

¿COMO CONDUCE LA ELECTRICIDAD LOS METALES ULTRA DELGADOS?

Luis Moraga, PhD en Física

Ricardo Henriquez, PhD en Física

ABSTRACT

La posibilidad de controlar las variables que determinan la resistencia eléctrica en los conductores metálicos muy delgados tiene actualmente una vasta importancia tecnológica. A menudo estos conductores son películas o alambres que carecen de una estructura continua y están formados en cambio por una acumulación de granos débilmente acoplados. Así, el transporte de electrones es un proceso discontinuo, dominado por las limitaciones del efecto túnel, el que a su vez está determinado por las fluctuaciones de carga. Además, este transporte por túnel no consiste en una sucesión de eventos individuales, sino que en una danza coherente —denominada cotúnel— en que participan concertadamente varios electrones. Por otra parte, especialmente en las etapas iniciales de su fabricación, los granos están tan

separados que no existe una ruta directa para el transporte de carga de un extremo al otro del conductor. Por el contrario, el proceso es semejante a la percolación de un líquido a través de un material poroso. A pesar de que todos estos procesos resultan de la interacción dinámica de muchas partículas —y su comprensión está, por lo tanto, situada en la frontera del tratamiento teórico de la ciencia actual— es posible obtener resultados importantes a partir de consideraciones elementales. Estas se refieren especialmente a la dependencia de la conductividad eléctrica como función de la temperatura, cuya investigación es una de las herramientas de mayor interés experimental. En este trabajo revisaremos algunos de estos resultados teóricos con la intención de proponer las bases para la interpretación de las investigaciones experimentales actualmente en progreso.

INTRODUCCIÓN

A fines del siglo pasado nació un nuevo campo de estudio, usualmente conocido como nanociencia, cuyo explosivo crecimiento continúa hasta hoy. Este campo se extiende a través de la química, la física y la ingeniería y comprende desde problemas fundamentales hasta aplicaciones tecnológicas (en cuyo caso la ciencia se denomina usualmente nanotecnología). El propósito de esta nueva ciencia consiste en entender, construir y controlar objetos cuyo tamaño se extiende a unos pocos nanómetros y, por lo tanto, están compuestos de unos pocos átomos.

Los materiales de la nanociencia son, por tanto, intermediarios entre los átomos y moléculas y la materia de tamaño macroscópico. Para comprender sus propiedades, que son a menudo imprevisibles desafíos a la intuición, es necesario utilizar las herramientas de la mecánica cuántica de muchas partículas —lo que usualmente sitúa estos problemas en las fronteras de la investigación teórica actual. Además, tanto la fabricación, la manipulación como la investigación experimental de estos nanomateriales implica problemas prácticos que son altamente no triviales. Como, por otra parte, las propiedades de estos nanomateriales dependen, de una manera substancial de sus dimensiones o de la temperatura, se abren así oportunidades novedosas de estudio o de control.

Gran parte de los avances contemporáneos en informática han resultado de una miniaturización continuada de los componentes electrónicos, con un progreso que ha alcanzado una velocidad prodigiosa. Como cada generación de componentes ha disminuido progresivamente en tamaño, se tiene que tanto los dispositivos como las interconexiones están ya constituidos por pocos átomos. Por lo tanto, el problema del transporte de carga en estas nanoestructuras tiene una relevancia importante. Dependiendo de su estructura detallada, estos materiales pueden exhibir un amplio espectro de diferentes procesos, que van desde conductividad por saltos hasta aquellos característicos de los líquidos de Fermi confinados. Los detalles de muchos de estos procesos son todavía misterios cuya solución constituye hoy una interesante área de investigación. Además, sin duda, existen allí ocultos nuevos y, quizás, sorprendentes fenómenos en espera de sus descubridores.

Los efectos del bloqueo Coulombiano

Las películas metálicas muy delgadas o los alambres muy finos no tienen un espesor uniforme, sino que están formados por islotes alargados, distribuidos de manera ramificada y de forma irregular. En las etapas iniciales de formación del material, los islotes no se tocan entre sí, si no que están separadas por brechas de largo L igual a pocos nanómetros. Los electrones pueden atravesar estas barreras —con una probabilidad que decrece muy rápidamente con L — mediante un proceso puramente cuántico, llamado efecto túnel. Para poder hacer esto, existe un obstáculo adicional —llamado bloqueo Coulombiano que cada electrón debe remontar. Cuando un electrón abandona un grano metálico deja tras de sí una carga positiva y agrega una negativa al grano al cual llega. Para esto requiere adquirir una energía de bloqueo Coulombiano (o de carga) E_c . Finalmente,

como los electrones son partículas de Fermi y dos de ellos no puede ocupar un mismo estado, la probabilidad de transición entre el grano de la izquierda i y el de la derecha d depende de la probabilidad combinada de que el estado inicial de energía E esté ocupado —lo que ocurre con probabilidad $f(E)$ — y el final esté desocupado —lo que ocurre con probabilidad $1 - f(\xi - E_c + eV)$; en donde f es la distribución de Fermi-Dirac

$$1 - f(\mathcal{E} - E_c + eV)$$

en donde f es la distribución de Fermi-Dirac

$$f(\mathcal{E}) = \frac{1}{1 + e^{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)/k_B T}}$$

T es la temperatura, ξ_F es la energía de Fermi en el metal y V es el voltaje aplicado al material. Al restar la corriente producida por los electrones que saltan en sentido opuesto, tenemos que la corriente neta I está dada por

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{i,d} |T_{i,d}|^2 \{f(E_i - eV) [1 - f(E_d - E_c)] - f(E_d) [1 - f(E_i - eV - E_c)]\},$$

en donde e es la carga del electrón y la suma es sobre todos los niveles de energía E_i e E_d de las nanopartículas de la izquierda y derecha, respectivamente. La cantidad $T_{i,d}$ es la matriz de la transición —que, por describir un proceso elástico, es nula si $E_i \neq E_d$.

Las consideraciones que siguen están basadas en las referencias [1] a [5]. Debido a que en una partícula de tamaño nanoscópico los niveles de energía están muy próximos y que, por otra parte, tanto eV como la energía del bloqueo Coulombiano E_c son mucho menores que la energía de Fermi E_F , la suma de la ecuación de I mostrada anteriormente se puede aproximar por una integral

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} |T(\mathcal{E}_F)|^2 \rho^2(\mathcal{E}_F) \int_{-\infty}^{\infty} \{f(\mathcal{E} - eV) [1 - f(\mathcal{E} - E_c)] - f(\mathcal{E}) [1 - f(\mathcal{E} - eV - E_c)]\} d\mathcal{E},$$

en donde $\rho(E_F)$ es la densidad de estados en el nivel de Fermi. La integral puede ser extendida desde menos a más infinito porque (para temperaturas razonables) las funciones $f(E)$ son diferentes de cero o uno sólo en un intervalo estrecho de la variable E .

La integral sobre E debe ser realizada con cuidado, porque es singular. En efecto,

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathcal{E}) [1 - f(\mathcal{E} - eV - E_c)] d\mathcal{E} \\ &= \frac{1}{e^{(eV+E_c)/k_B T}} \int_{-\infty}^{\infty} [f(\mathcal{E} - eV - E_c) - f(\mathcal{E})] d\mathcal{E} \\ &= \frac{1}{e^{(eV+E_c)/k_B T}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E} \left\{ \left[-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E} - eV - E_c) \right] - \left[-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}) \right] \right\} d\mathcal{E} \\ &= \frac{eV - E_c}{e^{(eV+E_c)/k_B T}}, \end{aligned}$$

en donde se ha integrado por partes y utilizado el hecho que $[-\partial f(\mathcal{E})/\partial \mathcal{E}] \simeq \delta(\mathcal{E} - E_c)$.

De este modo, la corriente eléctrica I es

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} |T(\mathcal{E}_F)|^2 \rho^2(\mathcal{E}_F) \left[\frac{E_c + eV}{1 - e^{(E_c+eV)/k_B T}} - \frac{E_c - eV}{1 - e^{(E_c-eV)/k_B T}} \right]$$

Si $eV \ll E_c$, la corriente obedece a la ley de Ohm.

$$I = \frac{4\pi e^2}{\hbar} |T(\mathcal{E}_F)|^2 \rho^2(\mathcal{E}_F) \left[\frac{1 - (1 - e^{E_c/k_B T})e^{E_c/k_B T}}{(1 - e^{E_c/k_B T})^2} \right] V$$

La forma de la conductividad adimensional $g(E_c/k_B T)$

$$g(x) = \frac{1 - (1 - e^x)e^x}{(1 - e^x)^2}$$

está ilustrada en la figura 1. Notamos que, a bajas temperaturas $k_B T \ll E_c$, $g(E_c/k_B T) \approx \exp(-E_c/k_B T)$ mientras que, a temperaturas altas $g(E_c/k_B T) \approx \exp(-E_c/3k_B T)$.

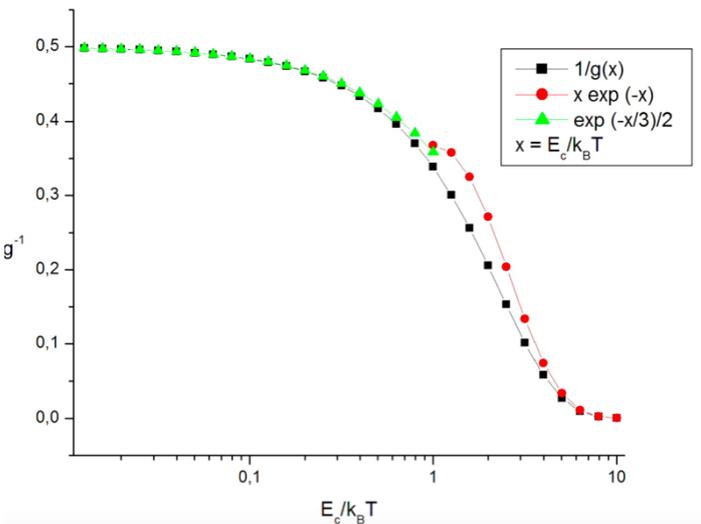


FIGURA 1

La conductividad adimensional g como función de la temperatura (ecuación (6)). Tanto a temperaturas altas ($g \simeq \exp(-E_c/3k_B T)$) como a bajas ($g \simeq \exp(-E_c/k_B T)$) el proceso se parece a uno gobernado por una energía de activación.

La Percolación

La conductancia total G de una red de conductores desordenados es

$$G = G_0 e^{-\xi_c},$$

donde ξ_c es el valor de ξ en el umbral de percolación, es decir, el punto en que aparecen los primeros caminos conductores —quizás largos y complejos— que conectan un extremo de la muestra con el otro. El punto no es desentrañar la forma del prefactor independiente de la temperatura G_0 , si no que averiguar cómo depende ξ_c de la temperatura. La manera de hacer esto está descrita en las referencias [2, 4]. Si f_c es la fracción de conductores presentes en el umbral de percolación y $P(\xi)$ la densidad de probabilidad de encontrar dos nanopartículas vecinas con conductancia $G_0 e^{-\xi}$, entonces ξ_c está dado por

$$f_c = \int_0^{\xi_c} P(\xi) d\xi$$

Suponiendo que L y E_c son variables no correlacionadas

$$P(\xi) = (1 - f_v) \int P_\lambda(\lambda) P_\mathcal{E}(\mathcal{E}) \delta[\xi - \lambda - \ln g(\mathcal{E})] d\lambda d\mathcal{E},$$

en donde f_v es la fracción de sitios vacíos y $P_\lambda(\lambda)$ y $P_\mathcal{E}(\mathcal{E})$ son, respectivamente, las densidades de probabilidad de que exista un par de nanopartículas vecinas separadas por una brecha de longitud L y energía de Coulomb E_c . En esta ecuación g es la función definida en (6); con

$$\lambda = L \exp \sqrt{\frac{8mU_0}{\hbar^2}}; \quad \mathcal{E} = E_c/k_B T;$$

m es la masa efectiva de los portadores y U_0 la intensidad de la barrera de potencial que separa las nanopartículas. La fórmula final es

$$f = \frac{f_c}{1 - f_v} \int_0^\infty d\mathcal{E} P_\mathcal{E}(\mathcal{E}) \int_0^{\xi_c} d\xi P_\lambda[\xi - \ln g(\mathcal{E})].$$

Como la forma exacta de estas probabilidades es desconocida, Müller et al. [2, 4] suponen que son distribuciones uniformes; es decir

$$P_\lambda(\lambda) = \begin{cases} (\Delta\lambda)^{-1} & \text{si } \bar{\lambda} - \frac{1}{2}\Delta\lambda \leq \lambda \leq \bar{\lambda} + \frac{1}{2}\Delta\lambda \\ 0 & \text{en caso contrario,} \end{cases}$$

$$P_\mathcal{E}(\mathcal{E}) = \begin{cases} (\Delta E)^{-1} & \text{si } \bar{E} - \frac{1}{2}\Delta E \leq \mathcal{E} \leq \bar{E} + \frac{1}{2}\Delta E \\ 0 & \text{en caso contrario.} \end{cases}$$

La dependencia de ξ_c con la temperatura está ilustrada en las figuras 2 a 5. De acuerdo con la tabla 1 de la referencia [4], hemos supuesto que, uniformemente, $\lambda^- = 2$. Como $0 \leq f \leq 1$, se ha computado en cada caso curvas para los valores $f = 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8 . La figura 2 ilustra el caso en que las sean grandes tanto la dispersión típica ΔL de la longitud de las brechas L como ΔE_c , la dispersión típica de las energías de bloqueo Coulombiano E_c . La figura 3 muestra el caso opuesto, en que estas dispersiones típicas son pequeñas en comparación con los valores medios de L y E_c . Finalmente, la figura 4 ilustra el caso en que ΔL es pequeño, pero ΔE_c es grande mientras que la 5 muestra el caso opuesto en que ΔL es grande y ΔE_c es pequeño.

La manera como depende ξ_c (y, por lo tanto, la conductancia y la corriente) de la temperatura puede ser extraída de estas figuras. Notamos que ξ_c es proporcional a $(E_c/k_B T)^\alpha$; en donde el exponente α toma distintos valores a temperaturas bajas y altas, ejecutando una transición suave a una temperatura intermedia. A altas temperaturas, el exponente es semejante a uno y, en todo caso, sus valores son sólo débilmente dependientes de la temperatura y del tamaño del parámetro f .

EL EFECTO TÚNEL COHERENTE

Los procesos de conducción basados en pasos a lo largo de sucesivos granos utilizando el efecto túnel no son muy efectivos, porque la probabilidad de atravesar cada barrera disminuye rápidamente con la distancia entre grano y grano. En contraste, el efecto túnel coherente (o cotúnel) —descubierto por primera vez por Averin y Nazarov— es mucho más eficaz porque en él se mueven de una manera cooperativa varias cargas electrónicas sólo entre granos vecinos. [6] Por ejemplo, para transportar un electrón entre el grano número cero y el grano

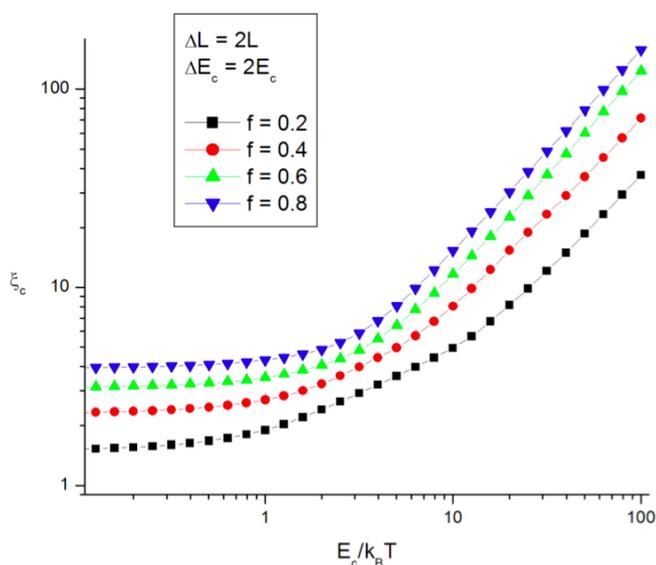


FIGURA 2

Valores de ξ_c en el umbral de percolación como función de la temperatura para diferentes valores de $f = f_c / (1 - f_c)$ (ecuación (11)) en el caso en que las dispersiones típicas tanto de L como de E_c son grandes. A temperaturas altas $\xi_c \simeq E_c/k_B T$, pero a temperaturas bajas $\xi_c \simeq (E_c/k_B T)^\alpha$, en que el exponente α depende sólo débilmente de f . La transición entre una y otra conducta es suave.

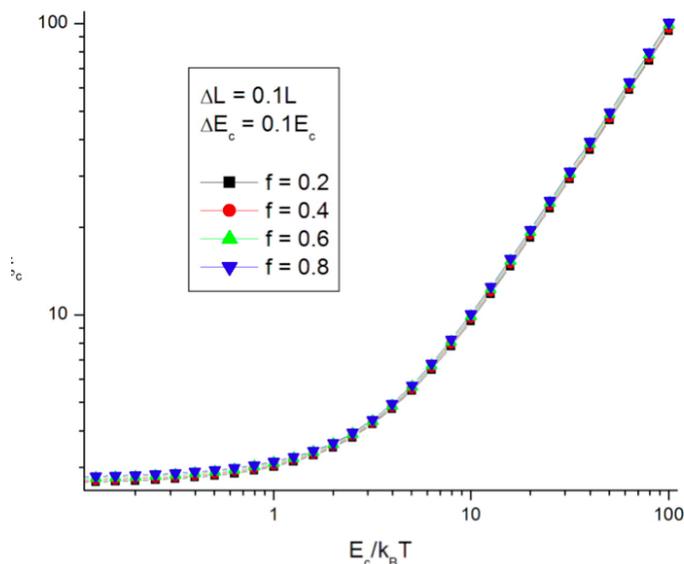


FIGURA 3

Valores de ξ_c en el umbral de percolación como función de la temperatura (ecuación (11)) en el caso en que la dispersión típica tanto de L como de E_c son pequeñas. Aquí ξ_c casi no depende de $f = f_c / (1 - f_c)$. A temperaturas altas $\xi_c \simeq E_c/k_B T$, pero a temperaturas bajas $\xi_c \simeq (E_c/k_B T)^\alpha$. La transición entre una y otra conducta es suave.

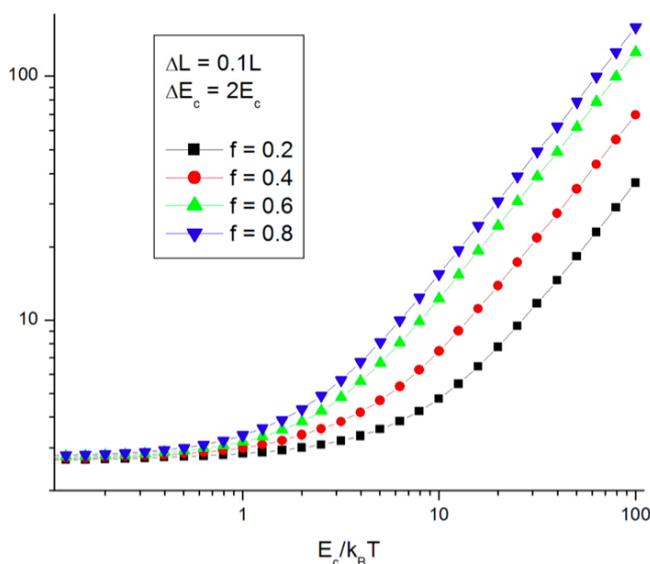


FIGURA 4

Valores de ξ_c en el umbral de percolación como función de la temperatura (ecuación (11)) en el caso en que la dispersión típica de L es pequeña, mientras que la de E_c es grande. Aquí el grado en que ξ_c depende de $f = f_c / (1 - f_c)$ aumenta en la medida que disminuye la temperatura. De nuevo, a temperaturas altas $\xi_c \simeq E_c/k_B T$, pero a temperaturas bajas $\xi_c \simeq (E_c/k_B T)^\alpha$. La transición entre una y otra dependencia es suave.

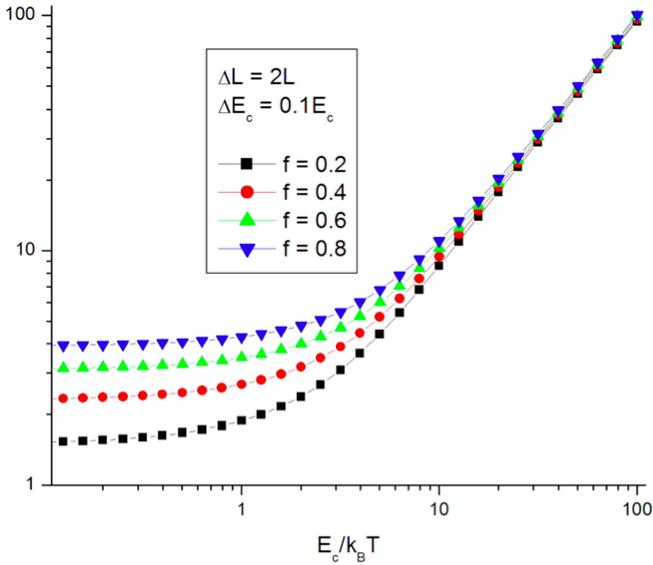


FIGURA 5

Valores de ξ_c en el umbral de percolación como función de la temperatura (ecuación (11)) en el caso opuesto en que la dispersión típica de L es grande, mientras que la de E_c es pequeña. Aquí el grado en que ξ_c depende de $f = f/(1-f)$ disminuye cuando disminuye la temperatura. De nuevo, a temperaturas altas $\xi_c \simeq E_c/k_B T$, pero a temperaturas bajas $\xi_c \simeq (E_c/k_B T)^a$. La transición entre una y otra dependencia es suave.

número cinco mediante efectos túnel sucesivos habría que considerar el paso del grano cero al primer grano, de allí al segundo; etc. En cambio, en el cotúnel, se transporta al mismo tiempo, por túnel, un electrón desde el grano cero al primero, un otro electrón desde el primero al segundo, etc. —todo ello gobernado por una sola función de onda de cinco partículas. El efecto neto es el mismo; pero las probabilidades son bien diferentes.

Como este es un proceso eminentemente cuántico, sólo puede ocurrir para partículas que se encuentran en regiones espaciales de tamaño menor que la longitud de coherencia ξ_{in} —una cantidad que disminuye a medida que aumenta la temperatura.

En el caso del cotúnel, la probabilidad P_{in} que un electrón sea transportando desde un grano i_0 con energía E_0 hasta el grano i_{N+1} con energía E_{N+1} es [7, 8]

$$P_{in} = \frac{w}{4\pi k_B T} \frac{\bar{g}^{N+1}}{\pi^{N+1}} \left[\frac{4\pi k_B T}{\bar{E}} \right]^{2N} \frac{|\Gamma[N(1+ix)]|^2}{\Gamma(2N)} e^{-\Delta/2k_B T},$$

en donde

$$w = f(\mathcal{E}_0)[1 - f(\mathcal{E}_{N+1})],$$

\bar{g} y \bar{E} son las conductancias y energías de excitación partícula-laguna promediadas a lo largo del camino recorrido por el cotúnel,

$$\Delta = \mathcal{E}_{N+1} - \mathcal{E}_0$$

es la diferencia de energías entre el estado final y el inicial,

$$x = \frac{\Delta}{2\pi N k_B T},$$

y $\Gamma(x)$ es la función gamma. De acuerdo con el procedimiento de las referencias [7] y [8], es conveniente

escribir esta probabilidad como

$$P_{in} = P_0 e^A,$$

en donde la acción es

$$A = -\frac{2N}{\xi_{in}} + \ln \Gamma[N(1+ix)] + \ln \Gamma[N(1-ix)] - \frac{\Delta}{2k_B T},$$

y ξ_{in} es la longitud de localización

$$\xi_{in}^{-1} = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\bar{E}^2}{16c\pi \bar{g} k_B^2 T^2} \right),$$

que depende débilmente de la temperatura. (c es una constante de orden de magnitud uno.)

Como existen muchos caminos posibles entre el grano inicial y el final, que conducen todos en paralelo, el proceso de conducción está dominado por el camino más corto. El paso siguiente consiste en minimizar el valor de la acción (14) con respecto a variaciones de N , bajo la restricción de mantener constante la cantidad b , definida por

$$\frac{Na\Delta\tilde{\kappa}}{e^2} = b,$$

es decir, $d\Delta/dN = -\Delta/N$. Aquí $\tilde{\kappa}$ denota la constante dieléctrica del medio en el que están inmersos los granos y a es el diámetro típico de un grano. Para simplificar esta minimización conviene utilizar la aproximación asintótica de Stirling

$$\ln \Gamma(x) \sim (x - \frac{1}{2}) \ln x - x + \frac{1}{2} \ln(2\pi).$$

Despreciando algunos términos de orden N^{-1} y un irrelevante $\ln 4$, la condición de minimización de A es

$$\frac{2}{\xi_{in}} = \ln(1+x^2) + \pi x \left(1 + \frac{2}{\pi} \arctan x \right).$$

De acuerdo con las ecuaciones precedentes el valor de la acción A en este mínimo es

$$-A\sqrt{C\xi_{in}k_B T} = \frac{1}{2}\sqrt{\pi\xi_{in}x}\left(1 + \frac{2}{\pi}\arctan x\right),$$

con la constante C dada por

$$C = \frac{a\tilde{\kappa}}{8be^2},$$

y la relación entre ξ_{in} y x está dada por (22). La dependencia de A en x (y, por lo tanto, en temperatura) dada por esta ecuación está ilustrada en la figura 6. Es interesante notar que $-A$ es esencialmente proporcional a $(1/\xi_{in}k_B T)^{1/2}$, con la constante de proporcionalidad variando débilmente, en las cercanías de uno, dentro de un amplio intervalo de temperaturas.

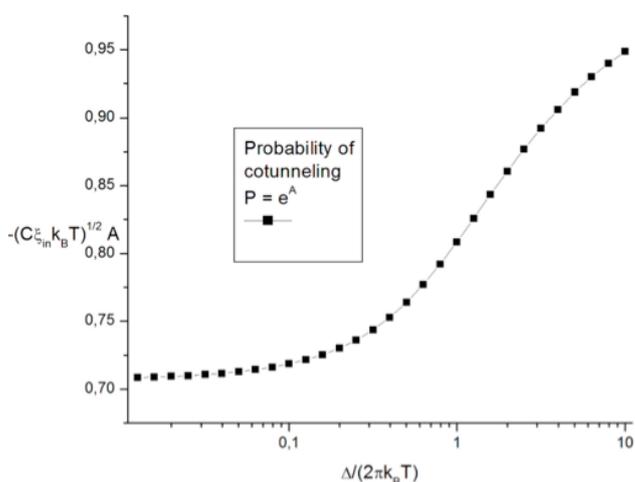


FIGURA 6

La probabilidad de transmisión por cotúnel (y por lo tanto, la conductividad y la corriente) es proporcional a $\exp(A)$. El cálculo de la dependencia de la acción A con la temperatura (de acuerdo con la ecuación (23)) muestra que $-\xi_{in}k_B TA$ es esencialmente independiente de la temperatura; y que, por lo tanto, $P \simeq \exp(-T0/\xi_{in}T)$.

CONCLUSIONES

Cuando se mide la conductividad eléctrica de películas metálicas delgadas o alambres finos, se encuentra tres distintos cartabones de conducta. Para muestras de tamaño mayores que unos cientos de nanómetros las propiedades son esencialmente las del metal en grueso. Si la sección de la muestra es de decenas de nanómetros, se encuentra que la conductividad disminuye porque las dimensiones de la muestra son menores que el libre camino medio de los portadores. Finalmente, cuando el metal tiene unos pocos nanómetros de espesor, la conductividad se reduce en varios órdenes de magnitud y el coeficiente de resistividad con la temperatura es negativo. Es este el tipo de material que nos interesa aquí.

A partir de las investigaciones más tempranas se sabe que las muestras metálicas tan delgadas consisten en una superposición de islotes pequeños y separados unos de otros por brechas de tamaño nanoscópico [9, 10]. El hecho que el coeficiente de resistencia con la temperatura sea negativo sugiere un proceso de activación térmica, con probabilidades de salto proporcionales a $\exp(-T0/T)$. Mediciones precisas han confirmado este tipo de conducta [1]. Sin embargo, investigaciones posteriores mostraron la presencia de otros procesos con probabilidades proporcionales a $\exp(-T1/T)$. Esta variedad de conductas es el resultado de la multiplicidad de procesos de conducción que conviven en este tipo de muestras.

En este trabajo hemos determinado la dependencia en la temperatura de los procesos de bloqueo Coulombiano, la percolación y el cotúnel. (Notamos que la dependencia con la temperatura de este último proceso sólo había sido obtenida en el pasado para el caso de temperaturas altas.) Además, la proporción con que cada uno de estos procesos contribuyen a la conductividad total puede ser estimada experimentalmente. Por ejemplo, a partir de microfotografías de las muestras, se puede determinar la distribución estadística de la separación y el tamaño de los granos (la que, a su vez, determina la distribución de energías E_c).

Al presente hemos medido la conductividad eléctrica, a temperaturas que varían desde 4 a 300 K, de un buen número de películas metálicas ultradelgadas, preparadas bajo condiciones que aseguran una morfología precisa. Las consideraciones del presente trabajo permitirán entender cuáles son los diferentes procesos en juego; y en qué proporción contribuye cada uno.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. A. Neugebauer y M. B. Webb, *J. Appl. Phys.* 33, 74 (1962).
- [2] K.-H. Müller, J. Herrmann, B. Raguse, G. Baxter, y T. Reda, *Phys. Rev. B* 66, 075417 (2002).
- [3] M. M. A. Yajadda, K.-H. Müller, y K. Ostrikov, *Phys. Rev. B* 84, 235431 (2011).
- [4] K.-H. Müller y M. M. A. Yajadda, *J. Appl. Phys.* 111, 123705 (2012).
- [5] M. M. A. Yajadda, *J. Appl. Phys.* 116, 153707 (2014).
- [6] D. V. Averin y Y. V. Nazarov, *Phys. Rev. Lett.* 65, 2446 (1990).
- [7] I. S. Beloborodov, A. V. Lopatin y V. M. Vinokur, *Phys. Rev. B* 72, 125121 (2005).
- [8] I. S. Beloborodov, A. V. Lopatin, V. M. Vinokur, y K. B. Efetov, *Rev. Mod. Phys.* 79, 469 (2007).
- [9] H. J. Levinstein, *J. Appl. Phys.* 20, 306 (1949). [10] R. S. Sennett y G. D. Scott, *J. Opt. Soc. Am.* 40, 203 (1950).