticas cuánticas a la descripción de las excitaciones a las posiciones de equilibrio en una red cristalina.

5. Efectos Dimensionalidad

Si evaluamos la expresión (23) para metales alcalinos (que incidentalmente poseen las superficies de Fermi que más se aproximan a una esfera), utilizando que cada átomo aporta un solo electrón⁷ a la banda de conducción y despejando λ_0 a partir del valor experimental de σ_0 , se obtienen caminos libres medios a 273 K de aproximadamente 300 \AA , por lo que si nuestra película es de un grosor de decenas de nanómetros es natural pensar que una buena parte de las trayectorias electrónicas eventualmente llegarán a una de las superficies de la muestra. La idea esto podía afectar el camino libre medio electrónico fue propuesta por J.J. Thompson en 1901. El estudio de este efecto se vio limitado por el desafío técnico que requiere producir estructuras de tal tamaño, particularmente considerando que en gran parte de las técnicas de deposición física de vapor el crecimiento de la

⁷y por lo tanto la densidad electrónica es igual a la densidad atómica

película no es homogéneo, tendiendo a formarse estructuras geoméricamente más complejas cuyo tratamiento analítico se hace intratable.

Para estructuras geoméricamente simples, es posible deducir expresiones que modelen efectivamente este efecto.

5.1. Métodos Aproximados

5.1.1. $\lambda_0 \gg d$

En 1936 Lovell publicó un estudio detallado [27] de la conductividad de películas delgadas de Rubidio producidas mediante evaporación térmica sobre vidrio.

Su teoría para explicar cuantitativamente el cambio en la conductividad en películas delgadas considera materiales con una superficie de Fermi esférica donde el camino libre medio (definido de forma análoga a la ecuación (23)) es considerablemente mayor que las dimensiones del *film*, de forma que la gran mayoría de las trayectorias entre eventos de scattering inician o terminan en uno de los planos que limitan la película. Adicionalmente, se asume una reflexión completamente difusa desde las superficies.

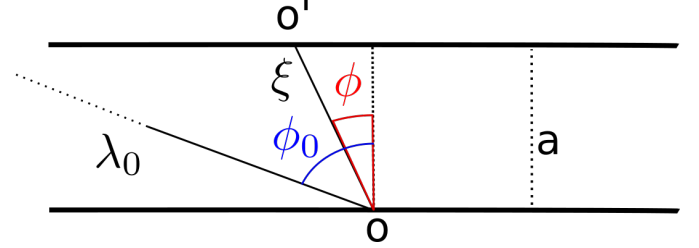


Figura 7: Esquema utilizado por Lovell para derivar λ_{eff}

Así, sea a el grosor de la película, λ_0 el MFP del

bulk, ϕ el ángulo azimutal entre la trayectoria post colisión y la normal de la superficie. Definimos $\xi(\phi)$ como la distancia recorrida asociada al camino libre después de un evento de colisión, donde si el electrón mantiene o aumenta la proyección de su dirección en el plano que definen las superficies se considera que su MFP será igual al del bulk.

En otras palabras, podemos definir un ángulo crítico $\phi_0 = \arccos(\frac{a}{\lambda_0})$ tal que $\xi(\phi) = \begin{cases} \frac{a}{\cos(\phi)} & \text{para } \phi < \phi_0 \\ \lambda_0 & \text{para } \phi > \phi_0 \end{cases}$ y así al integrar sobre una distribución uniforme de ángulos post-colisión obtenemos que

$$\lambda_{eff} = \int_0^{\pi/2} \xi(\phi) \sin(\phi) d\phi = \left[\int_0^{\phi_0} a \frac{\sin(\phi)}{\cos(\phi)} d\phi + \int_{\phi_0}^{\pi/2} \lambda_0 \sin(\phi) d\phi \right] \quad (29)$$

que al integrar resulta

$$\lambda_{eff} = a \left(1 + \ln\left(\frac{\lambda_0}{a}\right) \right) \quad (30)$$

desde donde resulta relativamente fácil obtener la razón entre la conductividad del bulk y la de la película al reemplazar en la ec. (23)

Es evidente que la caracterización de λ_0 es cuanto menos dudosa, aunque el modelo permitió a Lovell explicar adecuadamente sus datos para películas de Rubidio, y Andrews [28] aplicó el mismo argumento para cuidadosas mediciones de conductividad realizadas en cables delgados de mercurio y estaño para un variado rango de temperaturas, con resultados adecuados.

Una mejora importante del modelo viene de una mejor caracterización del significado de camino libre.

Siguiendo a Dingle [29], y partiendo de los mismos postulados que en el desarrollo de Lovell, podemos considerar que después de un evento de colisión la probabilidad de que ocurra otra colisión después de haber recorrido una distancia r es una variable aleatoria que sigue una distribución de Poisson, de forma que $P(r, r+dr) = \exp(-r/\lambda_0) dr/\lambda_0$. Así considerando que existe una distancia máxima fija a recorrer r_o , el camino libre medio efectivo será

$$\lambda_{eff} = \int_0^\infty P(r) r dr = \int_0^{r_0} r \frac{\exp(-r/\lambda_0)}{\lambda_0} dr + \int_{r_0}^\infty r_0 \frac{\exp(-r/\lambda_0)}{\lambda_0} dr \quad (31)$$

de forma que al integrar obtenemos que

$$\lambda_{eff}(r_0) = \lambda_0(1 - \exp(-r_0/\lambda_0)) \quad (32)$$

Ahora podemos hacer la distancia máxima que puede ocurrir entre dos eventos función de la posición del evento anterior y otras variables aleatorias que modelan la posible dirección. Aquí es donde entra explícitamente y de forma más clara la hipótesis de Lovell, pues al considerar que la gran mayoría de los eventos ocurre en la superficie misma basta integrar en los posibles puntos de la superficie.

Así, para una película delgada con reflexión completamente difusa:

$$\lambda_{eff} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \lambda'(r_0(\theta, \phi)) \sin\phi \, d\theta \, d\phi = \int_0^{\pi/2} \lambda_0(1 - \exp(-\frac{r_0(\phi)}{\lambda_0})) \sin\phi \, d\phi \quad (33)$$

donde al evaluar utilizando los reemplazos $\kappa = \frac{a}{\lambda_0}$, $t = \frac{1}{\sin\phi}$, entonces resulta

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\lambda_{eff}}{\lambda_0} = 1 - \exp(-\kappa) - \kappa E_i(-\kappa) \quad (34)$$

con $E_i(\kappa)$ definida de forma análoga al apéndice B.

El caso para cables delgados es un poco más complejo. Considerando un cable de diámetro d donde el campo \mathbf{E} apunta en la dirección paralela al eje de este, obtenemos que el camino máximo para un punto cualquiera de la superficie del cable en función la dirección definida por de el ángulo polar θ y el ángulo azimutal ϕ es $r_0 = d \cos\phi / \cos\theta$, por lo que aplicando las mismas ideas previas obtenemos que:

$$\lambda_{eff} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \lambda'(r_0(\theta, \phi)) \sin\phi \, d\theta \, d\phi = \frac{\lambda_0}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \left(1 - \exp\left[\frac{-d \cos\phi}{\lambda_0 |\cos\theta|}\right]\right) \sin\phi \, d\theta \, d\phi \quad (35)$$

La solución analítica es bastante compleja (ver detalles en [29]), y me parece que solo cabe destacar que el resultado aproximado para $\kappa = d/\lambda_0$ es que

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \kappa + \frac{\kappa^2}{4} (\ln[1/\kappa] - C + 2 \ln[2] + 1) \quad (36)$$

Comparando con el resultado para películas delgadas (ec. (34)) notamos que existe una diferencia importante en los efectos dimensionales cuando las restricciones al camino libre medio ocurren en más de una dirección. Las figuras 9 y 10 muestran el efecto de forma más explícita.

5.1.2. $\lambda_0 \ll d$

Para los casos donde las dimensiones características de la estructura son mucho más grandes que el camino libre medio electrónico del bulk del material, Dingle (1950) [29] publicó un argumento basado en consideraciones dimensionales.

Su razonamiento considera cables de sección transversal arbitraria, donde por la relación entre las dimensiones relevantes esperaríamos que los cambios efectivos en la conductividad ocurran solo cerca de las superficies del cable. Luego podemos expresar la conductividad neta σ como la contribución ponderada por área de la conductividad afectada localmente por scattering superficiales σ' y la conductividad del bulk σ_0 . Sea A el área la sección transversal del cable y P su perímetro, entonces

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\sigma_0 A - P(\sigma_0 - \sigma') dr}{\sigma_0 A} = 1 - \frac{CP\lambda_0}{A} \quad (37)$$

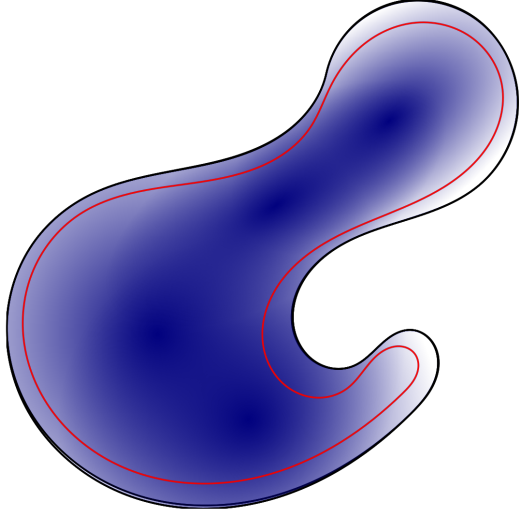


Figura 8: Esquema del argumento de Dingle. La región donde esperaríamos que la conductividad efectiva disminuyera por colisiones es adyacente a la superficie del conductor

metría particular de la superficie entra en la BTE, de forma que resulta conveniente demostrar el procedimiento general mediante el análisis de un caso particular.

Consideremos la conductividad DC de una película metálica delgada acotada por los planos $z=0$ y $z=a$, sometida a un campo eléctrico $\mathbf{E} = E\hat{x}$

Suponiendo que podemos describir la distribución de los electrones mediante

$$f = f_0 + f_1(\mathbf{v}, z) \quad (38)$$

donde f_0 corresponde a la distribución de Fermi-Dirac sobre funciones propias de electrones libres y $f_1(\mathbf{v}, z)$ contiene la dependencia espacial de la velocidad. En tal caso, la ecuación (10) queda de la forma

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p} \cdot \nabla_r}{m} - eE \frac{\partial}{\partial v_x} \right) (f_0 + f_1(\mathbf{v}, z)) = \frac{f_0 - f}{\tau} \quad (39)$$

Al comparar con (4) y (12), notamos que la derivada temporal es esencialmente el transiente, y por tanto en equilibrio se puede despreciar. Asimismo, asumiendo que $-eE \frac{\partial f}{\partial v_x} \simeq -eE \frac{\partial f_0}{\partial v_x}$ (el efecto del campo sobre f_1 es pequeño y considerar tal término es analíticamente muy complejo y nos lleva a desviaciones a la ley de Ohm [30] que experimentalmente son muy pequeñas), obtenemos que f_1 debe cumplir que

$$\frac{\partial f_1}{\partial z} + \frac{f_1}{\tau v_z} = \frac{eE}{m v_z} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \quad (40)$$

que tiene como solución general

$$f_1 = \frac{Ee\tau}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left[1 + F(\mathbf{v}) \exp\left(-\frac{z}{\tau v_z}\right) \right] \quad (41)$$

Donde se introduce la constante C de tal forma que se separa la variación $\frac{(\sigma' - \sigma_0)dr}{\sigma_0}$ en un factor constante y la esperada dependencia respecto a λ_0 . Su forma explícita no depende de la geometría y se obtiene al comparar el resultado con un argumento formal desarrollado por Fuchs.

5.2. Teoría de Fuchs-Sondheimer

De forma más general que los argumentos previos, Fuchs desarrolló en 1936 un tratamiento para describir las variaciones en conductividad que resultan de el cambio al camino libre medio por scattering en superficies para películas delgadas, tomando como premisa que los mecanismos de scattering del bulk, reflejados en τ , corrían también para especímenes con dimensiones comparables a $\tau \cdot \mathbf{v}_f$, siguiendo por tanto la idea empírica reflejada en la regla de Mathiessen de que los eventos estadísticamente independientes debiesen reflejarse en componentes aditivos en el recíproco de τ .

El tratamiento realizado busca reflejar el efecto de la superficie en la distribución estadística de los electrones [30], dentro del formalismo de la ecuación de transporte de Boltzmann. Como es esperable, la geo-

donde $F(\mathbf{v})$ es una función arbitraria de la velocidad, que podemos encontrar al aplicar condiciones de borde apropiadas para el sistema en consideración. Quizás la hipótesis más simple es que los planos que confinan la película actúan como una barrera que refleja de forma totalmente difusa los electrones incidentes, de forma que esperaríamos que precisamente en los límites de la película la distribución de electrones que 'salen' este descrita esencialmente por f_0 , lo que implica que

$$\begin{aligned} f_1(\mathbf{v}, 0) &= 0 \text{ si } v_z > 0 \\ f_1(\mathbf{v}, a) &= 0 \text{ si } v_z < 0 \end{aligned} \quad (42)$$

de forma que $F(\mathbf{v}) = \begin{cases} -1 & \text{para } v_z > 0 \\ -\exp\{\frac{a}{\tau v_z}\} & \text{para } v_z < 0 \end{cases}$ y por lo tanto podemos separar f_1 en

$$\begin{aligned} f_1^+ &= \frac{Ee\tau}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left[1 - \exp\left\{-\frac{z}{\tau v_z}\right\} \right] \text{ si } v_z > 0 \\ f_1^- &= \frac{Ee\tau}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left[1 - \exp\left\{\frac{a-z}{\tau v_z}\right\} \right] \text{ si } v_z < 0 \end{aligned} \quad (43)$$

Puede ser útil notar que la distribución obtenida de esta forma es autoconsistente en el sentido de que la distribución espacial sigue siendo homogénea, y por tanto no esperaríamos encontrar un campo eléctrico neto generado por la gradiente de la densidad electrónica. Si esperaríamos encontrar un campo magnético inhomogéneo espacialmente asociado a las eventuales densidades de corriente no uniformes (ec. (46)), pero es razonable despreciarlo por la pequeña magnitud relativa a los campos eléctricos presentes. Para encontrar la conductividad, debemos integrar sobre la distribución de velocidades. Resulta más cómodo utilizar coordenadas esféricas en el espacio de velocidades, donde eligiendo $v_z = v \cos(\theta)$ y notando que $\frac{\partial f_0}{\partial v_x} = \frac{\partial f_0}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{\partial f_0}{\partial v} \frac{v_x}{v}$ obtenemos

$$\int \mathbf{v} \cdot f d\mathbf{v} = \frac{eE\tau}{m} \int_0^\infty v^3 \frac{\partial f_0}{\partial v} \int_0^{2\pi} \cos^2(\phi) d\phi \left[\int_0^{\pi/2} \sin^3(\theta) \{1 - \exp\frac{-z}{\tau v \cos(\theta)}\} d\theta + \int_{\pi/2}^\pi \sin^3(\theta) \{1 - \exp\frac{a-z}{\tau v \cos(\theta)}\} d\theta \right] dv \quad (44)$$

Donde utilizamos que la velocidad media para la distribución de Fermi-Dirac es cero. Aprovechando que para un gas de electrones degenerado descrito por f_0 se cumple que para una función $\Phi(v)$ analítica cualquiera:

$$-\int_0^\infty \Phi(v) \frac{\partial f_0}{\partial v} dv = \Phi(\hat{v}) \quad (45)$$

e integrando en ϕ la ecuación (44) queda luego de un reordenamiento algebraico:

$$\mathbf{J}(z) = -en \int \mathbf{v} \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{v} = \frac{\pi n e^2 E \tau}{m} \hat{v}^3 \int_0^{\pi/2} \sin^3 \theta \{1 - \exp(\frac{-a}{2\lambda_0 \cos \theta}) \cosh(\frac{a-2z}{2\lambda_0 \cos \theta})\} d\theta \quad (46)$$

Donde reexpresamos el promedio sobre todas las velocidades del tiempo de relajación τ por la rapidez; definiendo así el camino libre medio λ_0 . Esta ecuación describe la distribución de corriente en función del espesor. En este punto es posible integrar sobre z para encontrar la conductividad efectiva de la película para comparación con valores experimentales.

$$\sigma = \frac{1}{Ea} \int_0^a \mathbf{J}(z) dz = \frac{n e^2 \lambda_0}{m_e v_f} \left(1 - \frac{3\lambda_0}{2a} \int_0^{\pi/2} \sin^3 \theta \cos \theta \{1 - \exp\left(\frac{-a}{\lambda_0 \cos \theta}\right)\} d\theta \right) \quad (47)$$

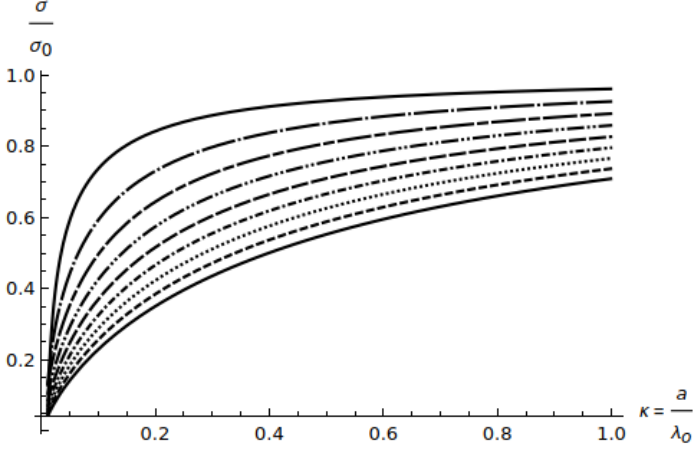


Figura 9: Corrección dimensional para una película delgada [ecuación (74)] en función de κ para valores de p entre 0.1 y 0.9 cada 0.1.

Esta expresión es de difícil cómputo, pero con cierto tratamiento algebraico (ver apéndice B) se obtienen expresiones para la razón entre la conductividad de la película y la conductividad del bulk que en los casos límites son relativamente simples:

$$\begin{aligned} \frac{\sigma}{\sigma_0} &\simeq 1 - \frac{3\lambda_0}{8a}, \quad a \gg \lambda_0 \\ \frac{\sigma}{\sigma_0} &\simeq \frac{3a \ln(\frac{\lambda_0}{a})}{4\lambda_0}, \quad a \ll \lambda_0 \end{aligned} \quad (48)$$

Comparando la primera expresión con con (37), donde para una película delgada $P/A \simeq 2/a$, nos muestra cierta coherencia entre los distintos argumentos, podemos identificar que $C = 3/8$.

Una corrección estrictamente fenomenológica introducida inicialmente por Fuchs consistió en reconocer la posibilidad de que en los límites de la película una fracción de los electrones pudiesen ser reflejados de forma elástica, cambiando de signo el componente de la velocidad normal a la superficie. En tal caso, suponiendo que en una fracción p de los eventos la colisión se elástica, las condiciones de borde para $F(\mathbf{v})$ pasan a ser:

$$\begin{aligned} f(z=0, \mathbf{v} \mid v_z > 0) &= f_0 + f_1^+(z=0, v_z) = p(f_0 + f_1^-(z=0, -v_z)) + (1-p)f_0 \\ f(z=a, \mathbf{v} \mid v_z < 0) &= f_0 + f_1^-(z=a, v_z) = p(f_0 + f_1^+(z=a, -v_z)) + (1-p)f_0 \end{aligned} \quad (49)$$

donde no es difícil ver que para $p=0$ las condiciones se reducen al caso ya discutido (ecuación (42)). Estas condiciones son suficientes para obtener una forma explícita para la ecuación (41), obteniéndose:

$$\begin{aligned} f_1^+ &= \frac{Ee\tau}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left[1 - \frac{1-p}{1-p \exp(-a/\tau v_z)} \exp\left\{-\frac{z}{\tau v_z}\right\} \right] \quad \text{si } v_z > 0 \\ f_1^- &= \frac{Ee\tau}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left[1 - \frac{1-p}{1-p \exp(a/\tau v_z)} \exp\left\{\frac{a-z}{\tau v_z}\right\} \right] \quad \text{si } v_z < 0 \end{aligned} \quad (50)$$

El procedimiento para obtener la conductividad efectiva es análogo en este punto al seguido previamente, donde obtenemos que (ver apéndice C)

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 + \frac{3}{2\kappa}(1-p) \int_1^\infty \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \left\{ \frac{1 - \exp(-\kappa t)}{1 - p \exp(-\kappa t)} \right\} dt \quad (51)$$

donde $\kappa = \frac{a}{\lambda_0}$. El evaluar $p=0$ nos entrega un resultado análogo a (47), mientras que si los eventos de colisión son completamente elásticos obtenemos que la conductividad es igual a la del bulk, de forma coherente con los ideas mecanísticas para justificar el efecto de las superficies.

La ecuación (74) del apéndice B representa la expansión en series para la razón entre la conductividades de la película y el bulk, de donde es posible extraer el comportamiento para películas muy delgadas o gruesas:

$$\begin{aligned} \frac{\sigma}{\sigma_0} &\simeq 1 - \frac{3\lambda_0(1-p)}{8a}, \quad a \gg \lambda_0 \\ \frac{\sigma}{\sigma_0} &\simeq \frac{3a \ln(\frac{\lambda_0}{a})}{4\lambda_0} \frac{(1+p)}{1-p}, \quad a \ll \lambda_0 \end{aligned} \quad (52)$$

La teoría de Fuchs-Sondheimer modela apropiadamente los cambios de conductividad efectivos encontrados experimentalmente en estructuras de baja dimensionalidad. Las mejores mediciones experimentales se realizan a temperaturas muy bajas, de forma que la razón λ_0/a es de magnitud importante para películas relativamente gruesas, las cuales presentan menor cantidad de imperfecciones morfológicas. Evidentemente existen una serie de características de películas reales que el modelo no considera, donde es particularmente relevante el efecto de la rugosidad superficial y la estructura policristalina de la película. En [30] y [31] se pueden ver comparación con datos experimentales.

Esta teoría fue utilizada por años para ajustar datos experimentales (tanto para extrapolar las características de la película como para hacer investigaciones relativas al valor del camino libre medio λ_0), aunque sus asunciones poco generales [32] e arbitrariedad para asignar correlaciones entre propiedades físicas y parámetros en la teoría [33] generó dudas sobre la validez y utilidad de los resultados.

5.3. Corrección de Dingle para cables delgados

El otro caso que va a ser de interés para nuestra posterior discusión de conducción en agregados de clusters son los cálculos de correcciones dimensionales para cables cilíndricos. El calculo es análogo al realizado previamente, aunque la ecuación de transporte deriva en una ecuación en derivadas parciales para las coordenadas espaciales, haciendo la solución más compleja. Si consideramos un cilindro de radio a cuyo eje principal es paralelo al campo eléctrico $\mathbf{E} = E\hat{z}$, entonces esperaríamos que el cambio respecto a la distribución de equilibrio dependa esencialmente de x e y :

$$f = f_0 + f_1(\mathbf{v}, x, y) \quad (53)$$

de forma que la aplicación de la ecuación (12) queda:

$$v_x \frac{\partial f_1}{\partial x} + v_y \frac{\partial f_1}{\partial y} + \frac{f_1}{\tau} = \frac{eE}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_z} \quad (54)$$

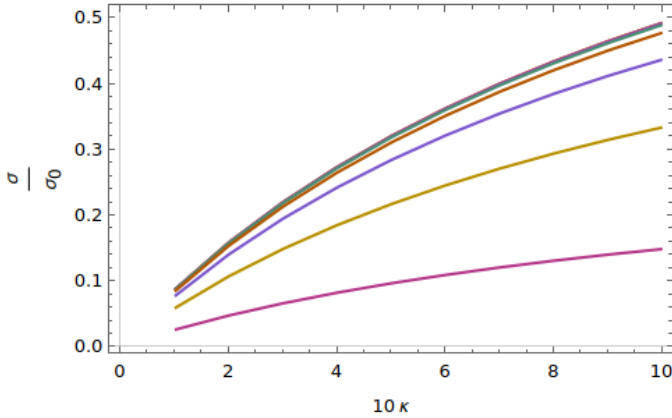


Figura 10: Corrección dimensional para un cable delgado [ecuación (87)] en función de 10κ para valores de p entre 0.1 y 0.9 cada 0.1. Notar mayor efecto neto y el mayor efecto del parámetro p

Para no ser redundante y hacer más leíble el texto, los cálculos se dejan en el apéndice C.

La solución para el cambio en la conductividad efectiva para cables delgados es

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{12}{\pi} \int_0^1 (1-t^2)^{1/2} S_4(\kappa t) dt \quad (55)$$

$$S_n(u) = \int_1^\infty \exp(-ut) (t^2 - 1)^{1/2} t^{-n} dt$$

donde la influencia de reflexión parcialmente difusa queda en términos de una serie en p , como muestra la ec. (87) del apéndice C. Como es de esperar, el efecto sobre la razón de la conductividad al agregar condiciones de borde más restrictivas es más relevante. Por lo mismo, los cambios en la proporción de reflexiones difusas p genera una dependencia funcional más fuerte para un κ dado. En tal sentido el diagnóstico de flujos gaseosos a través de cables delgados tiene mayor sensibilidad que para el caso de películas, aunque su integridad mecánica y dificultad de fabricación hacen

que su aplicación tecnológica sea mucho más limitada.

5.4. Correcciones y variantes de la teoría de FS

La introducción del parámetro p a la teoría permite generar un marco teórico para diagnosticar procesos donde se podría esperar un cambio en la proporción de eventos difusos/especulares. Por ejemplo, si consideramos una película delgada de escasa rugosidad superficial, uno esperaría que la presencia de adátomos (como por ejemplo partículas de un gas fisisorbidas en la superficie) genere un potencial con poca coherencia espacial, de forma que uno esperaría que la proporción de eventos de scattering 'especulares' disminuya.

Evidentemente tal efecto ocurre en solo una de las interfaces, por lo que un modelo adecuado requiere la modificación pertinente a las condiciones de borde previamente consideradas. En efecto Lucas [34] realizó tal análisis, donde si p y q describen la proporción de eventos difusos en cada una de las superficies (esperaríamos que la dependencia funcional sea la misma para cada una) resulta para la razón de las conductividades la expresión:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{3}{4\kappa} \int_0^1 \frac{(t - t^3)(1 - \exp[-\kappa/t])}{1 - pq \exp[-\kappa t]} [2 - p - q + \{p + q - 2pq\} \exp(-\kappa/t)] dt \quad (56)$$

donde se puede observar que si $p = q$, la ecuación (56) se reduce a el análogo de Fuchs-Sondheimer si en la ecuación (71) se realiza la substitución $t = \cos \theta$.

Como veremos en la próxima sección, la aplicación de esta expresión al diagnóstico de flujos gaseosos es apropiada cuando contamos con muestras epitaxiales e idealmente con baja rugosidad superficial. Esto se debe a que contamos con 4 parámetros que ajustar: κ, σ_0, p y q . Usualmente el espesor es una cantidad conocida, por lo que lo que en la dependencia en $\kappa = a/\lambda_0$ corre exclusivamente por λ_0 ⁸ y su esperable relación con la temperatura. El requerimiento de epitaxia consiste en que en tal caso la resistividad de la película si fuera de dimensiones infinitas (σ_0) sería la misma que la de el material en bulk (la potencial diferencia se suele asociar a cambios en la estructura de granos). De ser así, si tenemos un espacio muestral con más de un grosor y realizamos mediciones en el rango de temperatura donde la relación entre la cantidad de gas disuelto en el bulk y la variación de resistividad de este sea constante (fig. 1), debiésemos ser capaces de obtener la curva para p y q dados que mejor describa el sistema. Luego el medir σ a distintas presiones parciales debiese permitir encontrar en que medida p (o el parámetro que modele la proporción de eventos difusos en la superficie expuesta al gas) y λ_0 varían en función de la presión parcial. Si suponemos que λ_0 varia respecto a la cantidad de gas absorbido de forma análoga al bulk, entonces en principio se puede obtener la relación entre la cantidad absorbida y una función que describe la proporción de eventos difusos, dependiente la cantidad y distribución de adsorbatos en la superficie. Una completa comprensión de la cinética del proceso requiere conocer explícitamente la relación entre tales adsorbatos superficiales y la distribución de gas en el bulk, por lo que aún se requiere trabajo para desarrollar una expresión empírica que clarifique la forma de mencionada función.

Namba [35] generalizó un poco el modelo al considerar de forma algo más descriptiva la superficie de la película. Su argumento se basa en la observación de que la rugosidad superficial, si bien por lo general de difícil descripción, se puede describir como la suma de ondulaciones relativamente suaves e *indentaciones* que actúan de forma mucho más local. Su idea consiste en describir estas últimas mediante el ya mencionado parámetro de especularidad, mientras las ondulaciones corresponden a variaciones del grosor efectivo de la película. Su corrección requiere caracterizar la superficie, pero entrega una sorprendente correspondencia con los resultados experimentales.

5.5. Teoría de Mayadas-Schatzkes

Como se mencionó previamente, el modelo FS y variantes se utilizaron por años para interpretar datos de conductividad en películas delgadas, donde el camino libre medio λ_0 del bulk y el grosor de la estructura se

⁸Esto asumiendo que el efecto de dilatación térmica de la red y la dilatación asociada a presencia átomos intersticiales sea comparativamente pequeño

utilizaban como parámetros independientes en conjunto a la proporción de scattering especular p para obtener asociar los datos experimentales a características morfológicas de las películas

En estudios con películas delgadas de aluminio depositadas en vidrio, Mayadas [36] utilizó tal formalismo para intentar diagnosticar efectos estructurales (defectos de la red, impurezas y bordes de grano), que se hipotetizaban podían tener influencia en la durabilidad de interconexiones para circuitos integrados. Sus resultados mostraron inconsistencias para el valor de el camino libre medio del bulk entre las distintas muestras, que difícilmente era atribuible a una distinta concentración de impurezas químicas o vacancias.

El análisis realizado sugería que en realidad la resistividad del 'bulk' $\rho_0 = \frac{1}{\sigma_0}$ debiese tener alguna dependencia con el espesor de las películas también. Su hipótesis es que esta relación estaba asociada a que existe una correlación para películas policristalinas entre el grosor y el tamaño medio D de los granos. Luego si se piensa en la interfaz entre granos contiguos con distinta orientación cristalina como una posible causa de scattering, esperaríamos una contribución (potencialmente dependiente de la temperatura) a la resistividad a raíz de este efecto. Este efecto es generalmente despreciado en muestras macroscópicas ya que por lo general el valor de D es considerablemente mayor que λ_0 , incluso a temperaturas altas.

Para calcular cuantitativamente este efecto, Mayadas y Shatzkes [37] postularon, basados en que en películas generadas mediante PVD los granos cristalinos suelen formarse en forma 'columnar' (es decir que las interfaces son en su mayoría perpendiculares a la normal de la película), que se podía modelar las interfaces como una serie de planos perpendiculares al campo externo \mathbf{E} distribuidos aleatoriamente y que cuyo efecto en los estados electrónicos se podía pensar como un potencial de corto alcance y suave, de forma que las interfaces representadas por planos paralelos a \mathbf{E} solo generan reflexiones especulares (y por tanto no afectan la velocidad media en la dirección del campo, que es la que efectivamente define la conductividad). De acuerdo a la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, podemos tratar estos potenciales como perturbaciones que inducen transiciones entre estados de igual energía con una cierta probabilidad, de forma que en nuestro 'equilibrio de efectos' ilustrados en la ecuación (26) tenemos que incluir en el término de scattering las transiciones para cada uno de los vectores de onda ponderados por la distribuciones que definen la densidad local de los respectivos estados en juego.

En tal caso, podemos expresar la ecuación de transporte de Boltzmann como

$$eEv_x \frac{\partial f_0(\mathbf{k})}{\partial \epsilon} = \int P(\mathbf{k}, \mathbf{k}') [\Phi(\mathbf{k}) - \Phi(\mathbf{k}')] d\mathbf{k} + \frac{\Phi(\mathbf{k})}{\tau} \quad (57)$$

donde $\Phi(\mathbf{k}) = f(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k})$ es la desviación respecto a la distribución de equilibrio.

Suponiendo entonces que podemos describir aproximadamente los estados electrónicos mediante los estados $\Psi_i = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$, el calculo de $P(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ requiere evaluar el efecto de la perturbación causada por los planos. Los detalles se pueden ver en el apéndice D.

El resultado de la teoría es que el considerar eventos de scattering por interfaces de grano introduce un término aditivo a el tiempo de relajación $1/\tau^* = 1/\tau + 2F(|k_x|)$, de forma que podemos expresar la conductividad en términos de la ecuación (24) con un único índice de banda

$$\sigma_g = \frac{e^2}{4\pi^3} \iint_{S_f} \frac{\tau^* v_x^2}{|\nabla_k E|} dS_f = \frac{3\sigma_0}{2\tau} \int_{-1}^1 \tau^*(q) q^2 dq \quad (58)$$

Si se cumple que la distancia media entre planos d es igual al diámetro medio D de granos cristalinos, entonces $F(|k_x|) \simeq \frac{\alpha}{2\tau} \frac{k_f}{|k_x|}$ y podemos evaluar directamente en términos de $\alpha = \frac{\lambda_0 R}{d(1-R)}$ para obtener

$$\frac{\sigma_g}{\sigma_0} = 3 \left[\frac{1}{3} - \frac{\alpha}{2} + \alpha^2 - \alpha^3 \ln \left(1 - \frac{1}{\alpha} \right) \right] \quad (59)$$

Si bien uno podría estar tentado con tomar σ_g en vez de σ_0 para aplicar la ecuación de FS y así combinar efectos de grano con scattering en la superficie, es importante notar que la modificación efectiva que introduce la teoría de MS es un cambio en el tiempo de relajación que entra en la ecuación de transporte de Boltzmann (ec. (12)), de forma que una combinación apropiada de ambas teorías para películas delgadas requiere replantear la ecuación (40) en términos de este nuevo tiempo de relajación que incluye implícitamente el grosor de la película, alterando efectivamente las condiciones de borde que definen las soluciones para la función de distribución para los portadores de carga.

Así las soluciones para la ecuación de transporte que incluye efectos de interfaces de grano y scattering en las superficies son análogas a (50) mientras se reemplace τ por τ^* .

Como el procedimiento es análogo al ya realizado, dejamos simplemente expresado el valor de la resistividad efectiva para una películas policristalina con tamaño de grano medio $D \simeq d$, grosor a y proporción de reflexión difusa p en las superficies:

$$\sigma = \sigma_g - \frac{6\sigma_0}{\pi\kappa}(1-p) \int_0^{\pi/2} \int_1^\infty d\phi \frac{\cos^2 \phi}{H^2(t, \phi)} \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \frac{\exp(-\kappa t H(t, \phi))}{1 - p \exp(-\kappa t H(t, \phi))} dt d\phi \quad (60)$$

donde $H(t, \phi) = 1 + \frac{\alpha}{\cos \phi (1 - 1/t^2)^{1/2}}$. El problema de esta expresión⁹ para diagnosticar flujos gaseosos en películas delgadas es que se incluyen implícitamente parámetros estructurales (en términos de el tamaño medio de grano cristalino) de difícil obtención experimental.

Una objeción razonable a los modelos semiclásicos es que no son capaces de capturar efectivamente una serie de efectos cuánticos asociados tanto a la dimensionalidad como a efectos de correlación electrónica y localización que surgen de efectivamente solucionar la ecuación de Schroedinger para aproximaciones menos laxas. Existen formalismos alternativos que utilizan tratamientos distintos para describir el sistema (ver por ejemplo [38] para un tratamiento del problema dimensional que se basa en el formalismo de Kubo [39] para calcular de forma explícita además el efecto de la rugosidad superficial e interfaces cristalinas), aunque la feasibility de computar numéricamente los efectos depende de que tan bien se adapten al problema particular.

Evidentemente el mayor problema con los formalismos semiclásicos no es que sean relativamente laxos para relacionar adecuadamente los parámetros teóricos con las características propias de cada muestra (o los mecanismos físicos particulares de los cuales devienen tales parámetros), sino que existen desviaciones sistemáticas respecto a datos experimentales, particularmente en materiales cuyo comportamiento varía notoriamente del que predice el modelo de electrones libres (tales ideas se utilizaron en la derivación de los dos tipos de correcciones). Por ejemplo, ver [40], donde se comparan cuidadosamente películas de tungsteno con los resultados esperados utilizando las ecuaciones (60) y (74). Tal publicación se enmarca dentro de la búsqueda por optimizar el material para interconexiones en circuitos integrados, donde las estructuras son de un tamaño tal que las resistividades relativas para distintos metales en bulk cambian.

⁹o una eventual corrección que diferencia las proporciones de scattering difuso en ambas superficies de forma análoga al ya mencionado formalismo de Lucas, como se puede ver en la ec. 1 de [38]

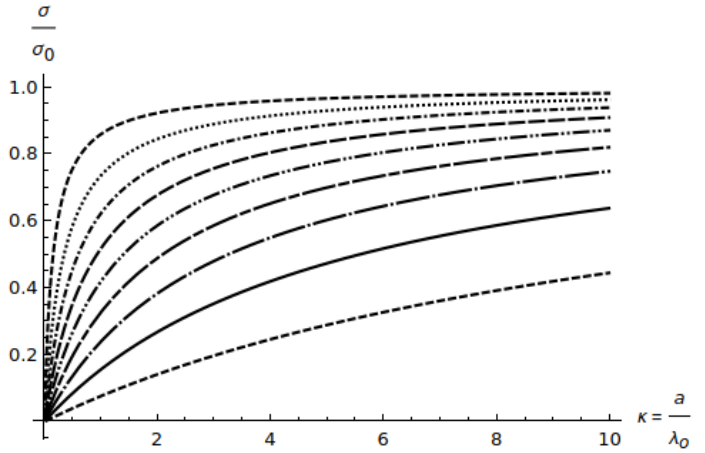


Figura 11: $\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)$ en función de κ según la ecuación 59 para distintos coeficientes de reflexión $R = 0$ a $R = 1$ cada 0.1

6. Un modelo para conductividad de Películas Granulares

Los agregados de clusters metálicos son sistemas inherentemente complejos que presentan un comportamiento variado en lo que respecta a transporte electrónico. Existen reportes en la literatura que mencionan coeficientes térmicos de resistividad negativos [41], comportamiento no óhmico e incluso efectos donde la resistividad a un determinado voltaje sufre violentas variaciones temporales [42], en lo que se suele denominar '*resistive switching*' en analogía al comportamiento de transistores u otros dispositivos activos.¹⁰

Hay dos aspectos particulares que me parece vale la pena destacar: la dependencia morfológica de las propiedades de transporte, y el comportamiento de una estructura dada frente a cambios de potencial y temperatura.

6.1. Efectos Morfológicos y de Materialidad

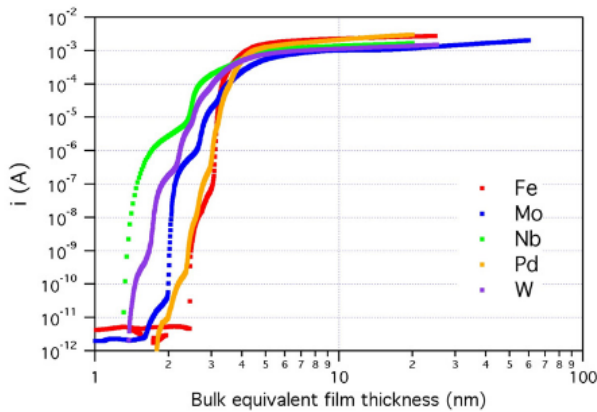


Figura 12: Corriente en función de espesor equivalente a voltaje fijo para aglomerados de clusters de distintos metales. Corresponde a Fig. 4 de [43]

Las correcciones dimensionales pertinentes no están ni cerca de cubrir la brecha. Esto se puede atribuir parcialmente a la ausencia de orden y al bajo grado de conectividad de la estructura que intuitivamente esperaríamos.

Nótese que bajo un cierto espesor efectivo¹¹ crítico la conductancia es extremadamente baja, hasta que en un corto intervalo de espesor efectivo se produce un aumento exponencial. Esta transición se explica por lo que se conoce como conductividad por percolación. La idea fundamental es que el salto por efectos de tunelamiento, el transporte electrónico requiere de que los electrodos estén topológicamente conectados, y bajo un régimen de deposición aleatorio existe un pequeño rango crítico, conocido como umbral de percolación, donde la cantidad de caminos continuos de material conductor entre los electrodos aumenta rápidamente.

Como ya mencionamos, el proceso es característico de varias técnicas de deposición física de vapor, y la diferencia relativa entre las incidencias de el umbral de percolación en función de la masa depositada para distintas distribuciones de tamaño de las partículas depositadas puede entregar información sobre los procesos de difusión y agregación para un determinado material (ver fig.5)

¹⁰Aunque evidentemente tal comportamiento tiene un carácter estocástico

¹¹Definido como el espesor si la película de clusters tuviera la misma densidad por unidad de área que el bulk del material. El espesor real es mayor porque el uso del espacio no es completo y por diferencias entre las distancias interatómicas asociadas a las distintas estructuras de equilibrio entre bulk y clusters

Consideremos en primer lugar los datos de Barberini et al. [43]. En esta publicación se generan películas granulares de Pd, Mo, W, Fe y Nb; con distribuciones de tamaños similares a las que pretendemos modelar. La deposición se monitorea paralelamente con una microbalanza de cuarzo y un par de electrodos interdigitados que miden la resistencia, de forma que es posible obtener la corriente que fluye por los electrodos a un voltaje fijo en función de la masa depositada. El voltaje utilizado (100mV) es suficientemente bajo para que el calentamiento de Joule sea despreciable y la resistencia presente un comportamiento suave. Consideremos los datos de la figuras 12 y 13.

La primera observación pertinente es la magnitud de las resistividades encontradas. Al igual que en los clusters de cobalto que intentamos modelar, la resistividad efectiva de los agregados está entre 3 y 4 órdenes de magnitud por sobre la resistividad del bulk, y las

Una observación que puede resultar bastante esclarecedora para modelar el sistema es que el comportamiento relativo de las resistividades para los agregados de clusters no es idéntica al comportamiento del bulk. De la tabla 1, podemos ver que en orden creciente de resistividades del bulk a temperatura ambiente, $\rho_W < \rho_{Mo} < \rho_{Fe} < \rho_{Pd} < \rho_{Nb}$, mientras que de la figura 12 notamos que para los agregados a $t_{eq} \simeq 10nm$, $\rho_{Fe} < \rho_{Pd} < \rho_{Nb} < \rho_W < \rho_{Mo}$. Suponiendo que las morfologías sean similares ¹², es posible explicar este fenómeno si se atribuye la conductividad de la película a la suma de contribuciones de estructuras microscópicas individuales, donde entonces los efectos dimensionales (dependientes como ya vimos esencialmente de la razón entre el camino libre medio electrónico del bulk λ_0 y las dimensiones características de la estructura) generarían hipotéticas variaciones de la conductividad efectiva de los agregados.

Esta hipótesis es soportada en parte por el comportamiento de la resistividad pasado el umbral de percolación. Si suponemos que se puede explicar mediante una teoría que considere como dimensión relevante el grosor de la película (aunque evidentemente modificando los tiempos de relajación por las

imperfecciones y densidad electrónica por efectos de localización), entonces esperaríamos una disminución de la resistividad conforme crece la película, comportamiento que evidentemente no se observa.

Como guía, podemos aplicar la ecuación (55) con $\lambda_{0,rt}$ tomado del cuadro 2 y utilizar como radio de los cables el diámetro medio de los clusters medido por AFM en la referencia [43](2.65 nm), de donde podemos observar que efectivamente existe el mencionado cambio de orden relativo de resistividad efectiva, aunque no sigue la misma tendencia respecto a los datos experimentales, siendo particularmente anómalo que el molibdeno tenga la mayor resistividad equivalente.

Lo que personalmente me parece menos evidente es que la resistividad efectiva crezca a medida que lo hace el grosor de la película. El comportamiento es altamente contraintuitivo y reconozco haber buscado más datos experimentales que no mostraran el efecto. La figura 14, obtenida de una publicación donde se describen agregados de clusters de Ag con distribuciones de tamaño similares [44], muestra el mismo comportamiento. Si la morfología fuese uniforme conforme se

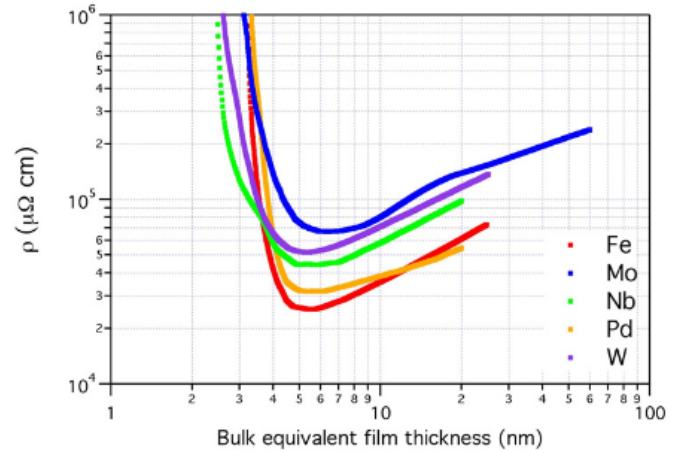


Figura 13: Resistividad de aglomerados de Clusters para distintos metales en función del espesor efectivo. Fig. 5 de la publicación [43]

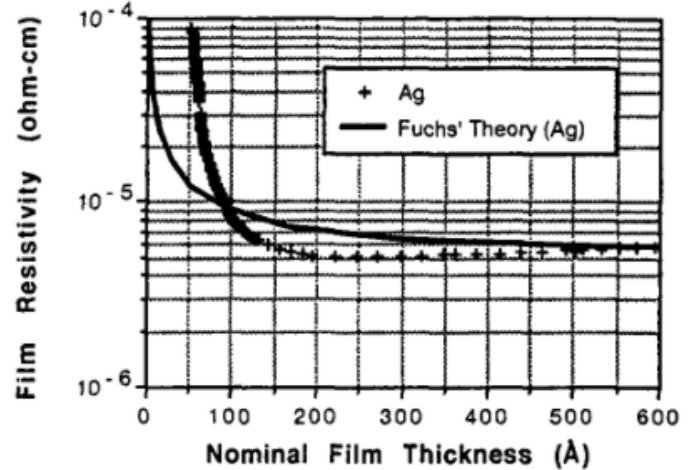


Figura 14: Resistividad efectiva de Clusters de Ag en función de espesor nominal, obtenido de [44]

¹²Cabe preguntarse si eventuales diferencias en la tendencia a difundir entre clusters para los distintos materiales pueden contribuir a diferencias morfológicas significativas. Se puede argumentar que no pareciera ser el caso basándonos en las siguientes consideraciones: Una mayor difusión implicaría paralelamente un menor umbral de percolación y menor variación en la conductividad respecto al bulk (por formarse estructuras mas densas y 'conectadas'). Salvo por el Nb, los umbrales de percolación están ordenados de forma inversa a la temperatura de fusión del bulk de cada uno de los metales, que tiende a ser una buena medida de la magnitud de las fuerzas entre los elementos de la red y por tanto correlacionados inversamente con la facilidad para difundir.

Cuadro 2: Tabla que compila valores experimentales para la resistividad de distintos metales en bulk y ciertos parámetros que definen su transporte electrónico bajo el marco conceptual de la teoría de Bloch-Sommerfeld (ecuación (25) y adyacentes). Valores obtenidos de [13], salvo que se especifique lo contrario. La aparición de 2 valores para el Co tiene que ver con la marcada diferencia entre los estados con distinto spin. σ/σ_0 calculado a partir de la ec. (55) (Formalismo Dingle, $p=0$)

Elemento	$\rho_{bulk,300K}(\mu\Omega cm)$	τ (fs)	$\lambda_{0,rt}$ (nm)	$\lambda_0 \times \rho_0(10^{-16}\Omega m^2)$	κ	$\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)_d$	$\rho_{d,300K}(\mu\Omega cm)$
W	5.28	16.0	15.5	8.20	0.17	0.138	38.0
Mo	5.34	12.2	11.2	5.99	0.24	0.184	28.9
Pd ¹	10.7	10.3	3.0	3.53	0.88	0.459	23.3
Fe ²	9.71		5.8	5.6	0.46	0.302	32.1
Nb ³	15.2		2.6	3.91	1.02	0.498	30.5
Co	6.2	21.2/17.6	11.8/7.7	7.31/4.82			
Ag	1.58	36.8	53.3	8.46	0.05	0.046	34.3

¹ Obtenido de [12] ² Obtenido de [45] ³ Obtenido de [46]

desarrolla la película (al menos después del umbral de percolación), entonces cualquier efecto relacionado con scattering en superficies debiese ser en la escala de tamaño de los clusters y por consiguiente independiente del grosor neto, de forma que la resistividad no debiese depender del espesor (o en otros términos, la resistencia de lámina de la película debiese ser proporcional a su grosor, al menos para la configuración de electrodos utilizados en [43] y [42]).

6.2. Relaciones Voltaje-Corriente

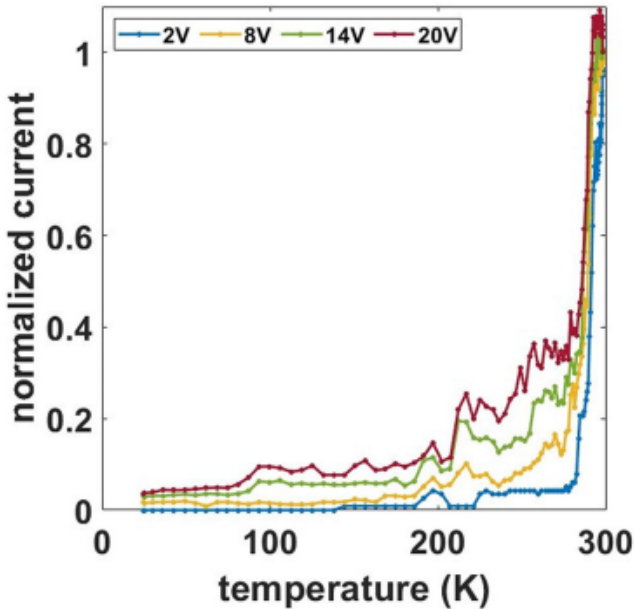


Figura 15: corriente normalizada respecto al valor a 300K al respectivo voltaje para agregados de clusters de Au en función de la temperatura, obtenido de [41]

Pasado el umbral de percolación, es razonable suponer que el transporte de carga esta dominado por el flujo de electrones entre clusters contiguos. Como es en parte esperable, la naturaleza de las interfaces juega un papel fundamental en sus características. Por ejemplo, consideremos los datos de Mirigliano et. al [41], donde se reporta la variación térmica de la resistividad para un aglomerado(25nm espesor efectivo) de clusters(distribuidos binormalmente entre 0.4 ± 0.1 nm y entre 6 ± 0.4 nm de diámetro) de Au a distintos voltajes.(Fig. 15)

Salta a la vista de inmediato que el coeficiente térmico de resistividad $\frac{1}{T} \frac{\partial \rho}{\partial T}$ es negativo, y su dependencia funcional en T es más que una simple relación lineal.

De forma muy general, coeficientes térmicos negativos se asocian con materiales semiconductores (donde se explica la disminución por la mayor población de estados en la banda de conducción) o con estructuras donde el tunelamiento prima como mecanismo, debido al aumento de probabilidad de superar barreras potenciales conforma aumenta la temperatura.

De acuerdo a la publicación original, las oscilaciones locales de la corriente corresponden al ruido en la señal asociado a las ya mencionadas variaciones repentinas de resistividad, donde es posible hacerse una idea de la magnitud y frecuencia de estos eventos de acuerdo a la temperatura y voltaje. Este ruido hace difícil apreciar si existe alguna dependencia en el voltaje de el coeficiente térmico de resistividad. Una adecuada observación de tal dependencia puede esclarecer si el comportamiento de el coeficiente térmico se puede explicar por efectos de delocalización electrónica, cambios en el efecto de las interfaces o incluso una mayor contribución de conducción por tunelamiento.

Otro dato relevante respecto al transporte pasado el umbral de percolación es su naturaleza no óhmica. Si bien este comportamiento es común para cualquier película metálica bajo el umbral de percolación, es bastante inusual encontrar este comportamiento cuando el principal mecanismo de transporte no es el tunelamiento. De la misma publicación, la figura 16 muestra claramente este comportamiento en el rango $\pm 1V$ (notar diferencia escalas entre ejes).

Los cambios abruptos de resistividad y su comportamiento estocástico mencionado previamente (ver [42], [41] o [47]) es una característica interesante y con potenciales aplicaciones tecnológicas importantes¹³, pero para nuestros propósitos introduce complicaciones prácticas (en cuanto a las condiciones para realizar las mediciones de resistividad, ver fig. 15) y cuya explicación probablemente sea una combinación de efectos asociados a cambios morfológicos inducidos por los campos eléctricos que se forman entre clusters cercanos pero no conexos ([47] habla de creación y aniquilación de caminos percolativos) y posibles interacciones electrón-electrón. Por tanto suena razonable limitar los análisis a rangos de voltaje y temperatura donde este efecto no sea apreciable para un material y estructura dados.

Recapitulando, un modelo efectivo de la conductividad en películas granulares metálicas debiese al menos proveer correspondencia cualitativa con las siguientes observaciones experimentales:

- Resistividad varios ordenes de magnitud por sobre los valores del bulk para un material dado
- Existencia de un umbral de percolación que define un cambio abrupto de varios ordenes de magnitud en la conductividad
- Cambio de resistividades relativas para distintos materiales, con respecto a las respectivas resistividades del bulk
- Comportamiento no monotónico de la resistividad respecto a la masa depositada. Considerando que el comportamiento decreciente se explica a priori por las idea de percolación, falta explicar el comportamiento

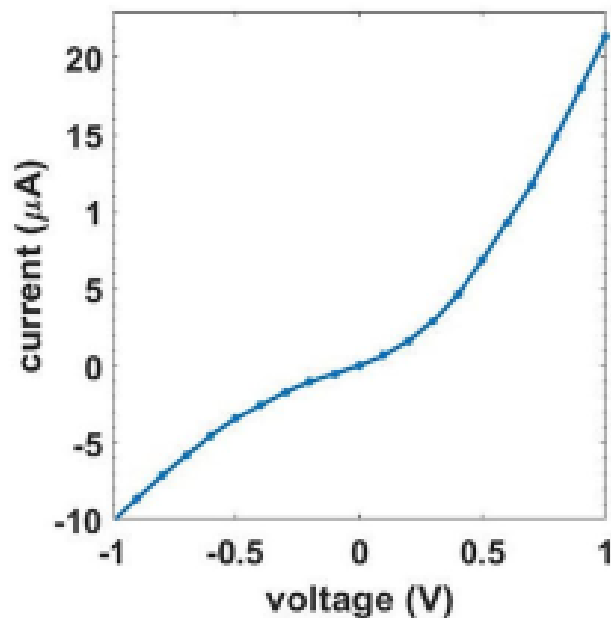


Figura 16: Curva I-V para el agregado de clusters de Au, obtenido de [41]

¹³Sistemas interconectados de nodos donde la resistencia varia en función del voltaje permiten replicar el comportamiento de redes neuronales

creciente.

- Potenciales transgresiones cuantitativamente relevantes a la ley de Ohm
- Coeficiente térmico de resistividad negativo incluso por sobre el umbral de percolación

Me parece que los puntos 1,2,y 4 tienen relación directa con la morfología de los agregados, en cuanto a que pueden ser explicados parcialmente al considerar el grado de conectividad de los clusters. En consecuencia, es necesario explorar brevemente las características generales de estructuras cuya geometría se define progresivamente mediante la deposición aleatoria y agregación ¹⁴ de los cluster que llegan de forma discreta al sustrato, con una cierta densidad espacial, ángulo respecto a la normal del sustrato y energía.

6.3. Algunas ideas sobre la morfología de agregados y percolación

Las características morfológicas de interfaces generadas por procesos cinéticos han sido el objeto de bastante estudio desde los años 60', tanto por su interés teórico como potencial herramienta aplicada. Existen múltiples fenómenos en áreas extremadamente diversas que son descritas bajo el mismo formalismo e ideas, como por ejemplo flujos de fases móviles en medios desordenados (percolación de fluidos en medios porosos, propagación de incendios en bosques, líneas de flujos en superconductores), sistemas biológicos (crecimiento de cultivos bacterianos, aperiodicidad de las secuencias de nucleótidos en ADN) y estructuras generadas por deposición (desde átomos en técnicas como sputtering o evaporación resistiva, pasando por clusters e incluso llegando a la capa de nieve que se forma en una ventada durante una nevazón con poco viento). [48]

Una de las propiedades morfológicas de la interfaz más relevantes que asociamos a este tipo de procesos es la rugosidad, concepto intuitivamente simple pero complejo en su definición técnica. Este último punto se debe a que es una propiedad que depende fundamentalmente de la escala en la que se perciba la estructura. Un ejemplo clásico de este problema corresponde a la observación de Mandelbrot de que no es posible definir apropiadamente el perímetro de una isla, pues este aumenta a medida que hacemos más fina la medición.¹⁵

La cercana relación entre la rugosidad asociada a procesos de deposición aleatoria ha derivado en la efectiva aplicación de este conjunto de ideas para evaluar y optimizar procesos de deposición. Una de las ideas más relevantes es que la descripción efectiva de la morfología se realiza en términos de como esta responde a transformaciones de escala. Múltiples interfaces de este tipo presentan una morfología que bajo un cambio de escala distinto en alguna de las direcciones no parece cambiar. En este sentido se denominan estructuras auto-afines

Para ver como se relaciona esto con nuestro problema, consideremos la siguiente simulación que intenta emular un proceso de deposición donde las 'partículas' tienen trayectorias verticales y posición inicial descrita por una variable aleatoria discreta uniforme. Para simular la agregación, se utiliza un parámetro que modela la probabilidad p de que una partícula se adhiera a sus vecinos laterales durante la trayectoria. La figura 17 ilustra los resultados para 10000 partículas con probabilidades nula (deposición aleatoria sin agregación ni difusión), $p = 0.2$ y $p = 0.5$. Por más que las reglas utilizadas sean en extremo sencillas, se puede observar como se generan estructuras bastante complejas, y donde es particularmente interesante para nuestros propósitos notar como la existencia de agregación introduce correlaciones entre la conectividad morfológica de capas sucesivas.

Tal disminución progresiva de la densidad de caminos percolativos a medida que avanza la deposición es una explicación razonable para el comportamiento no monótono de la resistividad respecto al grosor efectivo.

¹⁴El proceso y dinámica de agregación de partículas es un problema bastante complejo. Supongamos que se puede describir el estado de las partículas especificando la posición de equilibrio de cada uno de los iones. Es esperable que cuando llega una partícula o cluster a una determinada posición debiese existir una nueva estructura de equilibrio que minimice la energía de interacción entre los iones. El problema es que el tipo de sistemas estudiados suele tener poca capacidad de evolucionar hacia el equilibrio termodinámico, y esta dificultad es más evidente conforme aumenta el tamaño de los agregados. En consecuencia, los sistemas estudiados están fuera del equilibrio para cualquier propósito práctico y por tanto la agregación debe ser descrita mediante 'reglas' cuya consecuencias repliquen de cierta forma las observaciones empíricas

¹⁵Esta idea se conoce popularmente como la paradoja de la línea costera

Un potencial estudio de esta variación dentro de la teoría de exponentes críticos podría proveer de información relativa a los mecanismos físicos que dominan el proceso de formación de los agregados, pero no debiesen ser determinantes para diagnosticar el estado del sistema gas-agregado si suponemos la presencia del gas no introduce cambios en la morfología del agregado.

A pesar de su sencillez, se hace evidente que la evolución del proceso hace bastante complejo la extracción analítica de cantidades relevantes para la caracterización macroscópica del agregado, como la cantidad media de contactos por cluster, o la dirección promedio de estos.

Otra idea importante que llevarnos de este simple modelo es la existencia de un importante grado de anisotropía inducida por la asimetría del proceso de deposición. No es difícil ver que el camino percolativo (largo de la trayectoria) para recorrer una determinada distancia neta en dirección vertical es notoriamente menor que el necesario para la misma distancia horizontal. Esta anisotropía tiene un efecto importante en la extrapolación de la resistividad efectiva a partir de medidas experimentales (ver sección 7), donde la cantidad mensurable corresponde a la resistencia. La diferencia es particularmente relevante cuando se tiene un sistema compuesto como el examinado en la publicación [1], pues varían las contribuciones a la corriente de cada una de las fases.

6.4. Descripción del Modelo

Considerando las ideas discutidas en la sección anterior, la idea es describir el sistema como una estructura desordenada formada esencialmente por esferas de cierta distribución de tamaños cuya organización depende fundamentalmente del proceso de deposición. Para propósitos de transporte electrónico, se supondrá que la relación de dispersión de los electrones de conducción es análoga a las del mismo metal en bulk, y los efectos dimensionales y morfológicos se incluirán mediante una corrección al camino libre medio a raíz de colisiones parcialmente difusas con la superficie de las esferas y con potenciales ubicados en los puntos de contacto entre estas, para modelar el efecto de el cambio en la dirección y disposición de los iones que conforman la estructura en equilibrio del cluster individual.

No es difícil ver que bajo esta imagen física la estructura y geometría particular de la película tendrá un efecto determinante en las propiedades medibles del sistema. Asimismo, la complejidad para describir una estructura donde esencialmente no existe simetría alguna hace evidente que una expresión analítica para un material dado de la forma $\sigma = \sigma(\lambda_0, \chi)$ donde χ es la distribución de tamaños es impracticable, aún si se esperaría que en el límite donde la cantidad de clusters tienda a infinito geometrías distintas (en cuanto a ser dos instancias de procesos aleatorios con los mismo parámetros y las mismas 'reglas' de agregación) debiesen ser convergentes.

Por fortuna, como buscamos ser capaces de diagnosticar cambios asociados a difusión, adsorción y quimisorción de un determinado gas para una estructura dada, tiene sentido buscar una expresión que de una idea sobre la proporción de eventos de scattering para una portador de carga dado que es posible asociar a los distintos mecanismos: Interacciones con excitaciones de la red y defectos intrínsecos, colisiones con las superficies que definen la estructura y el efecto potenciales que modelen el paso entre la interfaz entre clusters. Como es esperable que la contribución de cada uno de los mecanismos se verá afectado en distinto grado por cambios de temperatura y presencia de gases fisisorbidos o disueltos en la estructura, debe ser posible explorar

Lo primero es obtener una expresión para el camino libre medio efectivo de a estructura más simple a considerar que participa en el transporte efectivo de portadores de carga.

Consideremos una esfera de diámetro d , en contacto en los puntos \mathbf{r}_a y \mathbf{r}_b con otras dos esferas. De forma similar al formalismo de Fuchs, esperaríamos poder describir el estado del sistema mediante la distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{r} d\mathbf{v}$ que describe la cantidad de electrones en un rango de velocidades $d\mathbf{v}$ en el volumen infinitesimal $d\mathbf{r}$. Tal ecuación debiese ser solución a la ecuación de transporte de Boltzmann en la aproximación de tiempo de relajación ¹⁶, donde la inclusión de los efectos asociados a scattering por superficies se realizará mediante

¹⁶Como se mencionó en la sección 4, esto presupone que el sistema no presenta efectos de histéresis. El comportamiento de los aglomerados cuando ocurren los cambios repentinos en la resistencia (ver figura 3.b de [42]) sugiere que tal condición no se cumple

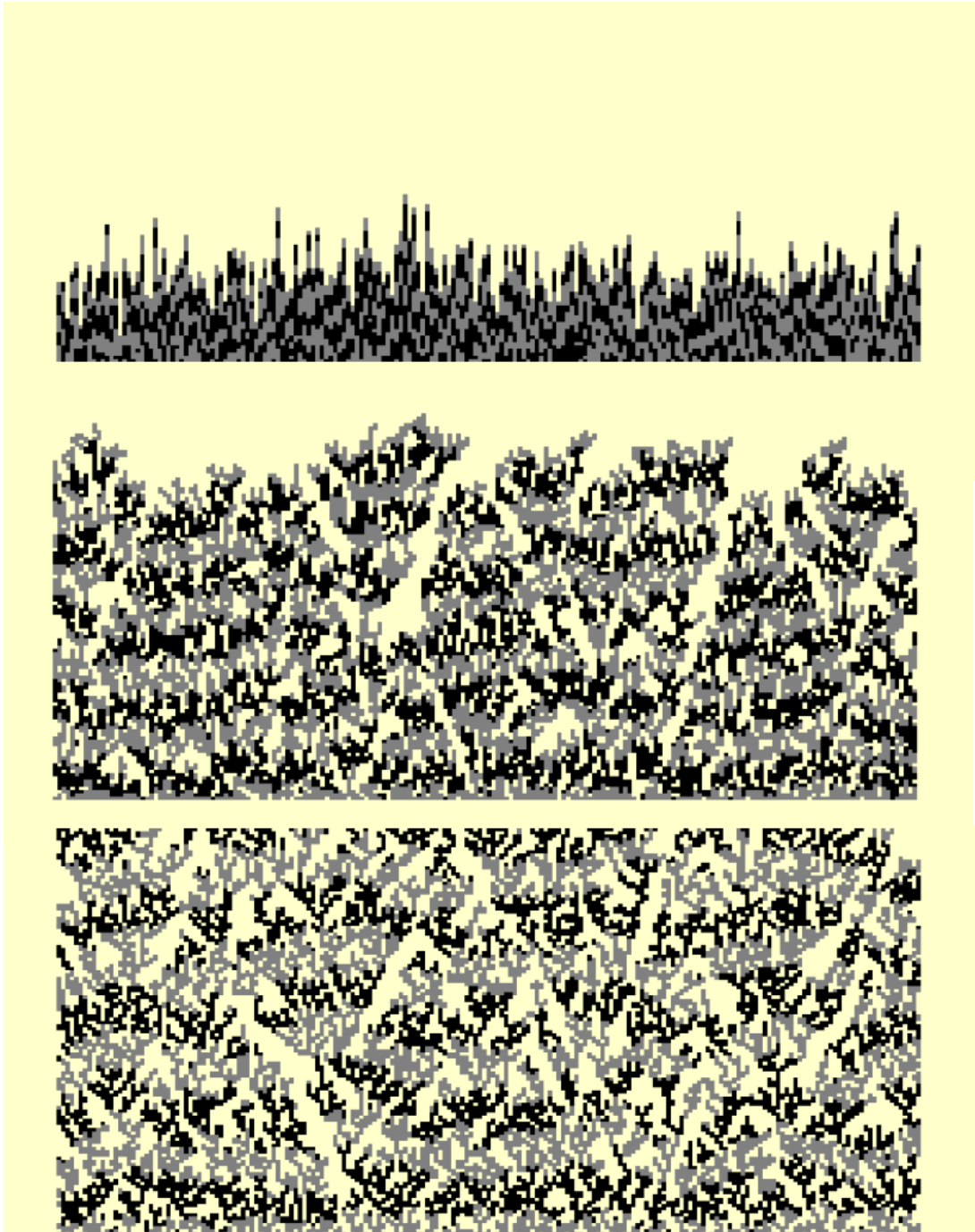


Figura 17: Simulación de deposición balística con distribución uniforme para distintas probabilidades de agregación. Cambio de color indica deposición de 1000 partículas.

condiciones de borde, al igual que el efecto de las interfaces entre clusters. Este último punto se puede justificar basándonos en la suposición de que en cada interfaz se puede describir como un potencial de corto alcance cuya magnitud pudiese depender de los diámetros relativos de las esferas en contacto, y a partir del cual es posible calcular la probabilidad de que un electrón con momento $\hbar\mathbf{k}$ sea transmitido en función de la magnitud relativa entre la intensidad del potencial y el componente normal a la interfaz del momento electrónico.

La inclusión como condición de borde difiere del tratamiento de Mayadas y Shatzkes debido a que en este caso existe una relación mucho más explícita entre la geometría de la estructura y la posición de las interfaces, de forma que asumir que el potencial en la interfaz corresponde efectivamente a una parte de la superficie con un comportamiento distinto al resto en lo que respecta a su interacción con electrones.

El tratamiento algebraico de tal sistema es en extremo complejo por sí mismo, y además se debe considerar que para cada camino percolativo se debe conservar la carga, de forma que hay una relación particular entre la transmisión consecutiva para diámetros de distinto tamaño. En consecuencia, para hacer más tratable el problema se asumirá que existe una dimensión característica d (con una potencial dependencia respecto a la distribución de tamaños de los clusters y la morfología) para la cual el comportamiento del un camino percolativo es análogo al de un cable de tal diámetro (análogo en lo relativo a la proporción de eventos de scattering en bulk y superficies) interrumpido por un potencial que modela las interfaces. Tal asunción es bastante cuestionable, y claramente sería preferible realizar un trabajo sobre la geometría esférica.

Como una primera aproximación, supongamos que la acción del potencial induce una probabilidad genérica \mathcal{T} de transmisión hacia el cluster contiguo. En tal caso, esperaríamos que un portador de carga arbitrario este sometido a un evento de scattering asociado a este cada $\tau' = \frac{d}{\hat{v}(1-\mathcal{T})}$, donde \hat{v} es la rapidez media de los portadores (módulo de la velocidad de deriva). Luego supongamos que macroscópicamente obtenemos una resistividad $\rho_{exp} \propto 1/\tau_{exp}$. Como bajo las hipótesis utilizadas la densidad electrónica y la masa efectiva es análoga al metal en bulk, entonces

$$\frac{1}{\tau_{exp}} = \frac{1}{\tau'} + \frac{1}{\tau} = \frac{\hat{v}(1-\mathcal{T})}{\mathcal{T}d} + \frac{1}{\tau(\kappa, p)} \quad (61)$$

donde τ_0 son los eventos de scattering asociados a mecanismos propios del bulk y τ la combinación de los efectos del bulk y de la superficie, relacionados mediante las ecuaciones (55) y (87), es decir:

$$\tau(\kappa, p) = \tau_0 \left(1 - \frac{12}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} np^{n-1} F(\kappa) \right) \quad (62)$$

$$F(\kappa) = \int_0^1 \int_1^{\infty} \frac{(1-x^2)^{1/2} (1-u^2)^{1/2} \exp[-\kappa xu]}{u^4} du dx$$

para la estructura general

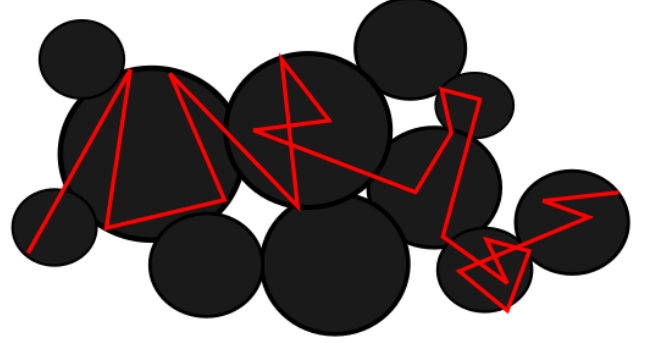


Figura 18: Ilustración de la idea de que para un portador de carga a través de un camino percolativo debiese existir una determinada proporción de eventos asociados a distintos mecanismos

por lo que esperaríamos que

$$\rho_{exp} = \frac{m}{ne^2} \left(\Xi \frac{Ee(1-\mathcal{T})}{m\mathcal{T}d} \tau(\kappa, p) + \frac{1}{\tau(\kappa, p)} \right) \quad (63)$$

Es importante reconocer que en la introducción de este término la velocidad de deriva considerada corresponde a la que se esperaría para un cluster sin considerar el efecto de el potencial, y por tanto desprecia cualquier correlación entre los distintos eventos de scattering. El factor Ξ corresponde a un parámetro dependiente de la morfología de la película que relaciona la velocidad de deriva neto $\hat{\mathbf{v}} = -\mathbf{J}/en$ con la velocidad de deriva local para cada cluster en la dirección de los contactos con los cluster vecinos ($(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) \cdot \mathbf{E}/(|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b||\mathbf{E}|)$), donde se pondera la contribución de cada sucesión $(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1})$ que define un camino percolativo. Dado el grado de ignorancia poseído para tal parámetro, queda junto a $\frac{(1-\mathcal{T})}{\mathcal{T}}$ como un valor a determinar experimentalmente.

La evidente desviación a la ley de Ohm es esperable debido a la independencia de la probabilidad de transmisión \mathcal{T} respecto a la velocidad. Por más ingenua que la introducción de un potencial haya sido, su efecto es capaz de reflejar algunas características relevantes de el transporte electrónico en agregados de clusters. Por ejemplo, como τ_0 es una función decreciente de la temperatura (esencialmente por su dependencia respecto a λ_0), entonces τ también lo es (aunque en menor medida, por ordenes de magnitud incluso). Luego al derivar respecto a la temperatura podemos observar que existe la posibilidad de coeficientes negativos aún si se presupone que la densidad volumétrica de portadores de carga no depende de la temperatura.

La idea de la expresión derivada no es realizar una descripción del sistema, pues evidentemente existe una gran cantidad de incógnitas, aproximaciones y efectos no considerados. Su objetivo es servir como guía para realizar experimentos: Si se parte con la muestra en vacío, es posible cuantificar a partir de la desviación de la ley de Ohm la razón entre de los elementos dentro del paréntesis. Si después suponemos que para rangos de temperatura por sobre la temperatura de Debye del material de la película se cumple que la variación del tiempo de relajación asociado a los eventos del bulk τ_0 satisface que $\frac{\partial \tau_0}{\partial T} \rho_0 = \frac{\partial \rho_0}{\partial T} \tau_0$ ¹⁷, entonces comparar la magnitud de las desviaciones a la ley de Ohm a diversas temperaturas permitiría hipotéticamente extraer la dependencia de \mathcal{T} y n respecto a la temperatura (de ser esta despreciable, esperaríamos que la variación de el factor de la corriente no lineal en V tenga la misma dependencia en la temperatura que τ , calculable explícitamente a partir del coeficiente térmico de resistividad del bulk del material y las relaciones dadas por (62).

Solo en tal caso es practicable extrapolar p y $\kappa = a/\lambda_0$ a partir del coeficiente térmico de resistividad de forma que el componente de la corriente lineal en V se ajuste de la mejor manera posible a una curva de la familia ilustrada en la fig. 10. La posterior evaluación a una temperatura constante y diversas presiones parciales de hidrógeno (o un gas arbitrario) de la razón entre los componentes lineales y cuadráticos en el voltaje de la corriente permitirían relacionar como cambia τ_0 y p con la presión parcial, a partir de lo cual se pueden establecer relaciones para poder diagnosticar la cinética genérica del sistema gas/película y eventualmente su condición durante una reacción donde participe.

Evidentemente el procedimiento es engorroso y se basa en premisas que no son particularmente fuertes, pero sirve hipotéticamente de guía para un proceso sistemático a partir del cual es posible caracterizar la ponderación de los distintos mecanismos mediante los cuales la presencia de una presión parcial de un determinado gas puede afectar el transporte de carga en un agregado de clusters dado. En cualquier caso la comparación con métodos más directos para caracterizar el estado de equilibrio del sistema a una determinada presión parcial (mediante una espectroscopia de desorción térmica, por ejemplo) se requeriría para evaluar el grado de coherencia entre los mecanismos asociados y las variaciones.

¹⁷o equivalentemente que la dependencia funcional del TCR corre únicamente por la alteración del tiempo de relajación

7. Algunas ideas sobre la obtención experimental de la resistividad

Hasta ahora hemos hablado de la conductividad o como cantidad experimental de la cual podemos extrapolar la información sobre los procesos que ocurren en nuestra muestra.

Si bien para los mencionados diagnósticos de flujos gaseosos la cantidad relevante a medir son las variaciones de resistividad, y por tanto si se suponen distribuciones uniformes a través de la muestra de adátomos y átomos intersticiales no debiese haber problemas en cuantificar el efecto para una estructura dada, la comparación de distintas muestras requiere idealmente de aislar la resistividad, ya que de otra forma las ponderaciones de la geometría general pueden inducir a errores importantes en la interpretación de los datos.

La medición de resistividad no es siempre trivial y requiere de cuidado con las características de la muestra, la posibilidad de contactos no óhmicos y la configuración de estos. Una de las técnicas estándar para extrapolar la resistividad corresponde en medir la resistencia para una determinada configuración de cuatro contactos, donde dos de ellos se utilizan como puntos de entrada y salida de la corriente y el otro par mide la variación de voltaje para la corriente y configuración geométrica dada. La ventaja de esta configuración respecto a la utilización de dos contactos radica en la eliminación de la resistencia de los contactos que esta en serie con la resistencia intrínseca de la muestra. La técnica se estandarizó luego de su aplicación para medir la resistividad de germanio para ser utilizado en la fabricación de dispositivos activos [49].

Igualmente siempre se requiere un tratamiento para extrapolar la resistividad para una determinada geometría de contactos dada, de acuerdo a las dimensiones y geometría de la muestra. Una detallada revisión de la mayoría de las correcciones y su derivación puede encontrarse en [50].

Para la mencionada posible anisotropía de los aglomerados que buscamos tratar, basados en consideraciones que saltan a la vista de la figura 17, el cálculo analítico de la corrección requiere fabricar una muestra de perfil rectangular para poder aplicar el conocido método de Montgomery, utilizado para muestras con un tensor de conductividad diagonal y donde se orientan los ejes de la muestra de forma paralela a cada uno de los componentes del tensor (esto suele ser posible para monocristales con simetría tetragonal, hexagonal o ortorómbica). La idea general es que las correcciones basadas en las dimensiones para muestras isotrópicas pueden ser aplicadas a 'dimensiones equivalentes' correspondientes a una transformación sobre la geometría de la muestra anisotrópica. Los detalles del método se pueden encontrar en [51].

El problema para la supuesta anisotropía de nuestra muestra (donde esperaríamos que los componentes de tensor de resistividad paralelos a cara de la película ρ_x y ρ_y cumplan que $\rho_x = \rho_y < \rho_z$)¹⁸ es que se requeriría medir la resistencia a través de una de las caras laterales de la película [51], lo que requiere de una fabricación previa en el sustrato de contactos adecuados.

La última consideración a mencionar corresponde a que los factores para obtener la resistividad efectiva de una muestra se basan en obtener el potencial electrostático en régimen óhmico para la geometría de la muestra resolviendo la ecuación de Laplace para la geometría del sistema. Si se observan desviaciones importantes a la ley de Ohm en el tipo de estructuras a tratar puede ser pertinente revisar tal formalismo.

8. Conclusión y Prospectos

La capacidad de diagnosticar en tiempo real y en condiciones operacionales sistemas de catálisis heterogénea puede resultar ser una herramienta en extremo útil para entender los mecanismos que influyen en la cinética de una reacción particular, permitiendo eventualmente optimizar tanto el rendimiento como la durabilidad de los catalizadores.

¹⁸Si bien un campo en la dirección \hat{x} debiese generar corrientes locales en la direcciones perpendiculares por la sinuosidad de los caminos percolativos, esperaríamos que al promediarlo sobre volúmenes 'macroscópicos' (del orden del tamaño de los contactos, por ejemplo) el densidad de corriente solo tenga componentes en \hat{x} , de forma que solo los componentes diagonales del tensor de conductividad sean distintos de cero.

Como se mencionó en la introducción, los aglomerados de clusters metálicos corresponden a sistemas especialmente aptos para tales ajustes, a raíz de sus propiedades morfológicas y la posibilidad de alterar la naturaleza de los estados electrónicos de los átomos superficiales mediante ajustes de tamaño.

Las ventajas rara vez vienen sin problemas asociados, y la complejidad geométrica de los aglomerados introduce una serie de interrogantes importantes que deben ser resueltos antes de poder relacionar apropiadamente los cambios de resistividad con la alteración de los mecanismos disipativos asociados a presencia de gases en el sistema.

Bajo la discutible hipótesis de que se puede entender el transporte en este tipo de estructuras como si se tratara de una red de cables microscópicos del mismo material (y por tanto obviando cualquier efecto dimensional a los estados electrónicos, que ya están aproximados por electrones libres de una determinada masa efectiva), se planteó una expresión que puede explicar los cambios de resistividad/resistencia a raíz de parámetros atribuibles a presencia de gases absorbidos o adsorbidos, donde en el primer caso es razonable hacer la correspondencia con el efecto de gas absorbido en el bulk, mientras que el efecto de adátomos en la superficie la relación es más oscura y requiere de mayor cuidado al establecer correspondencias.

Se introdujo otro parámetro, inspirado en la teoría de Mayadas-Shatzkes, que refleja muy groseramente el efecto medio que las interfaces entre los clusters pueden tener en las propiedades de transporte. El tratamiento es más bien burdo pero puede explicar al menos cualitativamente algunas características observadas experimentalmente en este tipo de estructuras.

El entender adecuadamente como afecta la presencia de gases bajo este modelo requiere esclarecer experimentalmente el peso relativo de cada uno de los factores, requiriendo una exploración de un espacio experimental que incluye la variación de voltajes, temperaturas y presiones parciales para poder extrapolar los valores de los mencionados parámetros.

Adicionalmente, la realización de una simulación computacional en extremo sencilla provee ilustración sobre la anómala influencia de la cantidad de masa depositada durante la formación de estas estructuras y sus propiedades de transporte, que en amplios términos se puede entender como una correlación morfológica entre capas sucesivas que hace que el grado de conectividad entre clusters vaya disminuyendo conforme la deposición avanza pasado el umbral de percolación. Es posible realizar un análisis de tal comportamiento dentro de modelos de deposición-difusión-agregación, pero como las características globales de la estructura no debiesen tener demasiada influencia en variaciones asociadas a eventos locales no se persiguieron tales ideas.

Otro resultado de la simulación es que grado de correlación entre 'capas' sucesivas sugiere características anisotrópicas de la muestra relacionados con la formación preferente de caminos percolativos en la dirección del flujo de material depositado. Tal potencial anisotropía complicaría de forma importante las mediciones de resistividad a partir de resistencia, y por tanto pueden tener un grado importante de injerencia en los procedimientos planteados previamente para relacionar las variaciones de resistividad con el estado del sistema aglomerado-gas. Otra consecuencia no deseada de la menor conectividad morfológica de las capas superiores es que la posterior deposición de otra fase (Pd en el caso de la publicación analizada) heredaría al menos parcialmente tales características, complicando en extremo el análisis, de forma que se sugieren métodos de estudio de estos sistemas donde la señal experimental tenga una dependencia espacial fija en vez de ser el resultado de ponderar efectos a través de toda la muestra.

Me parece muy interesante trabajar un poco más en la hipótesis asociada a el peso de los efectos dimensionales en las características de transporte de este tipo de estructuras. Sería ilustrativo, por ejemplo, ver si es posible extrapolar el grado de anisotropía (asociado como mencioné a una eventual dirección preferente de los caminos percolativos) mediante la influencia de campos magnéticos al transporte. Es sabido que cables delgados presentan un efecto de magnetoresistencia anómalo para campos longitudinales a su eje polar [30] [28], que se puede explicar apropiadamente mediante consideraciones cinéticas asociadas a limitación del camino libre medio por las superficies del espécimen [52]. Los sistemas de películas granulares puede ser candidatos para estudiar tal tipo de fenómenos.

Finalmente quería agradecer a los profesores guías de este trabajo, Dr. Alejandro Cabrera O. y Dr. Enrique

Muñoz T. por su apoyo e interés en este trabajo. Sus ideas y discusiones fueron de mucha utilidad, y lamento no poder hacerle justicia a las sugerencias realizadas.

Sebastián Elgueta Ugarte, Diciembre 2020

A. Distribución de Maxwell-Boltzmann

Lorentz aplico la estadística de Maxwell Boltzmann al Modelo de Drude para calcular explícitamente las cantidades termodinámicas que salen de considerar los electrones como un gas ideal clásico. Dentro del formalismo Canónico, y considerando el Hamiltoniniano H_{gi} que describe N partículas de masa m_e que no interactúan entre si tenemos que:

$$H_{gi} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} \quad (64)$$

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta H_{gi}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N = \frac{V^N}{h^{3N}} \int e^{-\frac{\beta \mathbf{p}_1^2}{2m_e}} d\mathbf{p}_1 \dots \int e^{-\frac{\beta \mathbf{p}_N^2}{2m_e}} d\mathbf{p}_N = \frac{V^N}{h^{3N}} \left(\frac{2\pi m_e}{\beta} \right)^{3N/2} \quad (65)$$

de forma que la distribución de probabilidad $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \propto e^{-\frac{\beta \mathbf{p}^2}{2m_e}}$, y por normalización

$$f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{N}{V} \left(\frac{m_e \beta}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\frac{\beta \mathbf{p}^2}{2m_e}} \quad (66)$$

B. Derivación de expresión alternativa para Corrección de Fuchs para la conductividad de una película delgada

A partir de 47 y sea $\kappa = \frac{a}{\lambda_0}$, podemos expresar la razón entre las conductividades como

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{3}{2\kappa} \int_0^{\pi/2} \sin^3 \theta \cos \theta \{1 - \exp \frac{-\kappa}{\cos \theta}\} d\theta \quad (67)$$

Haciendo la substitución $t = 1/\cos \theta$, obtenemos que

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 + \frac{3}{2\kappa} \int_1^\infty \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \{1 - \exp(-\kappa t)\} dt = 1 - \frac{3}{8\kappa} + \frac{3}{2\kappa} \int_1^\infty \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \exp(-\kappa t) dt \quad (68)$$

Donde podemos integrar por partes repetidamente hasta obtener

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{3}{8\kappa} + \exp(-\kappa) \left[\frac{3}{8\kappa} - \frac{5}{8} - \frac{\kappa}{16} + \frac{\kappa^2}{16} \right] - E_i(-\kappa) \left[\frac{3\kappa}{4} - \frac{\kappa^3}{16} \right] \quad (69)$$

donde $E_i(\kappa) = - \int_1^\infty \frac{\exp(-\kappa t)}{t} dt = - \int_{-\kappa}^\infty \frac{\exp(-t)}{t} dt$ es la integral exponencial, de valores tabulados. Considerando que $-E_i(-x) \simeq \ln(1/x)$ para x pequeño, no es difícil encontrar expresiones para los casos límites.

Para el caso de reflexión parcialmente difusa, el análogo de la ecuación (47) es

$$\sigma = \frac{1}{Ea} \int_0^a \mathbf{J}(z) dz = \frac{4\pi e^2 m^2 \tau \hat{v}^3}{h^3 a} \left(\int_0^{\pi/2} \sin^3 \theta \int_0^a \lambda_0 \cos \theta \left\{ 1 - \frac{(1-p)}{1-p \exp(-a/2\lambda_0 \cos \theta)} \exp \frac{-a}{2\lambda_0 \cos \theta} \cosh \frac{a-2z}{2\lambda_0 \cos \theta} \right\} dz d\theta \right) \quad (70)$$

que luego de integrar respecto al espesor queda

$$\sigma = \frac{4\pi e^2 m^2 \tau \hat{v}^3}{h^3 a} \left(\frac{3a}{2} - \frac{\lambda_0}{2} \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin^3 \theta \left\{ \frac{(1-p)}{1-p \exp(-a/2\lambda_0 \cos \theta)} [1 - \exp \frac{-a}{\lambda_0 \cos \theta}] \right\} d\theta \right) \quad (71)$$

donde al comparar con (23) y hacer la substitución $t = 1/\cos\theta$ se obtiene la ecuación (51). Una forma alternativa que facilita el cómputo sale de expresar $\frac{1-\exp(\kappa t)}{1-p\exp(\kappa t)}$ como $\frac{1-p\exp(\kappa t)-(1-p)\exp(-\kappa t)}{1-p\exp(\kappa t)}$, de forma que se separa

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{3(1-p)}{2\kappa} \int_1^\infty \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) dt + \frac{3(1-p)^2}{2\kappa} \int_1^\infty \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \frac{\exp(-\kappa t)}{1-p\exp(-\kappa t)} dt \quad (72)$$

Expandiendo la última integral en términos de la serie geométrica

$$\frac{\exp(-\kappa t)}{1-p\exp(-\kappa t)} = \sum_{i=0}^{\infty} p^i \exp(-\kappa t(i+1)) \quad (73)$$

obtenemos luego de integrar por partes la expresión completa para

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{3(1-p)}{8\kappa} + \frac{3(1-p)^2}{4\kappa} \sum_{i=1}^{\infty} p^{i-1} \left\{ \left(\frac{1}{12} - \frac{5i\kappa}{6} - \frac{(i\kappa)^2}{12} + \frac{(i\kappa)^3}{12} \right) \exp(-i\kappa) + \left((i\kappa)^2 - \frac{(i\kappa)^4}{12} \right) E_i(i\kappa) \right\} \quad (74)$$

C. Derivación de Corrección Dimensional para un cable delgado

Partiendo desde la ecuación de transporte de Boltzmann en su aproximación de tiempo de relajación (ecuación (54)). A pesar que la simetría del problema sugiere fuertemente la utilización de coordenadas cilíndricas, resulta más sencillo algebraicamente resolver la ecuación en cartesianas y posteriormente seleccionar las soluciones con la simetría adecuada. Sea $f' = f_1 - \frac{eE\tau}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_z}$, por independencia de f_0 de las coordenadas espaciales se cumple que $\frac{\partial f_1}{\partial x} = \frac{\partial f'}{\partial x}$ (y análogo para la derivada respecto a y), por lo que

$$v_x \partial_x f' + v_y \partial_y f' + \frac{f'}{\tau} = 0 \quad (75)$$

Esta es una EDP de primer orden lineal, donde de acuerdo a un teorema atribuido a Lagrange podemos expresar la solución la combinación de 2 soluciones independientes al sistema

$$\frac{dx}{v_x} = \frac{dy}{v_y} = -\tau \frac{df'}{f'} \quad (76)$$

donde por ejemplo $x/v_x - y/v_y = \text{constante}$ y $f' \exp(x/\tau v_x) = \text{constante}$ corresponden a un par admisible. Así podemos expresar la solución general como

$$f' = \exp(-x/\tau v_x) \Phi(x/v_x - y/v_y) = \exp\left\{ \frac{-x}{\tau v_x} \Psi(x/v_x - y/v_y) \right\} \quad (77)$$

con Φ y Ψ funciones que ademas pueden contener a las velocidades de forma explícita. Es aquí donde traspasamos la descripción del sistema a coordenadas cilíndricas y descartamos la dependencia en el ángulo polar θ . El procedimiento es engorroso, ver detalles en la publicación original [29]. El resultado es que previo a la aplicación de las condiciones de borde, las soluciones con simetría polar de la ecuación (76) están dadas por:

$$f_1 = \frac{Ee\tau}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_z} \left[1 - \xi(rv_\theta, v_r^2 + v_\theta^2) \exp\left\{ -\frac{rv_r}{\tau(v_r^2 + v_\theta^2)} \right\} \right] \quad (78)$$

donde se separaron las velocidades tangenciales $v_\theta = y$ radiales v_r al igual que en el caso de una película delgada, la condición de borde es que en la superficie las partículas con velocidad radial $v_r < 0$ están descritas por la

distribución de equilibrio, es decir, $f_1[|v_r| < 0, v_\theta, r = a] = 0$. Así la solución general es:

$$f_1 = \frac{Ee\tau}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_z} \left[1 - \exp\left\{-\frac{rv_r + \{a^2(v_r^2 + v_\theta^2) - r^2v_\theta^2\}^{1/2}}{\tau(v_r^2 + v_\theta^2)}\right\} \right] \quad (79)$$

Al integrar sobre la distribución de velocidades obtenemos que

$$\mathbf{J}(r) = -en \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \mathbf{v} \cdot (f_0 + f_1(\mathbf{v}, r, \theta, \phi)) v^2 \sin \phi d\theta d\phi dv = \frac{e^2 E \tau}{m} n \int_0^\infty \frac{\partial f_0}{\partial v} v^3 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2(\phi) \sin(\phi) \gamma(\mathbf{v}, \mathbf{r}) d\theta d\phi dv \quad (80)$$

donde $\gamma(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = 1 - \exp\left[-\frac{r \sin \theta + (a^2 - r^2 \cos^2 \theta)^{1/2}}{\tau v \sin \phi}\right]$, donde realizamos la transformación desde coordenadas cilíndricas a polares¹⁹ de forma que al reconocer el prefactor de las integrales como la conductividad del bulk podemos expresar la razón de las conductividades como

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{3}{4\pi} \frac{1}{\pi a^2} \int_0^a \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2(\phi) \sin(\phi) \exp\left[-\frac{r \sin \theta + (a^2 - r^2 \cos^2 \theta)^{1/2}}{\lambda_0 \sin \phi}\right] d\phi d\theta r dr \quad (81)$$

donde efectuamos la integración radial de la densidad de corriente y reexpresamos el producto de el tiempo de relajación por las posibles velocidades por el camino libre medio de forma consistente con la distribución de Fermi-Dirac.

De forma similar a lo realizado para la derivación de la corrección para una película delgada, conviene reorganizar la forma de el factor exponencial aprovechando que el integrando es definido positivo para el ángulo azimutal ϕ dentro del rango $[0, \pi]$, mientras que para el angulo polar el único término no monótono es $\sin \theta$, pudiéndose entonces reexpresar

$$\int_0^{2\pi} \exp\left[-\frac{r \sin \theta + (a^2 - r^2 \cos^2 \theta)^{1/2}}{\lambda_0 \sin \phi}\right] d\theta = 2 \int_0^\pi \cosh\left[\frac{r \sin \theta}{\lambda_0 \sin \phi}\right] \exp\left[-\frac{(a^2 - r^2 \cos^2 \theta)^{1/2}}{\lambda_0 \sin \phi}\right] d\theta \quad (82)$$

donde si hacemos el cambio a coordenadas cartesianas para los componentes polares, es decir $x = r \cos \theta$, $y = r \sin \theta$, $d\theta r dr = dx dy$ podemos integrar la dependencia en y :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{3}{2\pi^2 a^2} \int_0^\pi \cos^2(\phi) \sin(\phi) \int_{-a}^a \int_{-\sqrt{a^2-x^2}}^{\sqrt{a^2-x^2}} \exp\left[-\frac{(a^2 - x^2)^{1/2}}{\lambda_0 \sin \phi}\right] \cosh\left[\frac{y}{\lambda_0 \sin \phi}\right] dx dy d\phi \quad (83)$$

Como $\int_{-u}^u \cosh[kx] dx = 2 \sinh[ku]/u$, tenemos que

$$\int_{-\sqrt{a^2-x^2}}^{\sqrt{a^2-x^2}} \cosh\left[\frac{y}{\lambda_0 \sin \phi}\right] dy = 2 \lambda_0 \sin \phi \sinh \frac{\sqrt{a^2-x^2}}{\lambda_0 \sin \phi} \quad (84)$$

y así la integral en x queda

$$\int_{-a}^a \sinh \frac{\sqrt{a^2-x^2}}{\lambda_0 \sin \phi} \exp\left[-\frac{(a^2-x^2)^{1/2}}{\lambda_0 \sin \phi}\right] dx = \frac{1}{2} \int_{-a}^a \{1 - \exp\left[-\frac{\sqrt{a^2-x^2}}{2\lambda_0 \sin \phi}\right]\} dx \quad (85)$$

donde finalmente haciendo $x = a \cos \psi$ y $\kappa = 2a/\lambda_0$ obtenemos la expresión

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{12}{\pi^2 k} \int_0^\pi \cos^2(\phi) \sin^2(\phi) \int_0^\pi \{1 - \exp\left[-\frac{\kappa \sin \psi}{2\lambda_0 \sin \phi}\right]\} \sin \psi d\psi d\phi \quad (86)$$

¹⁹ $v_r = v \sin \phi \sin \theta$, $v_\theta = v \sin \phi \cos \theta$

de la cual obtenemos (55) al integrar por partes repetidamente. Una observación importante hecha por Sondheimer es que de forma similar al caso de la película delgada, podemos calcular la expresión para $p \neq 0$ mediante la relación

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)_{\kappa,p} = (1-p)^2 \sum_{n=1}^{\infty} np^{n-1} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)_{\kappa,p=0} \quad (87)$$

D. Probabilidad de Scattering

Para entender apropiadamente la corrección realizada por Mayadas y Shatzkes vale la pena recordar algunos resultados básicos de mecánica cuántica. El sistema que tratamos de analizar se puede pensar como una distribución de Fermi-Dirac sobre las funciones de onda que describen a un electrón sujeto a un Hamiltoniano de la forma $H = H_0 + H'$, donde H_0 corresponde a una región del espacio limitada por un potencial infinito, y

$$H' = H'(x) = S \sum_n \delta(x - x_n) \quad (88)$$

donde $\delta(x - x_n)$ corresponde a un potencial tipo delta de Dirac ubicado en el punto x_n , que sigue una distribución aleatoria normal que podemos expresar en términos de una gaussiana definida mediante(

$$g(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{L_x} \prod_{j=1}^{N-1} \frac{\exp\left[\frac{x_{j+1} - x_j - d}{2s^2}\right]}{(2\pi)^{1/2}s} \quad (89)$$

Donde d es la media y s la desviación estándar.

La idea es que es suponiendo que la perturbación al Hamiltoniano es pequeña, podemos entonces tratar la perturbación como un efecto que induce transiciones entre los estados propios del hamiltoniano original (en vez de 'redefinir' los estados propios de acuerdo a la solución a la ec. de Schroedinger para el nuevo H). De acuerdo a la regla dorada de Fermi para la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, la probabilidad de transición entre 2 estados propios es, a primer orden, proporcional al cuadrado del elemento de matriz para la perturbación y a la densidad de estados $\rho[E_{k,k'}]$ en el intervalo entre las energías:

$$P(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_k | H' | \Psi_{k'} \rangle|^2 \rho[E_{k,k'}] \quad (90)$$

Si la perturbación es independiente del tiempo, la transición solo puede ser entre estados de igual energía. Ver capítulo 3 de [23] para una breve discusión de los detalles.

Entonces para calcular la probabilidad de transición,

$$\langle \Psi_k | H' | \Psi_{k'} \rangle = \frac{S}{V} \sum_n \int \delta(x - x_n) \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] \exp[-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} = \frac{S}{L_x} \sum_n \exp[i(k_x - k'_x)x_n] \delta_{k_t, k'_t} \quad (91)$$

donde para el último paso aprovechamos la ortogonalidad de la funciones propias en el dominio de la integral, y definimos \mathbf{k}_t como la componente normal a los planos que representa a las interfaces del vector de onda. Tomando el cuadrado de la expresión previa obtenemos

$$|\langle \Psi_k | H' | \Psi_{k'} \rangle|^2 = \frac{S^2}{L_x^2} \delta_{k_t, k'_t} \sum_{n, n'} \exp[i(k_x - k'_x)(x_n - x_{n'})] \quad (92)$$

donde $(x_n - x_{n'})$ corresponde a la distancia entre dos de las interfaces cualquiera. Mayadas y Shatzkes luego toman el promedio de esta expresión sobre la distribución de posiciones $g(x_1, \dots, x_n)$, donde uno esperaría una probabilidad convergente a medida que crece el numero de interfaces de grano.

Sin saber realmente como obtuvieron tal resultado (el problema es complejo, ver por ejemplo [53]), llegan a que en el límite de \mathbf{k} continuo se obtiene que

$$P(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = F(|k_x|) \delta(k_t, k'_t) \delta(k_x, k'_x) \quad (93)$$

$$F(|k_x|) = \frac{mS^2}{\hbar^3 d |k_x|} \frac{1 - \exp[-4k_x^2 s^2]}{1 + \exp[-4k_x^2 s^2] - 2 \cos(2k_x d) \exp[k_x^2 s^2]} \quad (94)$$

Donde una rápida inspección nos muestra que si $s = 0$ (planos separados de forma uniforme) entonces $F(|k_x|) = 0 \implies P(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = 0$, de forma coherente con el teorema de Bloch. Resulta ilustrativo compara el efecto neto con el de la probabilidad de reflexión en un único plano. Si resolvemos la ecuación de Schroedinger para un electrón libre en 1-D en presencia de un potencial $S\delta(x)$ obtenemos que

$$\Psi(x) = \begin{cases} A_r \exp[ikx] + A_l \exp[-ikx] & \text{para } x > 0 \\ B_r \exp[ikx] + B_l \exp[-ikx] & \text{para } x < 0 \end{cases} \quad (95)$$

donde con las condiciones de borde apropiadas para $\Psi(x=0)$ y $\partial_x \Psi(x)_{x=0}$ se obtiene si fijamos $E > 0$, $A_r = 1$, $B_l = 0$ (ie evento de scattering para un electrón propagándose de derecha a izquierda) que los coeficientes de transmisión y reflexión $t = B_r/A_r$ y $r = A_l/A_r$ están dados por

$$\begin{aligned} t &= \frac{1}{1 - \frac{mS}{i\hbar^2 k}} \\ r &= \frac{1}{\frac{i\hbar^2 k}{mS} - 1} \\ \frac{r}{1 - r} &= \frac{mS}{i\hbar^2 k} \end{aligned} \quad (96)$$

de forma que si definimos $\alpha = \frac{m}{\hbar^3 d} \frac{S^2}{k_f} 2\tau = \frac{\lambda_0}{d} \frac{R}{1-R}^{20}$ podemos expresar $F(|k_x|)$ como

$$F(|k_x|) = \frac{\alpha}{2\tau} \frac{k_f}{|k_x|} \frac{1 - \exp[-4k_x^2 s^2]}{1 + \exp[-4k_x^2 s^2] - 2 \cos(2k_x d) \exp[k_x^2 s^2]} \quad (97)$$

de forma que la si efectuamos la integración de parte del término de scattering en la BTE 57 obtenemos que:

$$\int P(\mathbf{k}, \mathbf{k}') [\Phi(\mathbf{k}) - \Phi(\mathbf{k}')] d\mathbf{k} = 2F(|k'_x|) \Phi(\mathbf{k}') \quad (98)$$

donde podemos reexpresar la mencionada ecuación de transporte como

$$eEv_x \frac{\partial f_0}{\partial E} = \Phi[\mathbf{k}] \left(\frac{1}{\tau} + 2F(|k_x|) \right) \quad (99)$$

definiendo así el nuevo tiempo de relajación τ^*

²⁰ $R = r^2$ y $T = (1 - R) = (1 - r^2)$ son las cantidades físicamente relevantes al corresponder a los coeficientes que definen la corriente de probabilidad

Referencias

- [1] CP Romero, JI Avila, RA Trabol, Huan Wang, André Vantomme, MJ Van Bael, Peter Lievens, and AL Cabrera. Pd as a promoter to reduce co cluster films at room temperature. *international journal of hydrogen energy*, 35(6):2262–2267, 2010.
- [2] Andrei Y Khodakov, Wei Chu, and Pascal Fongarland. Advances in the development of novel cobalt fischer-tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. *Chemical reviews*, 107(5):1692–1744, 2007.
- [3] P Mélinon, G Fuchs, B Cabaud, A Hoareau, P Jensen, Vincent Paillard, and M Treilleux. Low-energy cluster beam deposition: do you need it? *Journal de Physique I*, 3(7):1585–1603, 1993.
- [4] A Sanchez, S Abbet, U Heiz, W-D Schneider, H Häkkinen, RN Barnett, and Uzi Landman. When gold is not noble: nanoscale gold catalysts. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(48):9573–9578, 1999.
- [5] U Heiz, F Vanolli, L Trento, and W-D Schneider. Chemical reactivity of size-selected supported clusters: An experimental setup. *Review of Scientific Instruments*, 68(5):1986–1994, 1997.
- [6] MA Pick, JW Davenport, Myron Strongin, and GJ Dienes. Enhancement of hydrogen uptake rates for nb and ta by thin surface overlayers. *Physical Review Letters*, 43(4):286, 1979.
- [7] Daniel W Koon, Fei Wang, Dirch Hjorth Petersen, and Ole Hansen. Sensitivity of resistive and hall measurements to local inhomogeneities. *Journal of Applied Physics*, 114(16):163710, 2013.
- [8] G Pfeiffer and H Wipf. The trapping of hydrogen in niobium by nitrogen interstitials. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 6(2):167, 1976.
- [9] H Wipf. Diffusion of hydrogen in metals. In *Hydrogen in metals III*, pages 51–91. Springer, 1997.
- [10] Alejandro Leopoldo Cabrera and R Aguayo-Soto. Hydrogen absorption in palladium films sensed by changes in their resistivity. *Catalysis letters*, 45(1-2):79–83, 1997.
- [11] Alejandro Leopoldo Cabrera, JI Avila, and David Lederman. Hydrogen absorption by metallic thin films detected by optical transmittance measurements. *international journal of hydrogen energy*, 35(19):10613–10619, 2010.
- [12] Shibesh Dutta, Kiroubanand Sankaran, Kristof Moors, Geoffrey Pourtois, Sven Van Elshocht, Jürgen Bömmels, Wilfried Vandervorst, Zsolt Tőkei, and Christoph Adelman. Thickness dependence of the resistivity of platinum-group metal thin films. *Journal of Applied Physics*, 122(2):025107, 2017.
- [13] Daniel Gall. Electron mean free path in elemental metals. *Journal of Applied Physics*, 119(8):085101, 2016.
- [14] J Tuaillon, V Dupuis, P Mélinon, B Prevel, M Treilleux, A Perez, M Pellarin, JL Vialle, and M Broyer. Cobalt and nickel cluster-assembled thin films obtained by low-energy cluster beam deposition. *Philosophical Magazine A*, 76(3):493–507, 1997.
- [15] VB Sandomirskii. Quantum size effect in a semimetal film. *Sov. Phys. JETP*, 25(1):101, 1967.
- [16] Nandini Trivedi and NW Ashcroft. Quantum size effects in transport properties of metallic films. *Physical Review B*, 38(17):12298, 1988.
- [17] Herbert Gleiter. Nanostructured materials: state of the art and perspectives. *Nanostructured materials*, 6(1-4):3–14, 1995.

- [18] A Perez, P Melinon, V Dupuis, P Jensen, B Prevel, J Tuaillon, L Bardotti, C Martet, M Treilleux, M Broyer, et al. Cluster assembled materials: a novel class of nanostructured solids with original structures and properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 30(5):709, 1997.
- [19] Wim Bouwen, Peter Thoen, Frederik Vanhoutte, Steven Bouckaert, Florin Despa, Horst Weidele, Roger E Silverans, and Peter Lievens. Production of bimetallic clusters by a dual-target dual-laser vaporization source. *Review of Scientific Instruments*, 71(1):54–58, 2000.
- [20] C Hendrich, L Favre, DN Ievlev, AN Dobrynin, W Bras, U Hörmann, E Piscopiello, G Van Tendeloo, Peter Lievens, and Kristiaan Temst. Measurement of the size of embedded metal clusters by mass spectrometry, transmission electron microscopy, and small-angle x-ray scattering. *Applied Physics A*, 86(4):533–538, 2007.
- [21] Patrice Melinon, Pablo Jensen, Jian Xiong Hu, Alain Hoareau, Bernard Cabaud, Michel Treilleux, and Dominique Guillot. Comparison of molecular and cluster deposition: Evidence of different percolation processes. *Physical Review B*, 44(22):12562, 1991.
- [22] David Samuel Herman and TN Rhodin. Electrical conduction between metallic microparticles. *Journal of Applied Physics*, 37(4):1594–1602, 1966.
- [23] John M Ziman. *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids*. Oxford university press, 2001.
- [24] Leon Brillouin. Wave propagation in periodic structures: electric filters and crystal lattices. 1953.
- [25] AN Gerritsen and JO Linde. The electrical resistances of alloys of a noble metal and a transition metal. *Physica*, 18(11):877–890, 1952.
- [26] E Muñoz. Thermal and thermoelectric transport in graphene. *Graphene Science Handbook: Electrical and Optical Properties; CRC Press, Taylor and Francis Group: Abingdon, UK*, 2016.
- [27] ACB Lovell. The electrical conductivity of thin metallic films i—rubidium on pyrex glass surfaces. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 157(891):311–330, 1936.
- [28] ER Andrew. The size-variation of resistivity for mercury and tin. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 62(2):77, 1949.
- [29] RB Dingle. The electrical conductivity of thin wires. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 201(1067):545–560, 1950.
- [30] E Hi Sondheimer. The mean free path of electrons in metals. *Advances in physics*, 50(6):499–537, 2001.
- [31] D Schumacher. New evidence for the validity of the fuchs-sondheimer theory. *Thin Solid Films*, 152(3):499–510, 1987.
- [32] JR Sambles. The resistivity of thin metal films—some critical remarks. *Thin Solid Films*, 106(4):321–331, 1983.
- [33] Peter Wißmann. The electrical resistivity of pure and gas covered metal films. In *Surface physics*, pages 1–96. Springer, 1975.
- [34] MSP Lucas. Electrical conductivity of thin metallic films with unlike surfaces. *Journal of Applied Physics*, 36(5):1632–1635, 1965.

- [35] Yoshikatsu Namba. Resistivity and temperature coefficient of thin metal films with rough surface. *Japanese Journal of Applied Physics*, 9(11):1326, 1970.
- [36] AF Mayadas. Intrinsic resistivity and electron mean free path in aluminum films. *Journal of Applied Physics*, 39(9):4241–4245, 1968.
- [37] AF Mayadas and M Shatzkes. Electrical-resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces. *Physical review B*, 1(4):1382, 1970.
- [38] Claudio Arenas, Ricardo Henriquez, Luis Moraga, Enrique Muñoz, and Raul C Munoz. The effect of electron scattering from disordered grain boundaries on the resistivity of metallic nanostructures. *Applied Surface Science*, 329:184–196, 2015.
- [39] Ryogo Kubo. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *Journal of the Physical Society of Japan*, 12(6):570–586, 1957.
- [40] Dooho Choi, Xuan Liu, Patrick K Schelling, Kevin R Coffey, and Katayun Barmak. Failure of semiclassical models to describe resistivity of nanometric, polycrystalline tungsten films. *Journal of Applied Physics*, 115(10):104308, 2014.
- [41] M Mirigiliano, S Radice, Andrea Falqui, Alberto Casu, F Cavaliere, and P Milani. Anomalous electrical conduction and negative temperature coefficient of resistance in nanostructured gold resistive switching films. *Scientific Reports*, 10(1):1–10, 2020.
- [42] M Mirigiliano, F Borghi, A Podestà, A Antidormi, L Colombo, and P Milani. Non-ohmic behavior and resistive switching of au cluster-assembled films beyond the percolation threshold. *Nanoscale Advances*, 1(8):3119–3130, 2019.
- [43] E Barborini, G Corbelli, G Bertolini, P Repetto, M Leccardi, S Vinati, and P Milani. The influence of nanoscale morphology on the resistivity of cluster-assembled nanostructured metallic thin films. *New Journal of Physics*, 12(7):073001, 2010.
- [44] Jeffery D Bielefeld and Ronald P Andres. the microstructure and electrical resistivity of cluster-based thin films. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 317, 1993.
- [45] Daniel Gall. The search for the most conductive metal for narrow interconnect lines. *Journal of Applied Physics*, 127(5):050901, 2020.
- [46] Daniel Gall. Metals for low-resistivity interconnects. In *2018 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC)*, pages 157–159. IEEE, 2018.
- [47] SK Bose, S Shirai, JB Mallinson, and SA Brown. Synaptic dynamics in complex self-assembled nanoparticle networks. *Faraday discussions*, 213:471–485, 2019.
- [48] A-L Barabási and Harry Eugene Stanley. *Fractal concepts in surface growth*. Cambridge university press, 1995.
- [49] Leopoldo B Valdes. Resistivity measurements on germanium for transistors. *Proceedings of the IRE*, 42(2):420–427, 1954.
- [50] Ilio Miccoli, Frederik Edler, Herbert Pfnür, and Christoph Tegenkamp. The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(22):223201, 2015.

- [51] CAM Dos Santos, A De Campos, MS Da Luz, BD White, JJ Neumeier, BS De Lima, and CY Shigue. Procedure for measuring electrical resistivity of anisotropic materials: A revision of the montgomery method. *Journal of Applied Physics*, 110(8):083703, 2011.
- [52] RG Chambers. The conductivity of thin wires in a magnetic field. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 202(1070):378–394, 1950.
- [53] Agnès Maurel, PA Martin, and Vincent Pagneux. Effective propagation in a one-dimensional perturbed periodic structure: comparison of several approaches. *Waves in Random and Complex Media*, 20(4):634–655, 2010.